COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

PUBLIÉS

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

TOME DEUX CENT SOIXANTE-QUATRIÈME

SÉRIE C : SCIENCES CHIMIQUES

PREMIÈRE PARTIE : JANVIER-FÉVRIER 1967

PARIS

GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR

1967

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS
ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Propriétés magnéto-optiques de quelques complexes du groupe des métaux-carbonyles.* Note (*) de MM. **Fernand Gallais**, Correspondant de l'Académie, et **Haakon Haraldsen** ([1]).

Les propriétés magnéto-optiques exceptionnelles de quelques composés de la famille des métaux-carbonyles et de leurs dérivés montrent que l'effet Faraday doit pouvoir être utilisé avec profit pour l'étude des liaisons de coordination multiples du type de celles qui existent dans ces molécules.

L'effet Faraday étant très sensible tant à la présence d'une liaison π qu'à celle d'une liaison donneur-accepteur σ dans une molécule [([2]), ([3])] il paraissait assez indiqué d'étudier les propriétés magnéto-optiques des métaux-carbonyles et de leurs dérivés, afin de connaître celles de la double liaison de coordination entre métal et élément non métallique que renferment ces composés.

Nous avons examiné à cet égard deux métaux-carbonyles, $Ni(CO)_4$ et $Fe(CO)_5$, deux composés du nickel avec des molécules phosphorées, $Ni(PCl_3)_4$ et $Ni[P(OCH_3)_3]_4$ et les trois dérivés mixtes $Ni(CO)_n[P(O.CH_3)_3]_{4-n}$.

Les métaux-carbonyles étaient des produits industriels soigneusement purifiés au laboratoire; les dérivés du phosphite de méthyle avaient été préparés par M. Bigorgne et le dérivé de PCl_3 avait été obtenu par la méthode de Irvine et Wilkinson, mise au point par Smith, mais purifié par cristallisation dans PCl_3 (de préférence au pentane) ([4]).

A notre connaissance, les propriétés magnéto-optiques de ces composés n'avaient encore fait l'objet d'aucune investigation, sauf dans le cas du nickel-tétracarbonyle ([5]).

Nos résultats sont groupés dans le tableau I sous forme de rotations spécifiques $[\rho]$ et moléculaires $[\rho]_M$ exprimées en microradians pour la radiation $\lambda = 0{,}5780\ \mu$ au voisinage de 20°C. Pour les composés n°s 1, 2, 3 et 7 les mesures ont été effectuées sur les liquides purs tandis que les composés n°s 4, 5 et 6 ont été examinés en solution dans l'hexane, le benzène et le trichlorure de phosphore respectivement (concentration en grammes par millilitre, colonne 3).

Il est évident, à l'examen des $[\rho]_M$, que tous ces complexes ont une rotation qui est excessivement élevée même pour des composés qui, comme ceux-ci, ont souvent une dispersion de rotation anormale (colonne 5).

Le cas le plus net à cet égard est celui du tétraphosphite (n° 5) dont la rotation excède de 2 205 μrd celle de quatre molécules de $P(OCH_3)_3$ isolées. Dans la mesure où l'on peut admettre, au moins en première approximation, que les autres liaisons subissent peu de modifications au moment où le complexe se forme, cela signifie que la liaison Ni.P (liaison σ due aux électrons du phosphore et liaison π due à ceux du nickel) a une rotation de 551 μrd. Une aussi grande rotation indique que c'est l'effet de la liaison π qui prédomine dans cette liaison multiple, et fait même penser à des électrons π délocalisés ([6]).

TABLEAU I.

	d_4^t.	p (g/ml).	$[\rho]$.	$[\rho]_M$.	$\frac{\rho_{436}}{\rho_{578}}$.
1. $Ni(CO)_4$	1,3178[18]	–	16,21	2 768 (*)	2,4
2. $Ni(CO)_3[P(OCH_3)_3]$	1,3310[20]	–	–	3 092	–
3. $Ni(CO)_2[P(OCH_3)_3]_2$	1,3420[20]	–	–	3 438	2,3
4. $Ni(CO)[P(OCH_3)_3]_3$ (dans l'hexane)...	–	0,1585	$8,38_2$	–	–
	–	0,2004	$8,28_0$	–	–
	–	0,3088	$8,28_6$	–	–
	–	Moyenne	$8,31_6$	3 817	–
5. $Ni[P(OCH_3)_3]_4$ (dans le benzène).......	–	0,0855	$8,36_2$	–	–
	–	0,1381	$8,20_0$	–	–
	–	0,1586	$8,39_2$	–	–
	–	Moyenne	$8,31_8$	4 617	2,0
6. $Ni[(PCl_3)_4]$ (dans PCl_3)...............	–	0,1035	11,48	–	–
	–	0,1235	11,68	–	–
	–	0,1800	11,45	–	–
	–	0,2175	11,50	–	–
	–	Moyenne	11,53	7 010	–
7. $Fe(CO)_5$	1,4612[18]	–	$9,08_3$	1 779	–

(*) 2 767 μrd d'après Verhaege ([5]).

Le cas du composé n° 6 est encore plus remarquable, ($\Delta[\rho]_M = 3\,860$ μrd), mais comme celui-ci est légèrement jaune et commence à absorber avant 0,400 μ, on peut difficilement le comparer au précédent. Par ailleurs, la rotation des carbonyles purs (n°s 1 et 7) dépasse celle des molécules CO qu'ils renferment d'environ 2 450 et 1380 μrd respectivement et s'il est impossible d'envisager une évaluation de la rotation de la liaison métal-carbone en raison de la modification profonde que subit l'oxyde de carbone au moment de la coordination, cette observation n'en est pas moins frappante.

Les composés mixtes (n°s 2, 3, 4) présentent également des rotations très considérables. Dans leur cas on a en outre la preuve que ni la liaison Ni.P ni la liaison Ni.C n'ont une rotation constante; les rotations moléculaires étant toujours plus basses qu'on ne pourrait le prévoir en partant des composés purs (n°s 1 et 5), il est évident que ces deux liaisons doivent évoluer simultanément d'un terme à l'autre de cette série.

L'ensemble de ces résultats paraît donc bien montrer que la liaison de coordination à électrons π, telle qu'elle existe dans les complexes étudiés, a des propriétés magnéto-optiques si exceptionnelles que l'effet Faraday devrait pouvoir aider à la déceler et peut-être même à en analyser la nature.

(*) Séance du 19 décembre 1966.
(1) Recherches effectuées dans le cadre de la R.C.P. n° 47 du C.N.R.S.

(2) F. GALLAIS, D. VOIGT et J. F. LABARRE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 2157.
(3) *Cf.*, par exemple, F. GALLAIS et J. P. LAURENT, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1636 et 259, 1964, p. 1111.
(4) *Inorganic Syntheses*, VI, p. 201, Mac Graw Hill, 1960.
(5) J. VERHAEGE, *Bull. Se. Acad. Roy. Belg.*, 18, 1932, p. 532.
(6) *Cf.*, par exemple, J. F. LABARRE et F. GALLAIS, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1935.

(*Département de Chimie inorganique de la Faculté des Sciences,*
38, *rue des* 36-*Ponts, Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Préparation et étude des propriétés spectrales de l'anthraquinone-sulfonate d'europium.* Note (*) de MM. **Bernard Blanzat** et **Jean Loriers**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le tris-(9.10-anthraquinone-2-sulfonate) d'europium est obtenu par précipitation à partir de solutions aqueuses de chlorure d'europium et du sel de sodium de l'acide organique. L'analyse indique une formule du type $A_3Eu, 3H_2O$. Ce solide, résistant à la chaleur, se décompose sans fondre au-dessus de 520°C. Ses solutions dans la diméthylformamide présentent une forte bande d'absorption entre 2 900 et 3 900 Å. Son spectre d'émission de fluorescence, obtenu par excitation ultraviolette, comprend deux groupes de raies particulièrement intenses centrées vers 5 915 et 6 140 Å, qui correspondent aux transitions électroniques $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ et $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ de l'ion Eu^{3+}. Le rapport des intensités de fluorescence de ces deux groupes de raies, différenciant le composé des chélates étudiés par ailleurs, confirme les résultats obtenus avec d'autres sulfonates aromatiques de l'europium.

Certains chélates de terres rares, ceux de l'europium en particulier, présentent sous irradiation ultraviolette une fluorescence due à des transitions électroniques [(1), (2), (3)], qui peut être exploitée par exemple pour obtenir l'effet « laser » [(4), (5)]. Des recherches entreprises par l'un de nous avec R. Heindl (6) ont montré que des composés aromatiques sulfonés tels que le nitronaphtalène-sulfonate d'europium peuvent être également très fluorescents, bien qu'ils ne puissent être considérés comme de véritables chélates. En poursuivant ces travaux, nous avons obtenu des résultats intéressants avec le tris-(9.10-anthra-quinone-2-sulfonate) d'europium.

Ce composé a été préparé par action, en proportions stœchiométriques, de solutions aqueuses chaudes de chlorure d'europium (pureté 99,9 %) et du sel de sodium de l'acide anthraquinone-sulfonique. Le précipité blanchâtre obtenu peut être facilement filtré, il est ensuite lavé à l'eau et à l'alcool, puis séché sous vide. Sa composition centésimale, déterminée par microdosage (pour C, H et S) et thermogravimétrie (pour Eu), correspond à la formule théorique $(C_{14}H_7O_2SO_3)_3Eu, 3\ H_2O$: calculé % : C 47,23; H 2,55; S 9,01; Eu 5,06; trouvé % : C 47,25; H 2,58; S 8,88; Eu 4,85. Conservé à l'abri de l'humidité, c'est un corps très stable, dont les propriétés sont restées inaltérées plusieurs mois après la préparation. Chauffé à l'air, il ne se décompose, sans fondre, qu'au-dessus de 520°C.

Des études de solubilité ont montré qu'il est très soluble à froid dans la diméthylformamide, insoluble par contre dans les solvants usuels (alcool, éther, benzène (acétone, solvants chlorés).

L'examen, à l'aide d'un spectrophotomètre « Jobin-Yvon, » du spectre d'absorption d'une solution 0,01 M d'anthraquinone-sulfonate d'europium dans la diméthylformamide met en évidence une forte bande d'absorption dans l'ultraviolet, entre 2 900 et 3 900 Å environ (*fig.* 1). Cette bande d'absorption joue certainement un rôle important dans l'émission de

fluorescence, car elle permet un « pompage » efficace de l'énergie excitatrice, qui est ensuite transférée aux niveaux de résonance de l'ion Eu^{+3}, à partir desquels ont lieu les trantitions radiatives [(7), (8)].

Pour l'étude du spectre de fluorescence de ce nouveau composé, nous avons utilisé comme source excitatrice une lampe à mercure avec filtre de Wood, et comme appareil d'analyse un spectrographe Huet. Les longueurs d'onde des raies de fluorescence ont été déterminées par comparaison avec celles d'un spectre de référence (arc au fer ou vapeur de mercure) photographié sur la même plaque.

Le spectre obtenu à température ambiante se compose de quatre groupes de raies dans le domaine du rouge visible (*fig.* 2). Les deux ensembles de

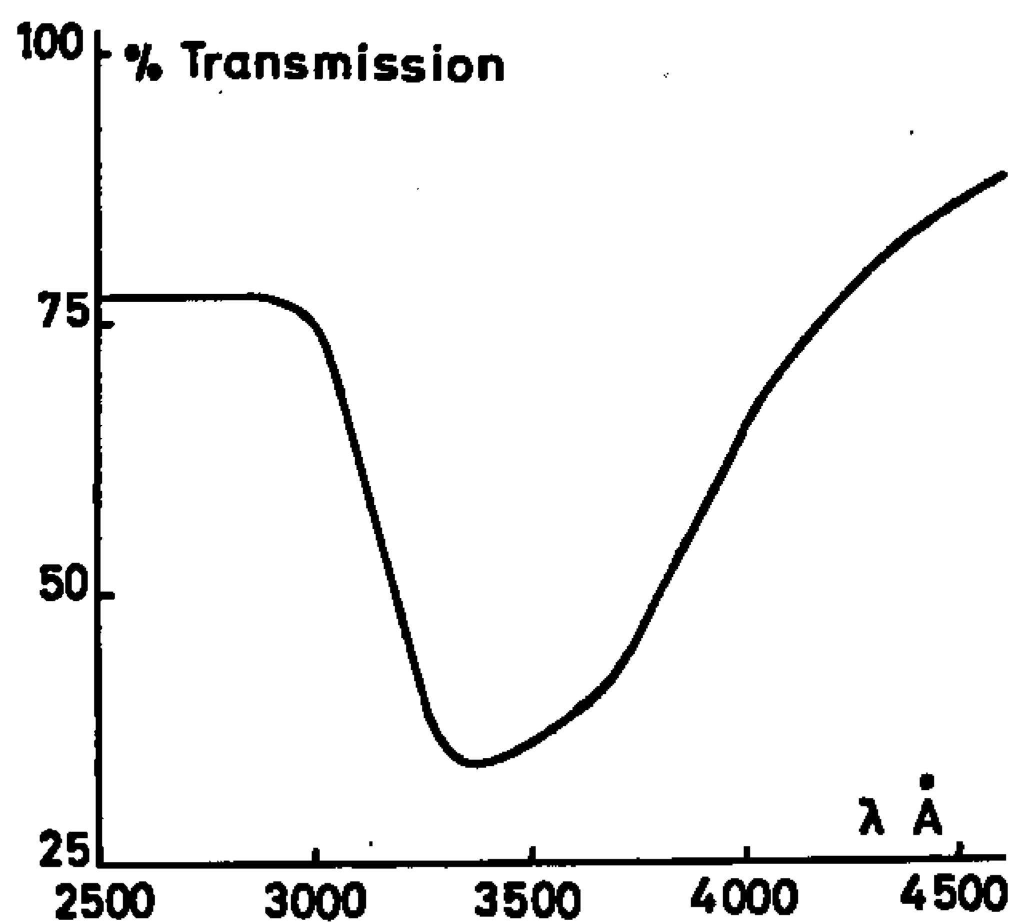


Fig. 1.

raies centrés à 6 140 et 5 915 Å se distinguent des raies extrêmes par leurs intensités considérablement plus élevées. Elles restent seules observables d'ailleurs dans le spectre de l'anthraquinone-sulfonate d'europium en solution dans la diméthylformamide.

Ce spectre de fluorescence est caractéristique de l'europium trivalent, et l'on peut sans difficulté, en considérant les longueurs d'onde ou les énergies des différentes raies observées, identifier les transitions électroniques responsables de l'émission. Le tableau I montre que les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux qui ont été publiés par d'autres auteurs [(9), (10), (11)].

Rappelons que dans le cas de l'ion Eu^{3+}, les radiations sont dues aux transitions de retour vers le multiplet fondamental ^7F_n à partir de deux états excités : $^5D_0$ et $^5D_1$. L'état $^5D_0$ correspond au niveau de résonance principal, il est à l'origine des deux groupes de raies intenses de nos spectres. La contribution du niveau $^5D_1$ est secondaire : nous n'observons pas les raies des transitions de $^5D_1$ vers les trois premiers niveaux terminaux $^7F_0$, $^7F_1$ et $^7F_2$; comme d'autre part, l'émission due à $^5D_1 \rightarrow {}^7F_4$ (si elle existe)

est masquée par celle, beaucoup plus forte, de $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ vers 6140-6 200 Å, le niveau $^5D_1$ n'est en définitive mis en évidence que par la raie située à 5 835 Å, attribuable à la transition $^5D_1 \rightarrow {}^7F_3$, et peut-être par la raie faible à 5 875 Å qui pourrait être une seconde composante de cette transition.

Il nous semble d'ailleurs préférable, étant donné l'importance relative des deux niveaux de résonance, de rattacher la raie 5 875 à l'ensemble provenant de $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. On notera que, dans cette hypothèse, le nombre de composantes des transitions $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ et $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (respectivement 3 et 5) est égal au maximum théorique, ce qui indique une levée de dégénérescence complète sous l'effet du champ des ligandes autour de l'ion Eu.

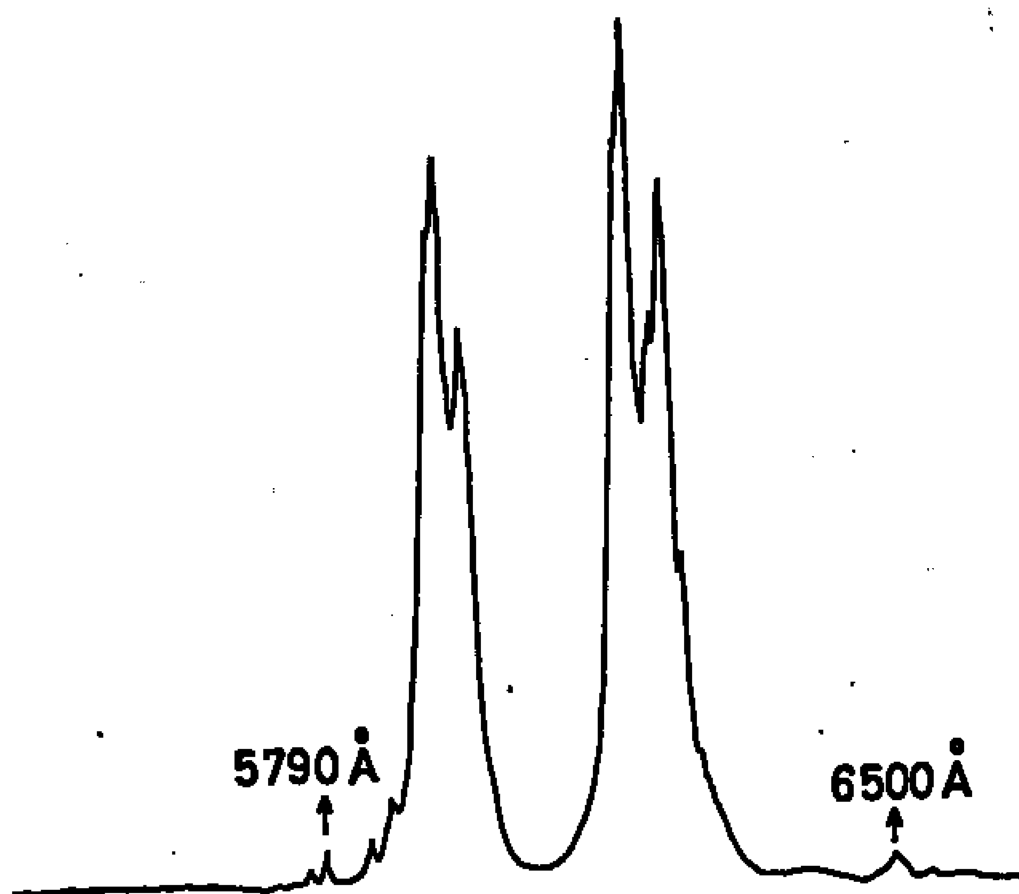


Fig. 2.

D'autre part, la raie à 5 790 Å due à la transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (interdite en symétrie élevée) est très faible, ce qui laisserait supposer une structure relativement peu compliquée pour notre composé. Nous n'avons pu toutefois déterminer cette structure par diffraction de rayons X, le produit étant assez mal cristallisé.

Si l'on compare le spectre de fluorescence de l'europium dans l'anthraquinone sulfonate à celui du nitronaphtalène-sulfonate étudié précédemment ([6]), on constate que dans les deux cas, les raies dues à la transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ présentent une intensité comparable à celle des raies de la transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$: dans le nouveau composé, le rapport des intensités, évalué par les surfaces des courbes du densitogramme, est d'environ 100 à 140. Dans les chélates d'europium tels que les β-dicétonates, par contre, le rapport des intensités atteint facilement 1 à 10 en faveur de la transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ([9]).

Ces variations d'intensité relative ont retenu l'attention de différents auteurs, en particulier S. P. Sinha ([12]) qui pense que les probabilités de retour aux niveaux terminaux ^7F_n pourraient être très sensibles aux différences d'environnement de l'ion Eu. Nous considérons qu'il y a là une façon

TABLEAU I.

λ observées (Å).	Intensités.	Énergies (cm^{-1}).	Transitions.	λ d'après [11] (mμ).
5 790	Faible	17 270	$^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	579–580
5 835	»	17 140	$^5D_1 \rightarrow {}^7F_3$	583–585
5 875	Très forte	17 020	$^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	590–593
5 910		16 920		
5 945		16 820		
6 115	» »	16 350	$^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	615–616
6 135		16 300		
6 155		16 245		
6 195		16 140		
6 220		16 075		
6 490	Faible	15 385	$^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$	649–651

de distinguer nos composés aromatiques sulfonés des véritables chélates, les liaisons autour de Eu^{3+} étant certainement différentes dans les deux classes de composés.

En conclusion, l'étude spectrale de ce nouveau composé nous a permis de confirmer les résultats de nos travaux précédents : dans les sels aromatiques sulfonés que nous avons préparés, la forte fluorescence de l'europium paraît due à l'étendue du domaine d'absorption dans l'ultraviolet de la molécule organique, et aux possibilités de transfert intramoléculaire d'énergie à l'ion Eu^{3+}. D'autre part l'aspect particulier du spectre de fluorescence, dans lequel les raies dues à la transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ont une intensité inhabituelle qui ne se retrouve qu'avec des sels minéraux ([11]), nous incite à considérer nos produits comme de simples sels organiques et non comme des chélates.

(*) Séance du 19 décembre 1966.

([1]) R. E. WHAN et G. A. CROSBY, *J. Mol. Spectr.*, 8, 1962, p. 315.
([2]) G. A. CROSBY, R. E. WHAN et J. J. FREEMAN, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 2493.
([3]) S. I. WEISSMANN, *J. Chem. Phys.*, 10, 1942, p. 214.
([4]) H. SAMELSON, A. LEMPICKI, V. A. BROPHY et C. BRECHER, *J. Chem. Phys.*, 40, 1964, p. 2547.
([5]) M. L. BHAUMIK, P. C. FLETCHER, L. J. NUGENT, S. M. LEE, S. HIGA, C. L. TELK et M. WEINBERG, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 1490.
([6]) J. LORIERS et R. HEINDL, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4571.
([7]) M. L. BHAUMIK et L. J. NUGENT, *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, p. 1680.
([8]) G. A. CROSBY, R. E. WHAN et R. M. ALIRE, *J. Chem. Phys.*, 34, 1961, p. 743.
([9]) J. J. FREEMAN et G. A. CROSBY, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 2717.
([10]) E. NARDI et S. YATSIV, *J. Chem. Phys.*, 37, 1962, p. 2333.
([11]) P. K. GALLAGHER, *J. Chem. Phys.*, 41, 1964, p. 3061.
([12]) S. P. SINHA, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28, 1965, p. 189.

(Centre National de la Recherche Scientifique,
Laboratoire des Terres Rares,
1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine.)*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Propriétés d'échange d'ions de l'antimoniate de zirconium : cinétique et équilibre d'échange pour les alcalins.* Note (*) de

MM. **Jean-René Feuga** et **Tivadar Kikindai**, présentée par M. Paul Pascal.

On a étudié la cinétique des réactions d'échange entre les ions alcalins et l'antimoniate de zirconium sous forme hydrogène. On a également déterminé les isothermes d'équilibre d'échange de ces cations en solution 0,1 N avec le dit composé et l'on a vérifié qu'elles obéissaient à la loi de Rothmund-Kornfeld.

Nous avons exposé dans une Note précédente [1] l'intérêt présenté par « l'antimoniate de zirconium » en tant qu'échangeur d'ions. Nous avons indiqué un mode de préparation conduisant à un produit de caractéristiques bien reproductibles, en même temps que nous précisions l'influence de différents paramètres [température de séchage, rapport Sb(V)/Zr(IV)] sur ses propriétés.

Nous avons alors voulu préciser les affirmations, fragmentaires, de Kraus et Phillips [([2]), ([3])] relatives à l'excellente sélectivité de ce composé vis-à-vis des cations des métaux alcalins, alcalino-terreux et des terres

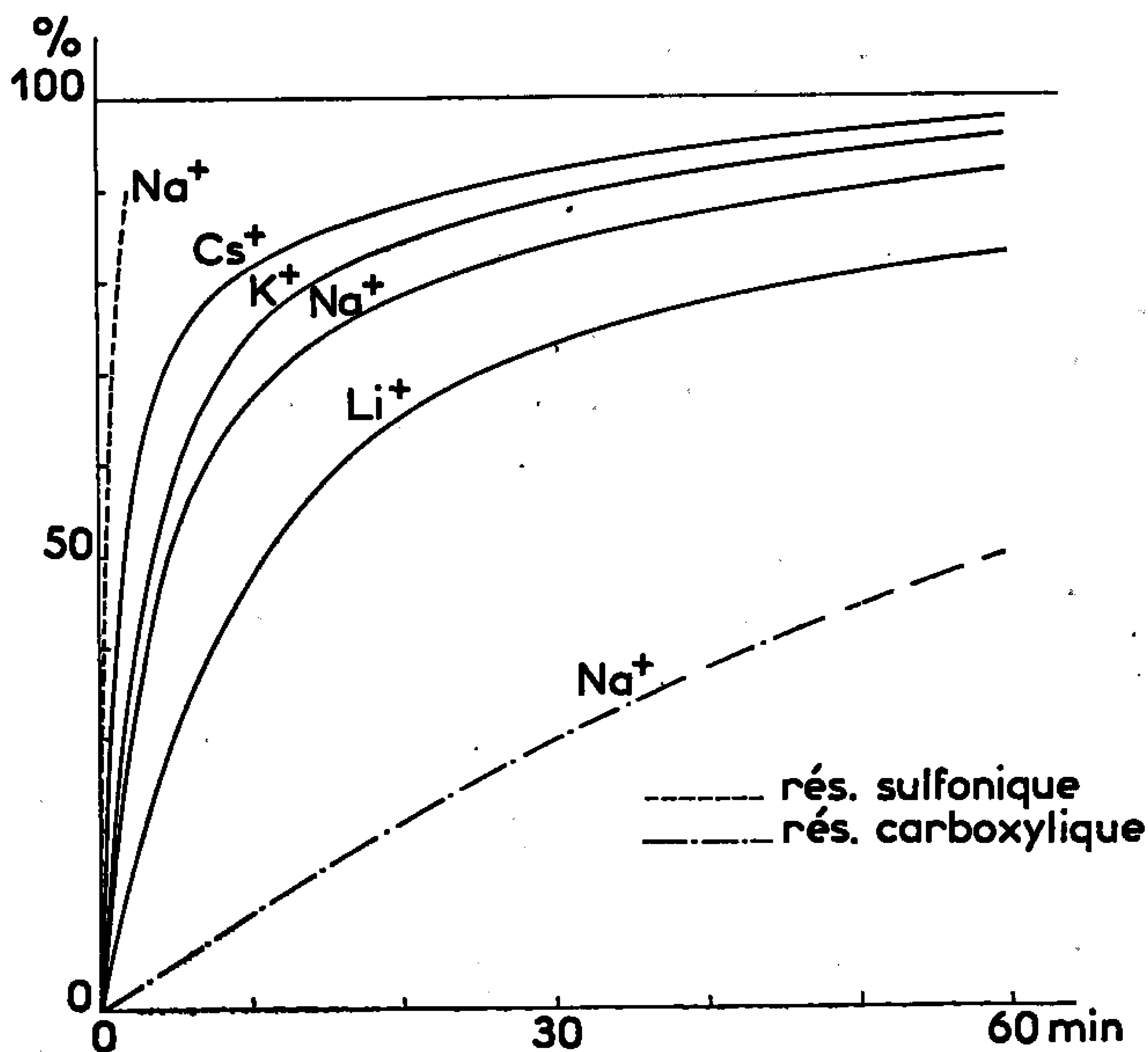


Fig. 1.

rares. Dans ce but nous avons entrepris de déterminer les isothermes d'équilibre d'échange de ces cations avec le produit sous forme hydrogène. Au cours d'une étude préliminaire nous nous sommes intéressés à la cinétique de fixation des dits cations sur cet échangeur.

Nous donnons dans ce qui suit les résultats relatifs aux alcalins.

Nous avons mené notre étude sur un échantillon préparé avec un rapport Sb(V)/Zr(IV) initial de 2, et séché à une température de 50°C.

Le « diamètre » des grains était compris entre 0,200 et 0,315 mm.

La capacité totale, déterminée d'après la courbe de titrage par OH^- (4) d'une part, sur colonne par saturation par une solution de Cd^{++} d'autre part, était égale à 2,36 méquiv.g^{-1}.

CINÉTIQUE D'ÉCHANGE. — Les courbes de fixation ont été déterminées pour 250 mg d'échangeur sous forme hydrogène mis en contact de 25 ml de solution 0,1 N du cation étudié. La température était de 25 ± 2°C.

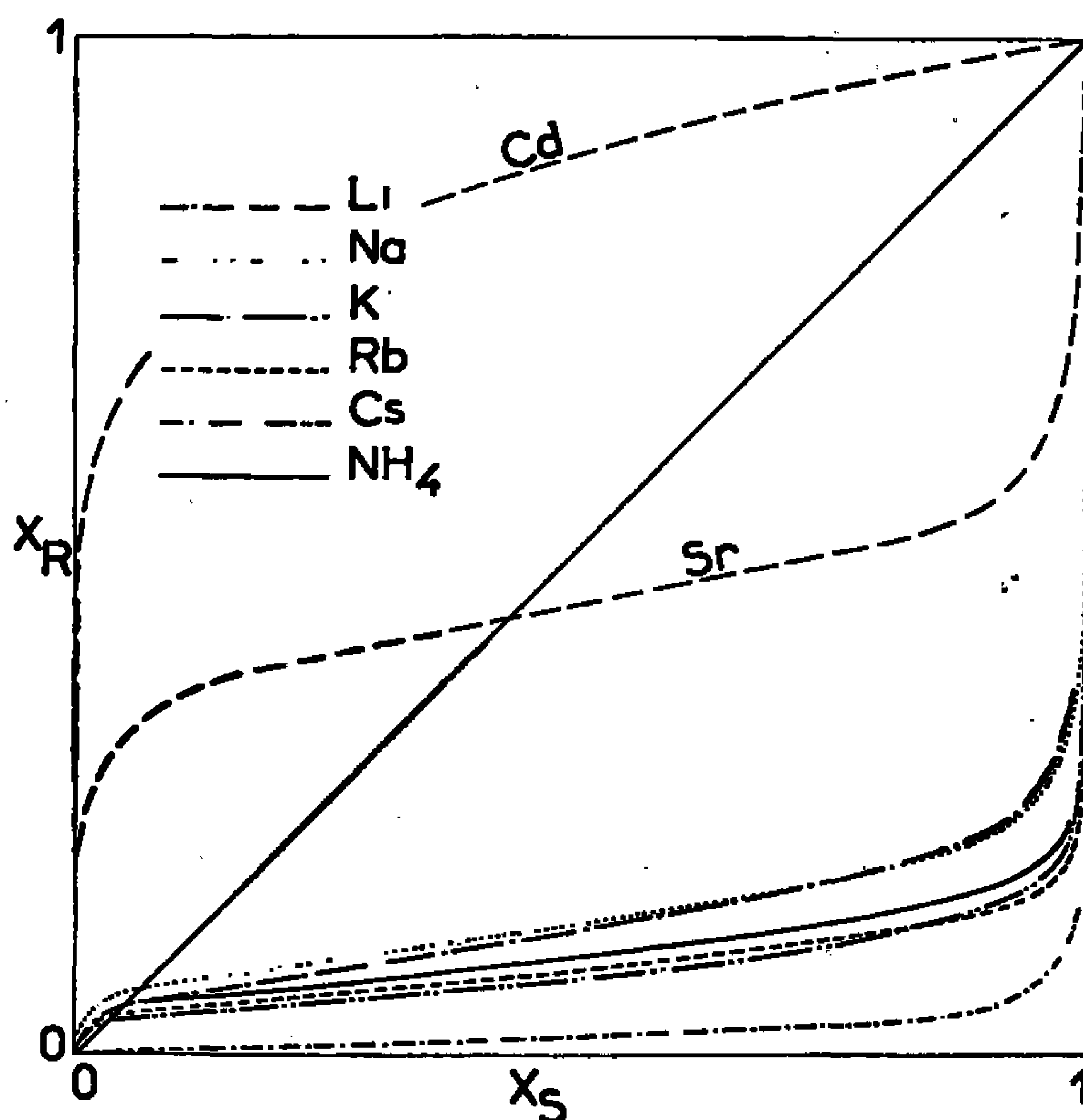


Fig. 2.

Nous donnons (*fig.* 1) les courbes représentant le pourcentage d'ions échangés, par rapport à la quantité totale échangée à l'équilibre, en fonction du temps.

Le tableau ci-dessous indique le degré d'atteinte de l'équilibre au bout de 5 mn et de 1 h.

	Cation étudié.			
	Li.	Na.	K.	Cs.
Temps de contact. 5 mn	30,7 %	52,6 %	59,3 %	72,7 %
Temps de contact. 1 h	83,3 »	92,0 »	95,7 »	97,7 »

On constate que la vitesse d'échange augmente avec le numéro atomique.

Par ailleurs si l'on compare ces courbes à celles obtenues avec des résines organiques on vérifie que, pour un même cation et dans les mêmes condi-

tions, la vitesse d'échange est plus lente qu'avec une résine sulfonate (acide fort), plus rapide qu'avec une résine carboxylate (acide faible).

La cinétique de fixation des alcalins sur l'antimoniate de zirconium obéit donc aux mêmes lois que celles observées avec les résines organiques. Pour un échangeur minéral elle est remarquablement rapide.

ÉQUILIBRE D'ÉCHANGE. — Nous avons déterminé les isothermes d'équilibre d'échange en saturant progressivement 1 g d'échangeur sous forme hydrogène par une solution 0,1 N du chlorure du cation étudié [5]. La température était de 25 ± 2°C.

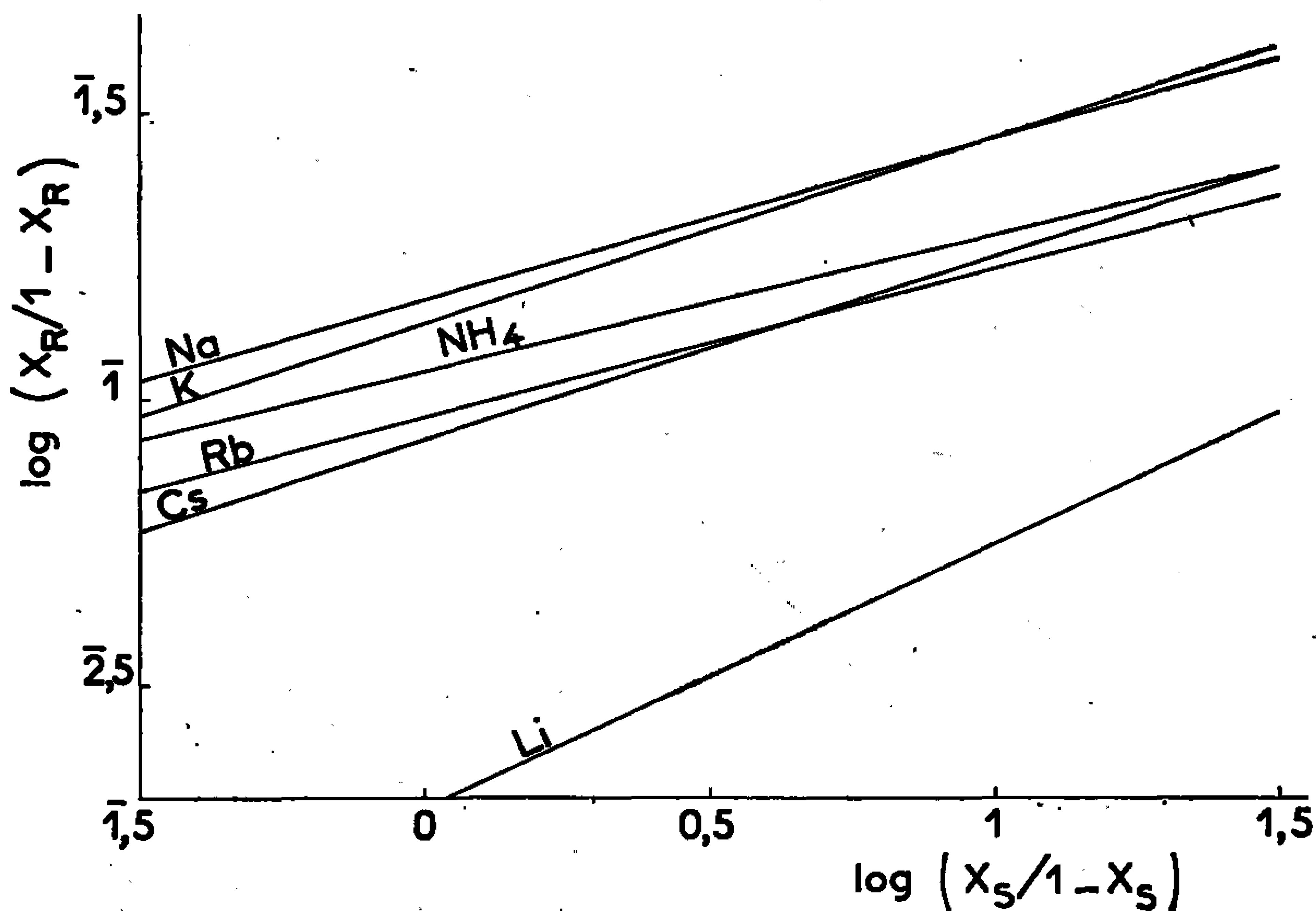


Fig. 3.

Les courbes obtenues sont représentées sur la figure 2. Elles indiquent toutes, sauf pour Li^+, une préférence de l'échangeur pour l'ion alcalin en milieu acide, pour l'ion hydrogène en milieu neutre. Ceci est intéressant si l'on songe que les solutions de produits de fission provenant de l'industrie nucléaire sont souvent acides.

A titre de comparaison nous avons tracé également les isothermes relatives à Sr^{++} et à Cd^{++}.

LOI DE ROTHMUND-KORNFELD [6] APPLIQUÉE AUX ISOTHERMES OBTENUES. — Désignons par X_R et X_S respectivement les proportions du cation étudié dans la résine et dans la solution. Pour l'échange entre deux cations monovalents la loi de Rothmund-Kornfeld s'écrit

$$\frac{X_R}{1-X_R} = k\left(\frac{X_S}{1-X_S}\right)^p \qquad (k \text{ et } p \text{ étant des constantes}).$$

Si la loi est vérifiée $\log[X_R/(1 - X_R)]$ varie linéairement en fonction de $\mathrm{Log}[X_S/(1 - X_S)]$, c'est bien ce qu'on constate sur la figure 3.

En utilisant la méthode dite des moindres carrés nous avons déterminé les valeurs de *k* et de *p* pour chacun des cations étudiés. Elles sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

	Cation étudié.					
	Li.	Na.	K.	Rb.	Cs.	NH_4.
Log *k*.............	$\bar{2}$,283	$\bar{1}$,172	1,134	$\bar{2}$,969	$\bar{2}$,927	$\bar{1}$,048
p.................	0,463	0,288	0,327	0,262	0,318	0,239

Nous pouvons conclure de cette étude que l'ordre de préférence de l'antimoniate de zirconium pour les alcalins est le suivant :



$$Na \geq K > NH_4 > Rb > Cs > Li.$$

On notera que, Li^+ mis à part, l'ordre de préférence est inverse de celui observé généralement ($Cs > Rb > NH_4 \geq K > Na > Li$).

(*) Séance du 19 décembre 1966.

(1) J. R. FEUGA et T. KIKINDAI, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3999.
(2) K. A. KRAUS et H. O. PHILLIPS, *O. R. N. L.*, 3320, 1962, p. 81-82.
(3) K. A. KRAUS et H. O. PHILLIPS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, n° 11, 1962, p. 2267-2268.
(4) F. HELFFERICH, *Ion Exchange*, Mc Graw-Hill, 1962, p. 82-83.
(5) F. HELFFERICH, *Ion Exchange*, Mc Graw-Hill, 1962, p. 236.
(6) V. ROTHMUND et G. KORNFELD, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 103, 1918, p. 129; 108, 1919, p. 215.

(*Laboratoire de Chimie nucléaire appliquée,*
École Centrale des Arts et Manufactures,
1, rue Montgolfier, Paris, 3e
et *Département des Radioéléments, C. E. N., Saclay, Essonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination des coefficients de diffusion des ions* Fe^{2+} et Fe^{3+} *en milieu* H_2SO_4 M. Note (*) de Mme **Anne-Marie Baticle** et MM. **Francis Perdu** et **Pierre Vennereau**, présentée par M. Georges Champetier.

Les coefficients de diffusion des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} en milieu H_2SO_4M ont été déterminés par la mesure optique du gradient d'indice de réfraction à la surface de séparation de deux solutions, et par l'intermédiaire de la réaction électrochimique $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e$, sur électrodes d'or, le courant étant mesuré au cours d'un enclanchement potentiostatique. Les résultats sont concordants à la précision des mesures.

Il a été montré par différentes études [(1) à (5)] que les coefficients de diffusion D_R et D_0 des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} sont différents l'un de l'autre. Mais les valeurs de la littérature sont assez dispersées, en particulier le rapport D_R/D_0 passe de 0,87 à 1,35. Le but de ce travail a été de préciser ces valeurs. Une étude en courant sinusoïdal (6) de la réaction $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e$ en milieu H_2SO_4M, sur électrodes sphériques d'or, a mis en évidence un mécanisme de réaction complexe comprenant des processus lents d'adsorption. Aux plus basses fréquences utilisées, 20 Hz, la diffusion des ions dans la solution n'est pas encore le processus prépondérant. Par contre, les expériences de E. Levart (7) en courant continu et convection forcée, font apparaître, pour des surtensions élevées, le contrôle de la vitesse de la réaction par la diffusion des ions.

Le but de ce travail a été de déterminer les deux coefficients D_0 et D_R considérés en utilisant deux méthodes très distinctes. La première utilise la mesure optique (8) du gradient de concentration à la surface de séparation de deux solutions, H_2SO_4M seul, et H_2SO_4M additionné d'ions Fe^{2+} ou Fe^{3+}.

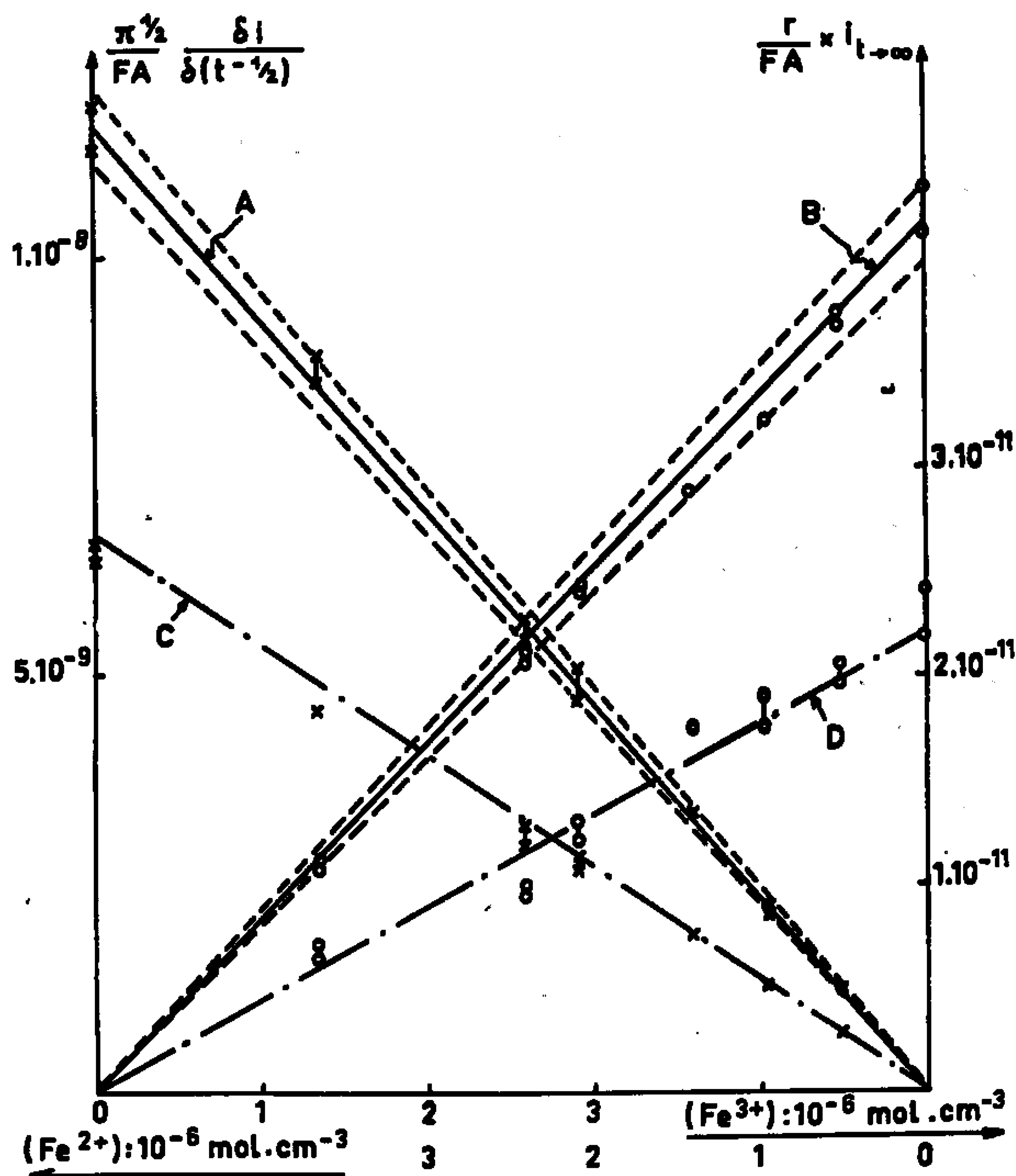
Les mesures ont été faites à l'aide d'un appareil à électrophorèse de type Tisélius. A concentrations initiales égales, 5.10^{-2} M en fer, la variation d'indice de réfraction est plus grande dans le cas des ions Fe^{3+} que dans celui des ions Fe^{2+}, et le coefficient de diffusion des premiers est par suite déterminé avec le plus de précision. Les valeurs obtenues sont les suivantes : $D_0 = (4,5 \pm 0,1)\,10^{-6}\,cm^2.s^{-1}$ et $D_R = (5,6 \pm 0,2).10^{-6}\,cm^2.s^{-1}$ à 25°C. Ce qui donne un rapport $D_R/D_0 = 1,24$.

La seconde méthode utilise la mesure du courant qui traverse une électrode inattaquable siège de la réaction $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e$, lorsque cette électrode est soumise à un échelon de potentiel.

Pour pouvoir déterminer les coefficients de diffusion des ions Ox ou Red participant à une réaction $Ox + ne \rightleftharpoons Red$, au cours d'un enclanchement potentiostatique, en observant le courant i, variable en fonction

du temps, qui traverse l'électrode, il faut que les conditions suivantes soient satisfaites :

— utilisation de surtensions η élevées pour lesquelles la vitesse de la réaction électrochimique est si grande que la concentration de la substance



Courbes A et B :

Détermination de $D^{1/2}$ pour Fe^{2+} et Fe^{3+} respectivement, avec les domaines d'erreur correspondants.

Courbes C et D :

Détermination de D pour Fe^{2+} et Fe^{3+} respectivement.

devant être oxydée ou réduite soit pratiquement égale à zéro à la surface de l'électrode juste après le début de l'électrolyse et que la réaction inverse soit négligeable;

— observation de $i(t)$ pour des temps de mesure assez longs afin que la diffusion soit le seul processus contrôlant la vitesse de la réaction électrochimique à l'exclusion des autres processus associés, transfert de charges, réactions homogènes ou hétérogènes associées;

— limitation des temps de mesure avant l'apparition de la convection naturelle.

Pour un régime de diffusion sphérique semi-infinie, la partie de la courbe expérimentale $i = f(t^{-1/2})$ correspondant aux conditions ci-dessus, est représentée [9] par l'expression suivante :

$$(1) \qquad i = \frac{nFAD^{\frac{1}{2}}C}{\pi^{\frac{1}{2}}t^{\frac{1}{2}}} + \frac{nFADC}{r},$$

où A est la surface de l'électrode; D le coefficient de diffusion des ions Ox ou Red considérés; C la concentration de ces ions au sein de la solution; t le temps écoulé depuis le début du passage du courant; r le rayon de l'électrode.

La surtension η a été imposée à l'électrode à l'aide d'un potentiostat « Wenking » et les courbes $i = f(t)$ enregistrées à l'aide d'un enregistreur galvanométrique rapide « Honeywell Visicorder ». Les solutions employées étaient H_2SO_4 M additionnées d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} à concentrations variables telles que $C_R + C_{O_x} = 5.10^{-3}$ M. L'électrode d'or, sphérique, avait une surface de 5 mm^2.

En respectant les conditions définies plus haut, il a été trouvé un domaine de la courbe $i = f(t^{-1/2})$ dans lequel la relation (1) est satisfaite. Selon le signe de η, la diffusion considérée est soit celle des ions Fe^{2+}, soit celle des ions Fe^{3+}.

Aux grandes surtensions utilisées, $\eta > 120$ mV, et pour les intervalles de temps considérés, $4\,s < t < 30\,s$, la chute ohmique dans la solution peut être négligée et l'épaisseur de la couche de diffusion est suffisante pour assimiler A à la surface géométrique de l'électrode.

L'équation (1) montre que les pentes des droites $\partial i/\partial(t^{-1/2})$, ainsi que les extrapolations de ces droites, à $t \to \infty$, sont proportionnelles à la concentration de l'espèce diffusante. Les résultats expérimentaux ont permis de tracer les courbes de la figure 1. Les pentes des droites obtenues et leurs intersections déterminent les valeurs respectives des racines carrées $D^{1/2}$ des coefficients de diffusion et de leur rapport dans le premier cas, des coefficients de diffusion D et de leur rapport dans le second cas. Il s'ensuit

$$D_O = (4,4 \pm 0,4).10^{-6}\ \text{cm}^2.\text{s}^{-1} \text{ à } 25^\circ\text{C},$$
$$D_R = (5,4 \pm 0,4).10^{-6}\ \text{cm}^2.\text{s}^{-1} \text{ à } 25^\circ\text{C},$$
$$\frac{D_R}{D_O} = 1,23.$$

Il faut remarquer que dans les deux premières déterminations (optique ou $\partial i/\partial(t^{-1/2})$), les coefficients D sont proportionnels aux carrés des valeurs expérimentales et il est difficile d'obtenir une grande précision. L'utilisation des courants limites lorsque $t \to \infty$, donne directement D, mais les extra-

polations augmentent les erreurs. Au total, les valeurs obtenues sont en bon accord.

(*) Séance du 7 décembre 1966.

(1) D. JAHN et V. VIELSTICH, *J. Electrochem. Soc.*, 109, 1962, p. 849.
(2) H. P. ARGAWALL, *J. Electroan. Chem.*, 5, 1963, p. 236.
(3) L. B. ANDERSON et C. N. REILLEY, *J. Electroan. Chem.*, 10, 1965, p. 295.
(4) E. LEVART, Communication personnelle.
(5) M. D. WIJNEN et W. M. SMIT, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 79, 1960, p. 289.
(6) F. PERDU, *Thèse* (à paraître).
(7) E. LEVART, *J. Chim. Phys.*, 49, 1952, p. 573.
(8) A.-M. BATICLE, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3473.
(9) P. DELAHAY, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Interscience Publishers, New York, 1954.

(*Laboratoire d'Electrolyse et Centre d'Electrophorèse du C. N. R. S., 1, place Aristide Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Méthode d'insertion des métaux alcalins dans le graphite.* Note (*) de M. CLAUDE STEIN, présentée par M. Maurice Letort.

Une nouvelle méthode de préparation des composés d'insertion des métaux alcalins dans le graphite est décrite. Elle consiste à faire réagir sous vide un complexe du type naphtalène-sodium dans le tétrahydrofuranne sur le graphite, et permet d'atteindre la formule des composés obtenus sans avoir à les hydrolyser.

Dans une Note précédente ([1]) nous avions exposé une nouvelle méthode de préparation des composés d'insertion de tous les métaux alcalins dans le graphite. Celle-ci consistait essentiellement à mettre le graphite au contact d'une solution d'un complexe du type naphtalène-métal dans le tétrahydrofuranne (THF), sous atmosphère inerte. Après réaction, l'excès d'agent de métallation était éliminé par lavages répétés au THF anhydre, et les composés graphitiques obtenus, dosés par acidimétrie après hydrolyse prolongée à 80°C. Nous avions pu isoler de cette manière des composés de formule $CsC_{31\mp2}$, $RbC_{32\mp2}$, $KC_{31\mp2}$, $NaC_{121\mp5}$ et $LiC_{43\mp3}$ avec le graphite de Madagascar, $KC_{24,5\mp1}$, $NaC_{30,5\mp1,5}$ et $LiC_{17,5\mp1,5}$ avec celui de Ceylan [([1]), ([2]), ([3])]. Les diagrammes de rayons X avaient confirmé l'insertion et permis d'identifier le composé $KC_{24,5\mp1}$ à ceux, de même formule, signalés par d'autres auteurs [([4]), ([5]), ([6])]. Ce composé était donc de stade d'insertion 2 en structure duodécimale alors que les autres composés préparés ne pouvaient correspondre, de par leur formule, à une telle structure. Comment expliquer par ailleurs que, pour un même métal, l'insertion dépende de la nature du graphite ?

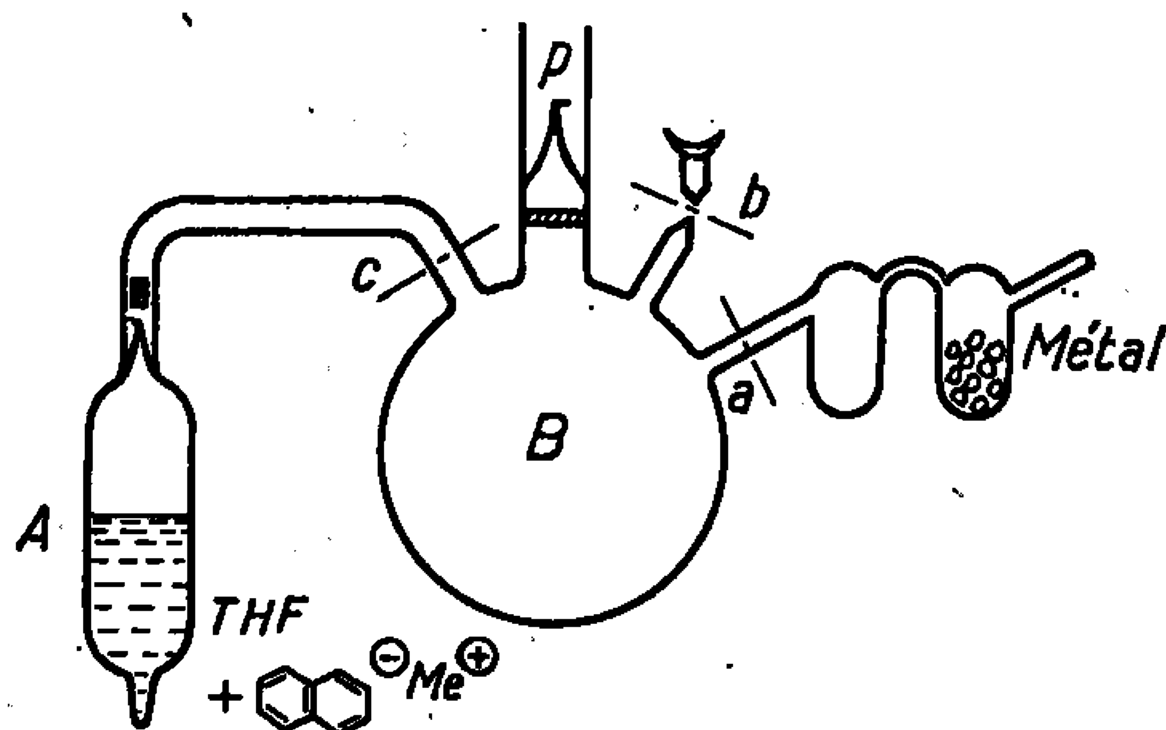
Il n'était pas impossible que ces anomalies proviennent de la méthode expérimentale elle-même au sujet de laquelle diverses remarques s'imposent :

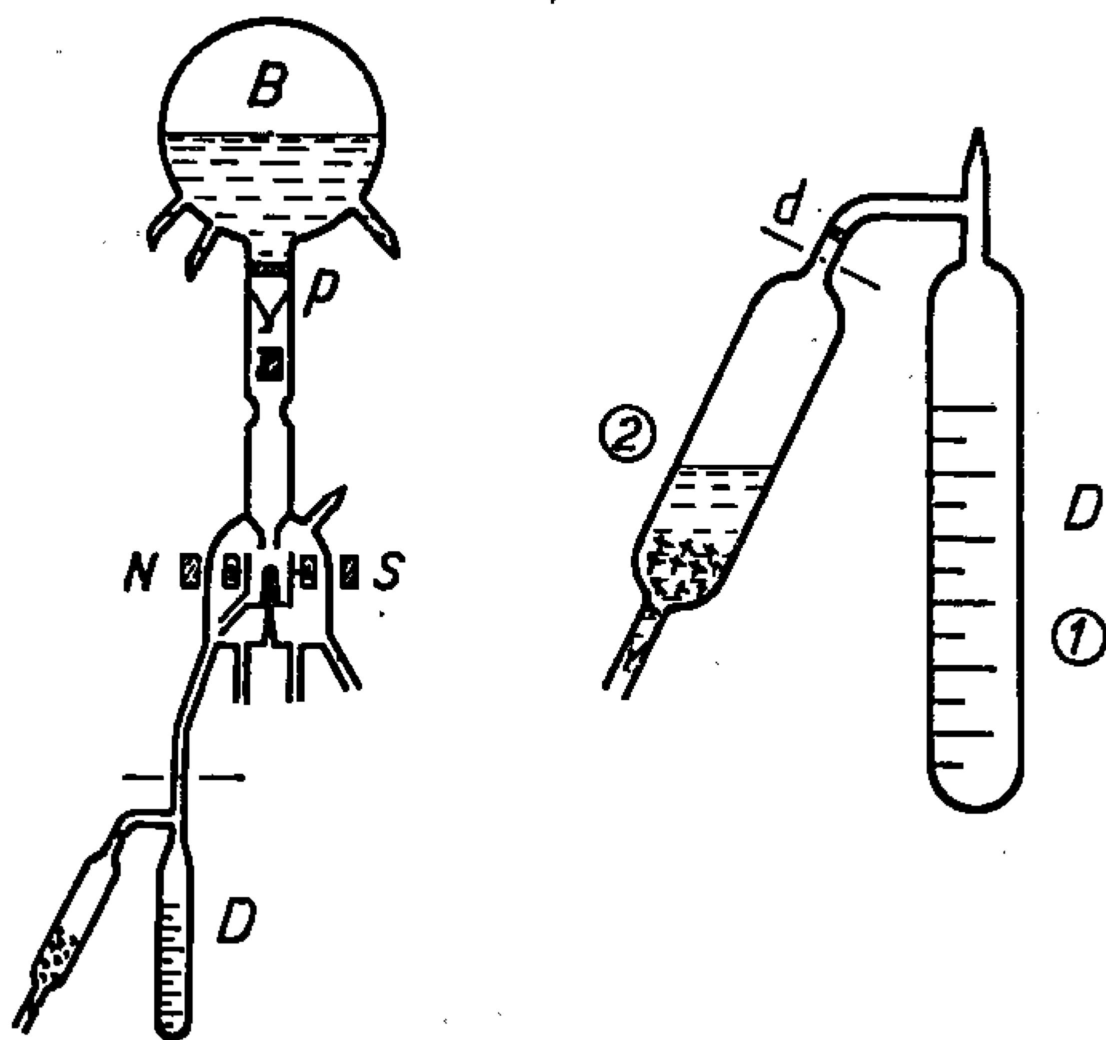
— les complexes aromatiques de métaux alcalins étaient préparés, manipulés et mis au contact du graphite sous atmosphère d'azote purifié sur cuivre et séché sur potasse. Cela n'exclut pas la présence de traces d'humidité et d'oxygène dont on connaît l'effet néfaste sur les complexes du type naphtalène-sodium. Il pouvait donc y avoir formation de traces de soude pouvant modifier non seulement le dosage ultérieur des composés mais encore le déroulement de l'insertion;

— le tétrahydrofuranne, s'il peut être obtenu anhydre par distillation sur naphtalène-sodium en atmosphère d'azote, ne peut être conservé et manipulé comme tel en raison de sa grande hygroscopicité. L'influence

de traces d'eau lors de la préparation des complexes et surtout lors des lavages répétés des composés graphitiques après insertion n'était probablement pas négligeable;

— l'hydrolyse des composés graphitiques pouvait ne pas être complète, surtout dans le cas du graphite de Madagascar qui se présente sous forme





de paillettes de 0,5 à 1 mm de diamètre. Une partie du métal alcalin pouvait donc échapper au dosage acidimétrique.

En vue d'éliminer tous ces inconvénients dont le dernier est d'une importance capitale, nous avons mis au point un appareillage permettant de travailler entièrement sous vide et dont nous donnons le schéma ci-dessus.

a. Préparation du complexe aromatique. — Le THF utilisé comme solvant a été préalablement distillé et recueilli sur naphtalène-sodium. Il a été distribué sous vide (après avoir été dégazé) dans des ampoules munies de pointes fragiles et scellées par la suite.

Une telle ampoule est montée sur le ballon B muni d'un verre poreux et d'une pointe fragile *p*. Ce ballon porte en outre une prise de vide et un dispositif destiné à recevoir le métal en vue de sa distillation. Il faut remarquer ici que, vu la difficulté que présente la distillation du lithium, ce métal a été soigneusement débarrassé de son oxyde en milieu heptane anhydre sous atmosphère d'azote sec. Il a été introduit dans une ampoule à membrane fragile qui, après évaporation du solvant résiduel sous haut vide, a été scellée et montée sur le ballon B.

L'hydrocarbure aromatique étant introduit en B, on distille le métal sous haut vide dynamique (le lithium est introduit par simple rupture de la membrane fragile de l'ampoule qui le contient). Après avoir scellé en *a* puis en *b*, on casse la pointe fragile de l'ampoule A; le THF distille par condensation sur paroi froide dans B. L'opération terminée, on scelle en *c* et on laisse la réaction se dérouler à température ambiante pendant 24 heures.

b. Mise en contact du graphite avec le complexe aromatique. — Le ballon B est monté sur un distributeur tournant muni de sept ampoules du type D comportant chacune une partie graduée 1 et une partie 2 munie d'une membrane fragile et contenant le graphite. Les deux compartiments sont séparés par une pastille poreuse. Après avoir mis l'appareil sous haut vide, on casse la pointe fragile *p* du ballon B et l'on distribue la solution dans les sept ampoules graduées ainsi que dans une huitième destinée au dosage. La répartition étant achevée, on scelle les huit ampoules et l'on relève les volumes de solution recueillie. La mise en contact avec le graphite a lieu par simple basculement des ampoules.

c. Lavages des composés obtenus. — Ces lavages sont effectués par basculements et condensations sur paroi froide alternés jusqu'à obtention d'une solution incolore dans le compartiment 2. Après avoir débarassé le composé graphitique de toute trace de THF et de naphtalène par immersion de 1 dans l'azote liquide, on scelle en *d*.

d. Dosages. — Le dosage acidimétrique des solutions résiduelles et de la solution étalon fournit le nombre d'atomes de métal insérés. Compte tenu des poids de graphite introduit à l'origine, on en déduit la formule des composés.

Cette méthode permet donc d'éliminer toute hydrolyse possible des complexes aromatiques tant au cours de leur préparation que de leur manipulation. De plus, le THF utilisé pour la préparation des solutions des complexes aromatiques est le même que celui qui sert de solvant de lavage. Enfin, cette méthode offre le gros avantage de permettre d'atteindre la formule chimique des composés d'insertion sans avoir à les hydrolyser. Cet avantage est pour nous d'autant plus précieux qu'il rend les composés directement utilisables (tout en connaissant leur compo-

sition exacte) en vue de l'étude de leurs propriétés catalytiques en polymérisation, principal but de nos recherches.

Nous présenterons dans une prochaine Note les résultats des essais réalisés ou en cours de réalisation.

(*) Séance du 7 décembre 1966.

([1]) C. STEIN, J. POULENARD, L. BONNETAIN et J. GOLÉ, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4503.

([2]) C. STEIN, *Thèse, Doctorat ès sciences*, Lyon, 1965.

([3]) Brevet français n° 1.402.947.

([4]) C. STEIN, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1294.

([5]) W. RUDORFF et E. SCHULZE, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 277, 1954, p. 156.

([6]) A. HÉROLD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 999.

(*Centre d'Études et Recherches des Charbonnages de France, Verneuil-en-Halatte, Oise*, B. P. n° 27, *à Creil, Oise.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Propriétés magnétooptiques et optiques des composés d'addition formés par les phosphines et phosphites trialcoyliques avec* BH_3. Note (*) de MM. **Jean-Pierre Laurent** et **Gérard Jugie**, transmise par M. Fernand Gallais.

L'étude de quelques composés d'addition $R_3P.BH_3$ et $(RO)_3P.BH_3$ montre que la formation d'une liaison « donneur-accepteur » $\overset{+}{P}-\overset{-}{B}$ se traduit, comme celle de la liaison $\overset{+}{N}-\overset{-}{B}$, par une dépréciation importante du pouvoir rotatoire magnétique et par une diminution de la réfraction moléculaire.

Les composés d'addition formés par les trihalogénures de bore (BF_3 et BCl_3) et les phosphines tertiaires se caractérisent par une dépréciation marquée du pouvoir rotatoire magnétique ([1]). Cette constatation qui rejoint celle qui avait été déjà faite à propos des composés aminés $RR'R''\overset{+}{N}-\overset{-}{B}X_3$ (X étant un atome de fluor, de chlore ou d'hydrogène) [([2]), ([3])] nous a incités à entreprendre l'examen de composés formés par le borine BH_3 et des phosphines et phosphites trialcoyliques, deuxième étape d'une étude générale de la liaison $\overset{+}{P}-\overset{-}{B}$. Le borine étant susceptible de se coordonner avec différents types de molécules phosphorées [PR_3, $P(OR)_3$, $P(NR_2)_3$, ...] constitue en effet un point de départ plus favorable que les trihalogénures de bore qui ne forment des composés d'addition définis qu'avec les phosphines. En définitive nous avons préparé deux combinaisons $R_3P.BH_3$ (nos 1 et 2 du tableau I) et trois $(RO)_3P.BH_3$ (nos 3, 4 et 5) dont nous avons déterminé les propriétés magnétooptiques et optiques.

Étude magnétooptique et optique. — Les résultats sont rassemblés dans le tableau I. Nous avons indiqué les valeurs « trouvées » (*b*) des constantes moléculaires, obtenues dans les conditions habituelles au laboratoire ($\lambda = 0{,}578\ \mu$) ([2]) pour la rotation magnétique $[\rho]_M$ et déduites des valeurs des indices de réfraction et des densités figurant dans le tableau II pour la réfraction R_M (Lorenz-Lorentz).

Pour préciser le comportement de ces composés d'addition nous avons, suivant notre habitude ([3]), rapproché de ces valeurs expérimentales, les valeurs « calculées » (*c*) par addition des modules de la molécule phosphorée (*a*) et de BH_3 pris isolément. En ce qui concerne cette dernière molécule (hypothétique) nous ne pouvons d'ailleurs que fixer les limites entre lesquelles se situent les modules qui lui sont attribuables :

$$300 \leq |\rho|_M \leq 600\ \mu\text{rd}\ (^3)\ ; \qquad 7{,}5 \leq R_M \leq 8{,}7\ \text{cm}^3.$$

Les données relatives aux molécules phosphorées sont empruntées à M. C. Labarre ([4]).

TABLEAU I.

Composé		$R_3P.BH_3$.		$(RO)_3P.BH_3$.		
R =		C_2H_5.	C_4H_9.	CH_3.	C_2H_5.	C_4H_9.
N°		1.	2.	3.	4.	5.
$[\rho]_M$ « trouvé » :						
Phosphine ou phosphite (a)		944	1384	625	844	1271
Composé d'addition (b)		907	1351	625	847	1272
$[\rho]_M$ « calculé » :						
Composé d'addition (c)	$\leqq$	1544	1984	1225	1444	1871
	$\geqq$	1244	1684	925	1144	1571
$\Delta[\rho]_M = (b) - (c)$	$\geqq$	—637	—633	—600	—597	—601
	$\leqq$	—337	—333	—300	—297	—301
R_M « trouvé » :						
Phosphine ou phosphite (a)		40,1	68,2	29,1	43,0	70,4
Composé d'addition (b)		45,8	73,1	34,3	48,8	75,2
R_M « calculé » :						
Composé d'addition (c)	$\leqq$	47,6	75,7	36,6	50,5	77,9
	$\geqq$	48,8	76,9	37,8	51,7	79,1
$\Delta R_M = (b) - (c)$	$\leqq$	— 1,8	— 2,6	— 2,3	— 1,7	— 2,1
	$\geqq$	— 3,0	— 3,8	— 3,5	— 2,9	— 3,3

En dépit de l'imprécision avec laquelle nous pouvons évaluer les constantes relatives à BH_3, il est manifeste que tous les composés étudiés se caractérisent par une très forte dépréciation de leur pouvoir rotatoire magnétique. Le caractère indiscutable et l'importance de cet effet apparaissent nettement si l'on compare les deux séries de valeurs « trouvées » (a) et (b) : la rotation magnétique d'un composé d'addition est en effet inférieure (n°s 1 et 2) ou au plus égale (n°s 3, 4 et 5) à celle de la seule molécule phosphorée.

La dépréciation $\Delta[\rho]_M$ légèrement plus marquée pour les phosphines (n°s 1 et 2) que pour les phosphites (n°s 3, 4 et 5) l'emporte en moyenne ($-611 \leqq \Delta[\rho]_M \leqq -313$) sur celle qu'on observe dans les composés aminés $R_3N.BH_3 (R \neq CH_3)$ et qui est comprise entre -550 et $-250\,\mu$rd [3].

Ces résultats sont en tout cas qualitativement en accord avec les données thermodynamiques. L'étude des réactions de déplacement [5] conduit en effet à attribuer à ces combinaisons une stabilité décroissant dans l'ordre suivant :



$$R_3P.BH_3 > (RO)_3P.BH_3 \geqq R_3N.BH_3.$$

Nous constaterons encore que vis-à-vis des phosphines BH_3 et BF_3 ont des comportements assez analogues ($\Delta[\rho]_M = -535\,\mu$rd pour $R_3P.BF_3$) et très différents, au contraire, de celui de BCl_3 ($\Delta[\rho]_M = -164\,\mu$rd pour $R_3P.BCl_3$) [1]. Cette observation, identique à celle que nous avions faite à propos des composés aminés [3], est ici en désaccord avec les données thermodynamiques [5] qui, au moins en ce qui concerne les composés méthyliques, indiqueraient que $R_3P.BH_3$ est beaucoup plus stable que $R_3P.BF_3$.

En ce qui concerne la réfraction moléculaire enfin les effets sont moins nets que ceux que nous venons d'examiner en effet Faraday. On peut cependant dire que la formation de la liaison $\bar{P} - \bar{B}$ s'accompagne d'une diminution de la réfraction moléculaire mais le manque de données expérimentales ne permet pas ici d'élargir la comparaison au cas des composés formés par BF_3 et BCl_3.

Préparation et caractérisation. — Les composés $R_3P.BH_3$ (nos 1 et 2) ont été préparés par action de la phosphine convenable sur un composé $R_3N.BH_3$ ($R=CH_3$ ou mieux C_2H_5) c'est-à-dire par déplacement de l'amine de son composé d'addition avec BH_3 (6). Ce mode opératoire appliqué aux cas des combinaisons $(RO)_3P.BH_3$ ne conduit qu'à de très faibles rendements. Il est préférable dans leur cas d'utiliser la méthode proposée par Reetz :



$$NaBH_4 + P(OR)_3 + CO_2 \rightarrow (RO)_3P.BH_3 + HCO_2Na \quad (7).$$

Les principales caractéristiques des échantillons obtenus sont indiquées dans le tableau II. L'identité et la pureté des produits ont été contrôlées par comparaison des spectres infrarouge et de R. M. N. (H^1, B^{11} et P^{31}) ainsi que par celle des constantes physiques avec les données de la littérature [(6) à (11)].

Tableau II.

	Composé no.				
	1.	2.	3.	4.	5.
E(°C/mm Hg)	$66/_{0,5}$	$111/_{0,1}$	$80/_{17}$	$56/_{0,5}$	$89/_{0,1}$
d_4^t	$0,8062^{30}$	$0,8231^{20}$	$1,011^{20}$	$0,9389^{20}$	$0,9088^{20}$
n_D^t	$1,4585^{30}$	$1,4692^{20}$	$1,4167^{20}$	$1,4230^{20}$	$1,4352^{20}$

(*) Séance du 19 décembre 1966.

(1) F. Gallais et J.-P. Laurent, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 111.

(2) J.-P. Laurent, *Ann. Chim.*, 13, no 6, 1961, p. 677.

(3) J.-P. Laurent et F. Gallais, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 677.

(4) M.-C. Labarre, *Thèse*, Toulouse, 1966.

(5) F. G. A. Stone, *Chem. Rev.*, 58, 1958, p. 101; W. A. G. Graham et F. G. A. Stone, *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 3, 1964, p. 767.

(6) R. A. Baldwin et R. M. Washburn, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 3549.

(7) Th. Reetz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 3549.

(8) F. Hewitt et A. K. Holliday, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 530.

(9) H. Noeth et H. J. Vetter, *Chem. Ber.*, 96, 1963, p. 1298.

(10) C. W. Heitsch et J. G. Verkade, *Inorg. Chem.*, 1, 1962, p. 863.

(11) Recherches effectuées dans le cadre des activités de la R. C. P. 47 du C. N. R. S.

(Département de Chimie inorganique de la Faculté des Sciences, 38, rue des Trente-Six-Ponts, Toulouse, Haute-Garonne.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Un problème complexe soulevé par l'étude de la solubilité isoélectrique des globulines sériques.* Note (*) de M. **Georges Sandor**, Mmes **Marguerite Sandor** et **Catherine Orley**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

On peut ériger en règle que le taux des euglobulines ne peut qu'augmenter dans les états morbides; cette règle ne découle pas de facteurs connus.

L'idée que la dispersion aqueuse des globulines sériques pourrait spécifiquement diminuer lors des processus morbides, a amené la définition d'une série de tests cliniques, dits « d'instabilité ». Le présent travail démontrera que ces spéculations n'étaient, peut-être, pas tout à fait dépourvues de fondement.

Nous avons comparé le taux des euglobulines [1] et le rapport : euglobulines/globulines totales, chez 700 malades et 120 sujets bien portants à une série de données quantitatives électrophorétiques (taux de l'albumine, des globulines et des α-2-globulines) et immunochimiques (taux de l'orosomucoïde, de la céruloplasmine et de la β-1-C-globuline). Nous avons opposé, d'autre part, pour toutes ces données quantitatives, les 120 sujets bien portants aux 176 sujets atteints d'une maladie grave et prolongée que comprenait notre population. Cette opposition a été faite en appliquant aux deux sous-groupes, pris séparément, le test d'homogénéité de M. E. Morice [2]. Pour effectuer la comparaison entre les divers paramètres, pris deux par deux, nous avons distribué la population en rangs augmentant de l'un des deux paramètres considérés, puis nous l'avons partagé en 10 sous-groupes égaux, enfin nous avons calculé les χ^2 pour 9 degrés de liberté selon le test de Kruskal et Wallis. Cette opération nous a permis de tracer simultanément des courbes de corrélation. Les rangs augmentant dans l'un des deux paramètres sont portés en abscisses et en ordonnées figurent les nombres d'écarts types calculés selon le test d'homogénéité de Morice [1] à partir des différences de rangs moyens qui reviennent au second paramètre pour les 10 sous-groupes successifs. Ce calcul n'étant pas statistiquement valable, les écarts types sont purement conventionnels; leur choix rend cependant plus parlantes les courbes de corrélation.

Voici, tout d'abord, les χ^2 qui reviennent aux corrélations entre le rapport : euglobulines/globulines, d'une part, le taux de l'orosomucoïde, de la céruloplasmine et de la β-1-C-globuline, d'autre part :

	β-1-C.	Céruloplasmine.	Orosomucoïde.
χ^2	14	43	53
Signe de la corrélation...	?	+	+
Probabilité	$>0{,}05$	$<10^{-4}$	$<10^{-4}$

Alors qu'une corrélation positive, hautement significative, revient à la céruloplasmine et à l'orosomucoïde, il n'existe pas de corrélation statistiquement valable dans le cas de la β-1-C-globuline. Or, cette dernière seule est une euglobuline bien caractérisée; d'autre part, elle est plus importante sur le plan quantitatif que les deux autres composants. La précipitation euglobulinique résulte donc d'interactions entre les diverses globulines où la solubilité isoélectrique propre des diverses fractions ne joue pas le rôle principal.

Une étude de la distribution des 176 malades graves et 120 sujets bien portants dans l'échelle des rangs augmentant de quatre paramètres nous

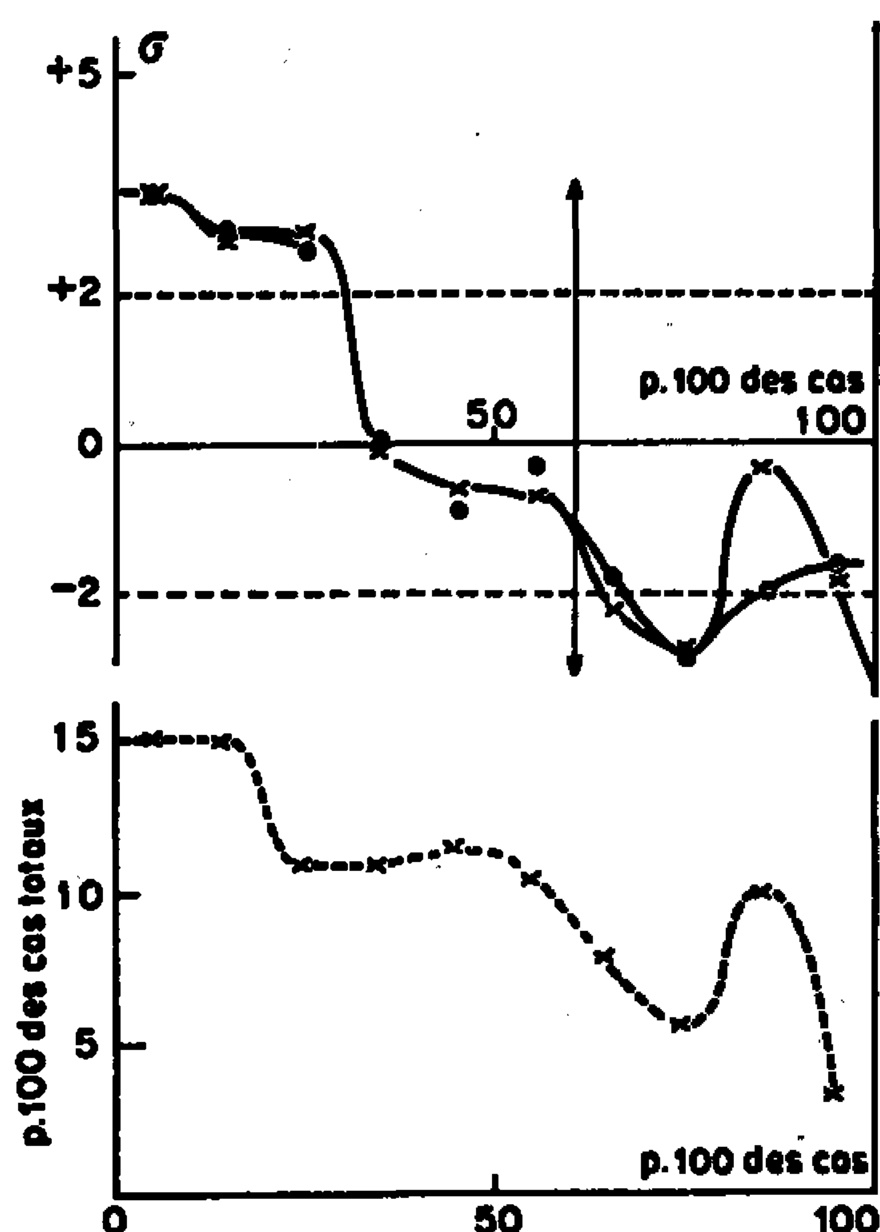


Fig. 1.

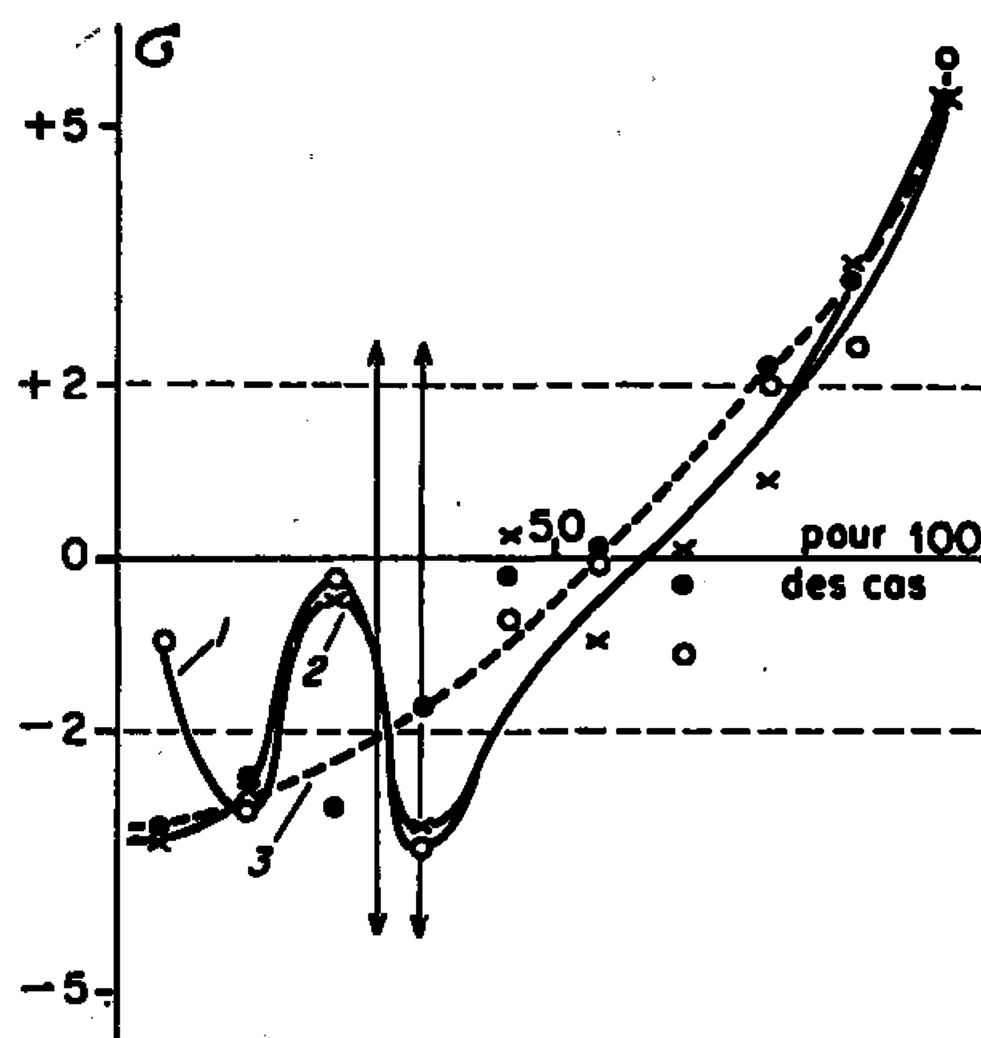


Fig. 2.

Fig. 1. — Corrélation entre R_3 et le rapport euglobulines/globulines totales.

Partie haute de la figure : En abscisses sont portés les rangs augmentant en R_3. *a.* Points expérimentaux en croix : on a enlevé de la population les macroglobulinémiques; *b.* Points expérimentaux en cercles pleins : on a enlevé de la population les macroglobulinémiques et 18 malades graves entrant dans l'avant-dernier sous-groupe.

Partie basse de la figure : Les abscisses, comme ci-dessus. En ordonnées figure la distribution des malades graves dans l'échelle des R_3.

Fig. 2. — Corrélation entre le taux des α-2-globulines et le taux des euglobulines.

En abscisses sont portées les rangs augmentant en α-2-globulines.

Courbe 1 (cercles vides) : corrélation pour la totalité de la population;
» 2 (croix) : corrélation après l'enlèvement des macroglobulinémiques;
» 3 (cercles pleins) : corrélation après l'enlèvement des macroglobulinémiques et de 8 malades graves entrant dans le sous-groupe 3.

La valeur moyenne normale du taux des α-2-globulines se déplace un peu vers les rangs plus élevés lors des deux mutilations successives de la population; les deux flèches marquent la position initiale et la position finale de cette valeur.

a donné, d'autre part, selon le test d'homogénéité, les résultats suivants :

		$\left(\frac{\text{Euglobulines}}{\text{Globulines}}\right)$.	Euglobulines.	Albumines.	Globulines.
Corrélations en σ	I. Malades......	+7,84	+9,02	— 7,68	+2,28
	II. Normaux.....	—8,2	—9,4	+13,9	—3,1

Des corrélations aussi intimes constituent des quasi certitudes. Aussi nous pouvons ériger en règle que le taux des euglobulines ne peut qu'augmenter dans les états morbides, exactement comme le taux de l'albumine ne peut que diminuer. Nous voyons qu'un grand nombre de sujets échappent à cette règle en ce qui concerne le taux des globulines.

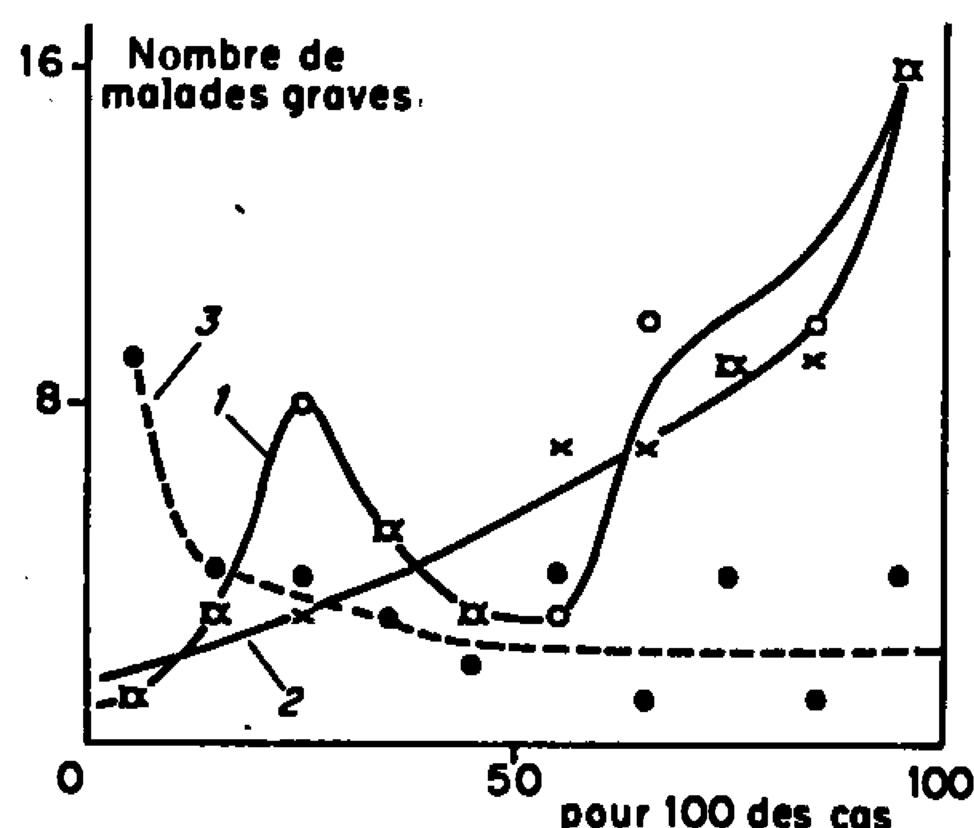


Fig. 3. — Distribution de certains types de malades dans l'échelle des rangs en α-2-globulines.

Courbe 1 (cercles vides) : distribution initiale des malades graves.

» 2 (croix) : distribution des malades graves après l'enlèvement de huit d'entre eux, entrant dans le sous-groupe 3.

» 3 (cercles pleins) : distribution des macroglobulinémiques.

Les résultats numériques, calculés de la même manière, étaient les suivants pour trois paramètres dans le cas de 50 sujets bien portants et 73 malades graves pris sur une population totale de 450 sujets :

		$\left(\frac{\text{Euglobulines}}{\text{Globulines}}\right)$.	Euglobulines.	α-2-globulines.
Corrélations en σ	I. Malades......	+7,11	+7,11	+5,93
	II. Normaux.....	—6,78	—5,93	+2,1

Nous voyons que bien peu de marge sépare les bien portants des malades graves dans le cas des α-2-globulines.

Une frappante analogie existe, enfin, entre la distribution des malades graves dans l'échelle paramétrique et les courbes de corrélations lorsque, pour ces dernières, nous choisissons, soit le taux des euglobulines, soit le rapport : euglobulines/globulines, comme variable dépendante. Dans

la figure 1 nous avons comparé la courbe de corrélation à la distribution des malades graves dans le cas du couple de paramètres : euglobulines/globulines-R_3. Rappelons que ce dernier évalue, à partir des données de la fiche réticulo-endothéliale, le rapport : γ-globulines α-globulines ([1]). Si la diminution de R_3 constitue une règle commune aux valeurs élevées du rapport : euglobulines/globulines, et aux malades graves, pour certains de ces derniers des valeurs élevées du rapport se retrouvent bien que R_3 soit lui-même élevé. Soulignons que des macroglobulinémiques n'ont pas été pris en considérations dans ce dénombrement.

La comparaison entre les figures 2 et 3 montre que la distribution des taux euglobuliniques dans l'échelle des rangs augmentant en α-2-globulines dessine la courbe composite résultant de la distribution dans la même échelle à la fois des malades graves non macroglobulinémiques et des macroglobulinémiques. Or s'il est normal que l'augmentation du taux de IgM entraîne une augmentation du taux des euglobulines même lorsque la concentration des α-2-globulines est faible, on ne comprend pas comment le taux des euglobulines puisse augmenter chez les malades graves non macroglobulinémiques à la fois pour les taux faibles et les taux élevés des α-2-globulines.

Deux explications s'imposent *a priori*. Soit il existe une globuline particulière appelée par excellence à former avec d'autres globulines des composés insolubles en présence de faibles forces ioniques et le taux de ce composant, très faible à l'état normal, augmente fortement lors des maladies graves; soit la structure secondaire de certains composants quantitativement importants (par exemple IgG) se modifie au cours de ces dernières.

(*) Séance du 7 décembre 1966.

(1) G. Sandor, Th. Julliard et M. Sandor, *Ann. Biol. clin.*, 21, 1963, p. 241.

(2) *J. Soc. stat. Paris*, 99, 1958, p. 254.

(*Institut Pasteur, Paris*, 15e.)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE APPLIQUÉE. — *Interprétation des spectres infrarouges des dimercapto-3.3 thiényl-2′.1 propène-2 one-1 et dimercapto-3.3 phényl-1 propène-2 one-1* [1] *entre* 1800 *et* 625 cm^{-1} : *mise en évidence d'une chélation* C=O...H—S. Note (*) de MM. **Pierre Saumagne, Patrick Dorval** et **Jean-Jacques Péron**, présentée par M. Jean Lecomte.

On propose une interprétation du spectre de deux dimercaptopropénones, entre 1800 et 625 cm^{-1}. La position anormalement basse de la fréquence attribuée au vibrateur C=O, vers 1560 cm^{-1}, est expliquée par une association intramoléculaire C=O...H—S.

Dans le cadre d'une étude spectroscopique d'une série de dérivés thiophéniques [2] nous avions noté sur le spectre du composé (I) la position anormalement basse de la fréquence ν(C=O). Ceci nous a incités à entreprendre une analyse infrarouge plus complète du composé (I) et de son homologue benzénique (II). A l'occasion de la préparation d'une série de composés du type bis-(méthylthio)-3.3 thiényl-2′.1 propène-2 one-1, Plister avait seulement relevé quelques bandes qu'il assignait au cycle thiophénique [3].

Dans le tableau I sont rassemblées nos attributions. Sur le spectre du composé (II), nous avons situé les absorptions du noyau aromatique, à partir de l'interprétation des spectres de vibrations de molécules C_6H_5COY proposée par Garrigou-Lagrange et coll. [4]. Pour le composé (I), les fréquences de vibration caractéristiques du cycle thiophénique sont attribuées à partir de l'étude des thiophènes-2 substitués déjà citée [2]. La comparaison entre les spectres des deux composés nous permet de caractériser un certain nombre de bandes attribuables au substituant. C'est ainsi que les absorptions situées à 1356 et 837 cm^{-1} sur le spectre de la thiényl-2 dimercaptopropénone, à 1360 et 821 cm^{-1} sur celui de la phényldimercaptopropénone, peuvent être attribuées au vibrateur CH; en effet, on attend les vibrations de déformation δ(CH) et γ(CH) respectivement vers 1330-1360 et 790-840 cm^{-1} dans un système C_2HR_3 [5]. Nous proposons d'attribuer aux vibrations de déformation plane δ(SH) du groupement $C(SH)_2$ les absorptions situées à 956 et 910 cm^{-1} (composé I) ou à 960 et 910 cm^{-1} (composé II), par comparaison avec les spectres des dérivés S-diméthylés correspondants; la vibration δ(SH) a d'ailleurs été située vers 920 cm^{-1} pour le benzènethiol [[6], [7], [8]]. On observe un doublet d'absorption intense, situé à 795-786 cm^{-1} sur le spectre du dérivé thiophénique, à 792-788 cm^{-1} sur celui du dérivé benzénique : nous attribuons ces doublets aux vibrations de valence C_{aliph}—S. Celles-ci apparaissent généralement entre 700 et 600 cm^{-1} [5]; cependant, Mecke et coll. ont

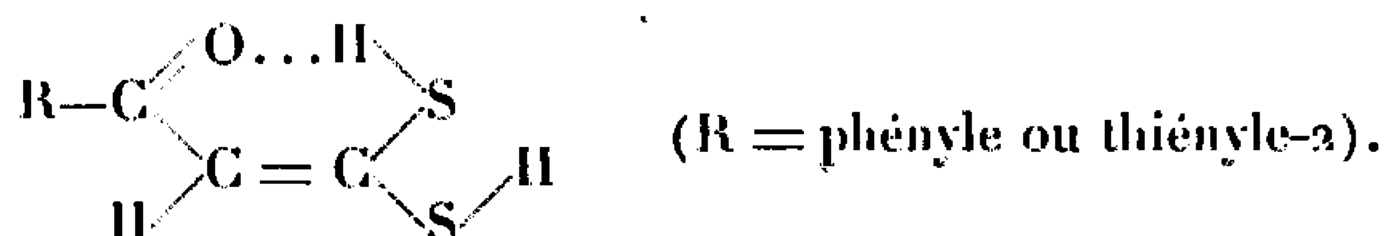
TABLEAU I.

ν_{obs} (cm^{-1}) (*) (Composé I).	Attribution aux modes de vibration du cycle thiophénique [*cf.* réf. [2]].	du substituant [*cf.* texte].	du cycle benzénique [*cf.* réf. [1]].	ν_{obs} (cm^{-1}) (*) (Composé II).
1655	–	ν(C=O) libre	–	1684
–	–	–	8 *a*	1592
–	–	–	8 *b*	1581
1567	–	ν(C=O) chélatée	–	1550
1550	–	ν(C=C)	–	1550
1512	14	–	–	–
–	–	–	19 *a*	1485
–	–	–	19 *b*	1450
1415	5	–	–	–
1356	–	δ(C—H)	–	1360
1356	4	–	–	–
–	–	–	3	1295
–	–	–	« *e* »	1245
1240	« vibration couplée »	–	–	–
1220 (ép.)	16	–	–	–
–	–	–	9 *b*	1152
–	–	–	18 *b*	1092
1080	6	–	–	–
1063	–	Chaîne carbonée	–	1064
1031	7	–	–	–
–	–	–	18 *a*	1021
–	–	–	12	997
–	–	–	17 *a*	970
956	–	δ(SH)	–	960
940	–	Chaîne carbonée	–	948
910	–	δ(SH)	–	910
–	–	–	17 *b*	919
895	9	–	–	–
860	17 et 20	–	–	–
837	–	γ(CH)	–	821
795 }	–	–	–	{ 792
786 }	–	ν(CS)	–	{ 788
751	18	–	11	756
718	19	–	–	–
664	3 ou 8	–	4	678

(*) Spectres des composés solides dispersés dans KBr. Spectromètre « Perkin Elmer 225 » ; réseau 150 traits/mm de 1800 à 1000 cm^{-1}, réseau 30 traits/mm de 1000 à 625 cm^{-1}, largeur spectrale de fente environ 1 cm^{-1} de 1800 à 625 cm^{-1}.

observé que dans le groupement $\begin{matrix}-S\\-S\end{matrix}\!\!>C{=}X$ les fréquences de vibration C—S montent vers 800-900 cm^{-1}, tandis que l'absorption correspondante devient plus intense [9]. Les bandes situées à 1063 et 940 cm^{-1} (I), 1064 et 948 cm^{-1} (II) pourraient provenir de la chaîne carbonée.

Sur les spectres des composés (I) et (II), il reste à interpréter deux bandes observées entre 1700 et 1500 cm^{-1} : l'une, large et intense, située à 1550 cm^{-1} pour le composé (II), à 1567 cm^{-1} accompagnée d'un épaulement vers 1550 cm^{-1} pour le composé (I), l'autre, plus fine et moins intense, placée à 1684 cm^{-1} (II) ou 1655 cm^{-1} (I). L'étude des spectres des deux dérivés S-diméthylés explique ces absorptions : en effet, la bande fine et intense à 1597 cm^{-1} pour le dérivé thiophénique, à 1626 cm^{-1} pour le dérivé benzénique, est attribuée à la vibration de valence $\nu(C=O)$. On peut expliquer les valeurs très basses de ces fréquences en admettant la conjugaison du groupement carbonyle avec la double liaison éthylénique et le cycle, à laquelle s'ajoute peut-être une interaction avec un atome de soufre ([0]). En outre, le pouvoir de conjugaison du thiényle-2, plus grand que celui du phényle, explique le glissement de la vibration de valence C=O de 29 cm^{-1} vers les basses fréquences; on trouve également un écart de 31 cm^{-1} entre les fréquences de vibration $\nu(C=O)$ de l'acétyl-2 thiophène (1658 cm^{-1}) et de l'acétophénone (1689 cm^{-1}). Nous proposons donc d'attribuer au vibrateur CO les absorptions à 1684 et 1655 cm^{-1} ($\Delta\nu = 29$ cm^{-1}) relevées sur les spectres des corps (I) et (II). Mais la faible intensité de ces bandes suggère d'expliquer le massif d'absorption très intense, situé vers 1560 cm^{-1}, par la formation d'une association sur le groupement C=O. L'étude du modèle moléculaire et le calcul élémentaire de la distance O...S_{alIph} permettent de proposer la forme chélatée suivante :



Des effets de concentration ont été effectués sur les composés (I) et (II). Dans la région des vibrations $\nu(C=O)$, l'absorption propre du cyclohexane ne permet de suivre que le comportement de la bande associée; la bande libre est étudiée sur les spectres des corps dissous dans le tétrachlorure de carbone. Aucun balancement d'intensité n'intervient par dilution : il faut donc écarter l'hypothèse d'associations intermoléculaires et admettre l'existence de la forme chélatée proposée. Nous attribuons les absorptions à 1567 ou 1550 cm^{-1} à la vibration $\nu(C=O)$ chélatée. L'épaulement, situé à 1550 cm^{-1} dans le dérivé thiophénique, est alors attribué à la vibration de valence de la double liaison éthylénique : dans le cas du dérivé benzénique, l'absorption correspondant à cette vibration est noyée dans le massif à 1550 cm^{-1}.

L'effet de la chélation sur le vibrateur S—H est difficilement observable, car l'absorption correspondante reste très faible en infrarouge; en outre, de très nombreuses harmoniques tombent dans cette région.

(*) Séance du 19 décembre 1966.

(1) Dans la suite de la Note nous désignerons ces composés par (I) et (II) respectivement,

(2) P. Saumagne, J.-J. Péron et J. M. Lebas (en préparation).

([3]) A. Pfister, *Thèse 3e cycle*, Caen, 1960.
([4]) C. Garrigou-Lagrange, N. Claverie, J.-M. Lebas et M.-L. Josien, *J. Chim. Phys.*, 58, 1961, p. 559.
([5]) C. N. R. Rao, *Chemical applications of infrared spectroscopy*, Academic Press Inc. Publishers, New York, 1963.
([6]) C. Garrigou-Lagrange, J.-M. Lebas et M.-L. Josien, *Spectrochim. Acta*, 12, 1958, p. 305.
([7]) R. A. Nyquist et J. C. Evans, *Spectrochim. Acta*, 17, 1961, p. 795.
([8]) J. Lecomte, *Handbuch der Physik*, 26, S. Flugge, Springer-Verlag, Berlin, 1958.
([9]) R. Mecke, R. Mecke et A. Luttringhaus, *Chem. Ber.*, 90, 1957, p. 975.
([10]) Y. Mollier, F. Terrier et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1778.

(Laboratoire de Spectrochimie moléculaire,
Faculté des Sciences de Brest,
avenue Victor-Le-Gorgeu, Brest, Finistère.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude de l'influence du silicium sur l'énergie de défaut d'empilement dans des aciers inoxydables du type* 18 % Cr-10 % Ni. Note (*) de MM. **Barry Thomas**, **Guy Henry**, **Jean Plateau** et **Joseph Hochmann**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les structures d'écrouissage d'aciers inoxydables du type 18-10, à teneurs variables en silicium, ont été étudiées par microscopie électronique. Ces essais montrent que, dans ces aciers, l'énergie de défaut d'empilement diminue progressivement lorsque la teneur en silicium augmente.

Dans une Note antérieure [1] J. Hochmann et J. Bourrat ont signalé l'influence bénéfique d'additions de silicium (jusqu'à 4,5 %) sur la tenue à la corrosion sous tension, dans certains milieux, d'aciers inoxydables austénitiques du type 18-10. D'autre part, de nombreux auteurs [[2], [3]] ont constaté qu'il existe une corrélation entre la répartition des dislocations dans les métaux et la sensibilité à la corrosion sous tension de ceux-ci : les métaux et alliages présentant après écrouissage une structure dite « planaire » dans laquelle les dislocations restent dans leur plan de glissement, sont sensibles à la corrosion sous tension, tandis que ceux où les glissements déviés se produisent facilement, et qui, de ce fait, présentent une répartition cellulaire des dislocations, sont particulièrement résistants à ce type de corrosion.

Pour tenter de vérifier si cette corrélation existe également dans le cas des aciers inoxydables au silicium, nous avons étudié, par microscopie électronique sur lames minces, les structures d'écrouissage de ces aciers, à la température ambiante.

Les essais ont porté à la fois sur des aciers industriels et sur des aciers synthétiques. Ces derniers ont été élaborés sous vide à partir de matières premières de bonne pureté, dans lesquelles les éléments résiduels étaient essentiellement le fer et le silicium. Les compositions chimiques des aciers utilisés sont indiquées dans le tableau I.

Tableau I.

	C.	Cr.	Ni.	Si.
Aciers industriels	0,02	16,5	13,9	2
	0,02	15,7	14,8	4,4
Aciers synthétiques (niveau résiduel d'impuretés inférieur à 0,1 %)...	0,01	17,8	14,1	<0,01
	0,01	17,7	14	0,9
	0,01	17,4	13,6	1,9
	0,01	17,2	13,8	2,8
	0,01	17,1	13,7	3,7

Pour des conditions expérimentales semblables, on n'observe pas de différence dans l'aspect et la répartition des dislocations entre les aciers synthétiques et les aciers industriels. Les figures 1 à 6 montrent les confi-

gurations couramment observées dans les aciers à faible et à forte teneur en silicium, pour différents taux de déformation par traction. On constate que dans l'acier contenant 3,7 % de silicium, l'écrouissage conduit à la formation de nombreux défauts d'empilement, c'est-à-dire à une structure planaire; au contraire, dans l'acier sans silicium, les dislocations sont disséminées dans la matrice, et, pour les taux d'écrouissage les plus élevés, elles tendent à former des cellules.

On sait que le facteur principal qui règle la configuration des dislocations dans les métaux et alliages cubiques à faces centrées — mis à part ceux dont la structure présente un ordre à grande distance — est l'énergie de défaut d'empilement γ : une valeur faible de ce facteur favorisant la décomposition des dislocations, empêche le glissement dévié et conduit à une structure planaire, tandis qu'à une valeur élevée de γ correspond une structure cellulaire. Nous avons, pour les aciers étudiés, déterminé la valeur de l'énergie de défaut d'empilement par la méthode des nœuds triples. Les formules théoriques de Brown ([4]) ont été utilisées pour les calculs. Les figures 7 à 10 montrent des exemples des nœuds observés dans les aciers synthétiques pour différentes teneurs en silicium. On constate que la dimension des nœuds augmente lorsque la teneur en silicium croît. Les valeurs de γ déterminées ont été reportées sur les courbes de la figure 11. Elles montrent que *l'énergie de défaut d'empilement diminue progressivement lorsque la teneur en silicium augmente, dans les limites des essais effectués.*

Il semble donc que, dans ces aciers inoxydables, contrairement à ce qu'on observe généralement, une faible énergie de défaut d'empilement ne conduit pas à une mauvaise tenue à la corrosion sous tension. Le mécanisme par lequel des dislocations planaires favorisent la corrosion sous tension n'est pas connu. On peut penser que la géométrie des lignes de

EXPLICATION DES PLANCHES.

Planche I.

Fig. 1. — (G × 28 000). Acier à 0,01 % de silicium.
Fig. 2. — (G × 28 000). Acier à 3,7 % de silicium.
Taux de déformation : 2 %.

Fig. 3. — (G × 28 000). Acier à 0,01 % de silicium.
Fig. 4. — (G × 28 000). Acier à 3,7 % de silicium.
Taux de déformation : 5 %.

Fig. 5. — (G × 28 000). Acier à 0,01 % de silicium.
Fig. 6. — (G × 28 000). Acier à 3,7 % de silicium.
Taux de déformation : 18 %.



Fig. 1.

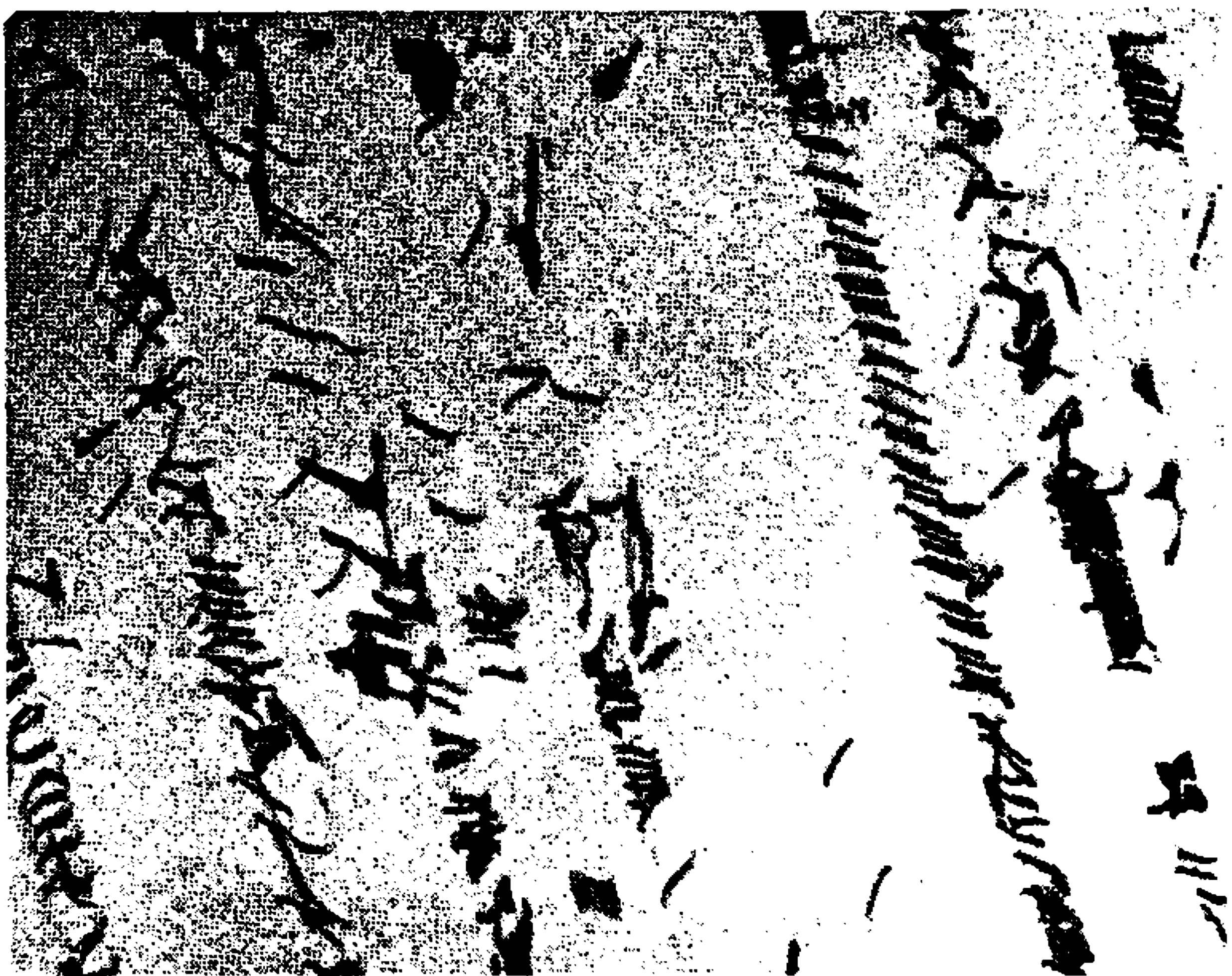


Fig. 2.

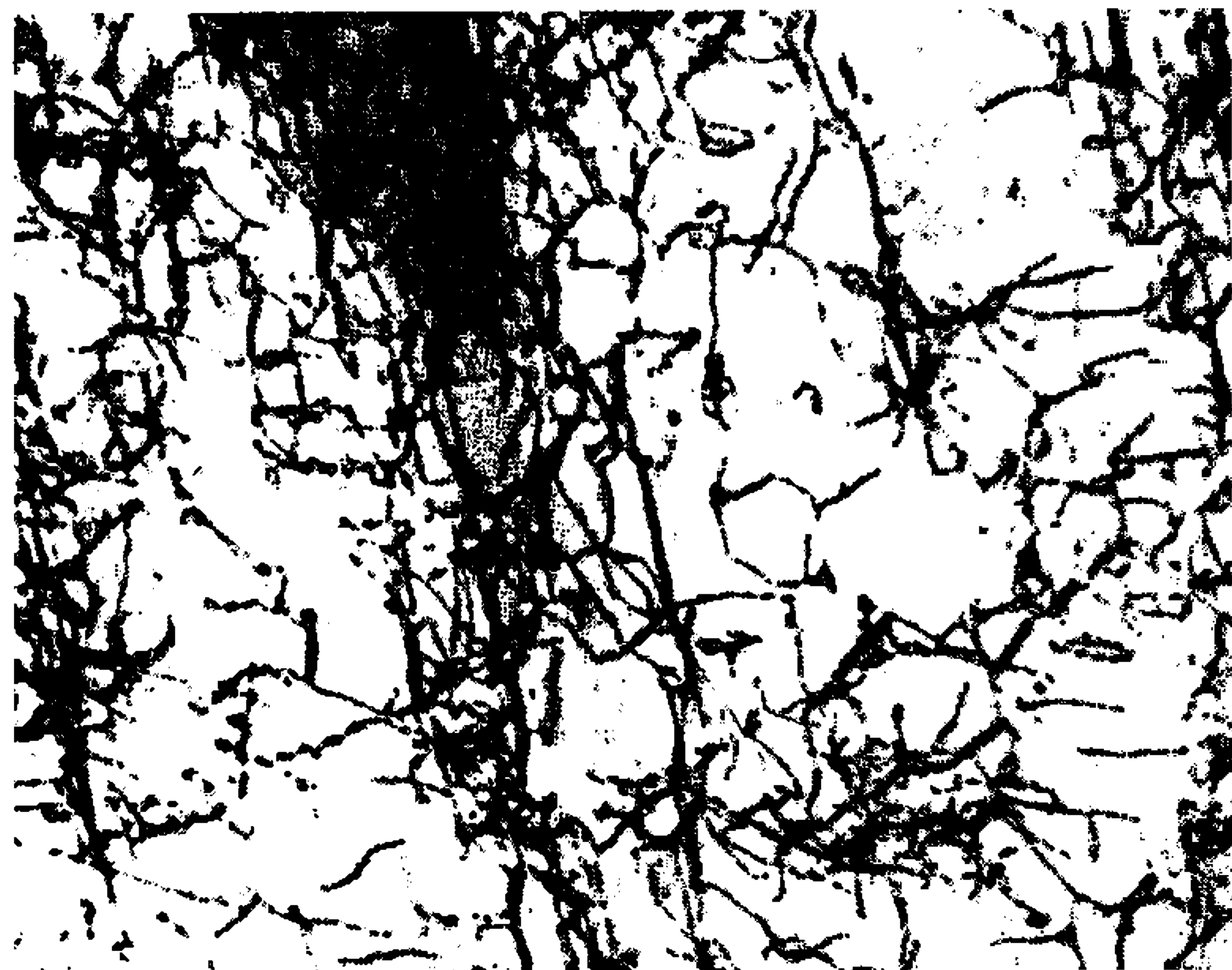


Fig. 3.

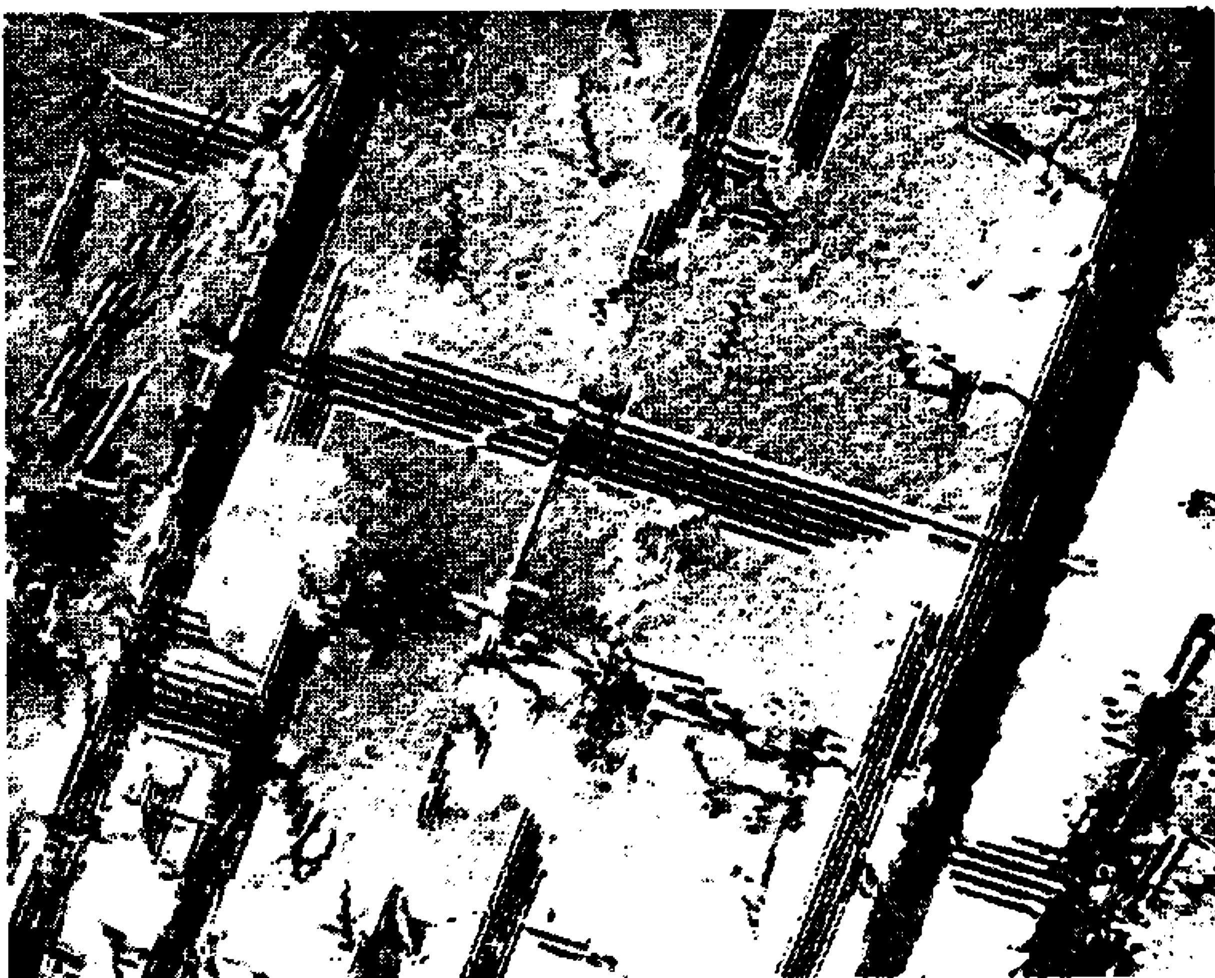


Fig. 4.

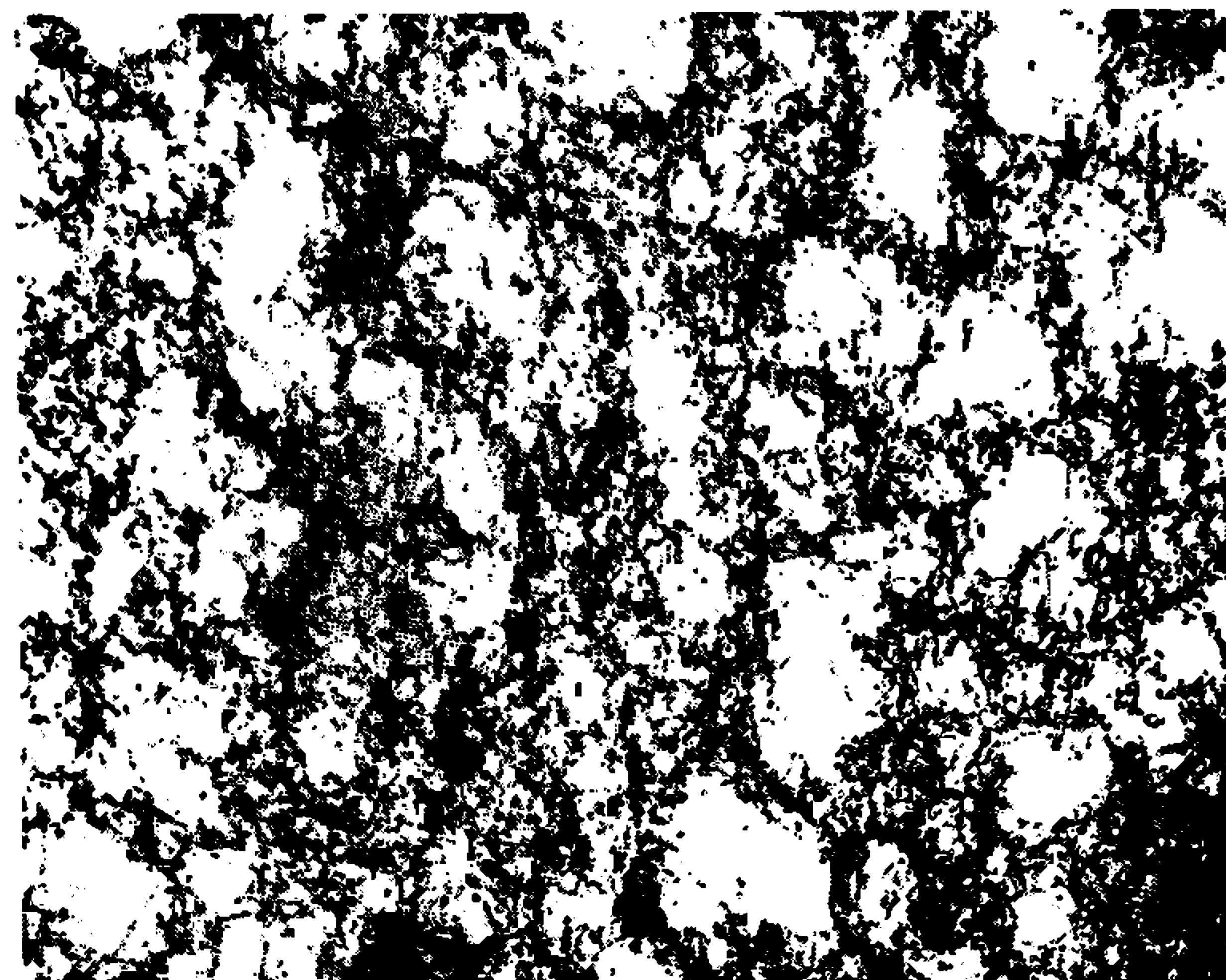


Fig. 5.



Fig. 6.



Fig. 7.



Fig. 8.

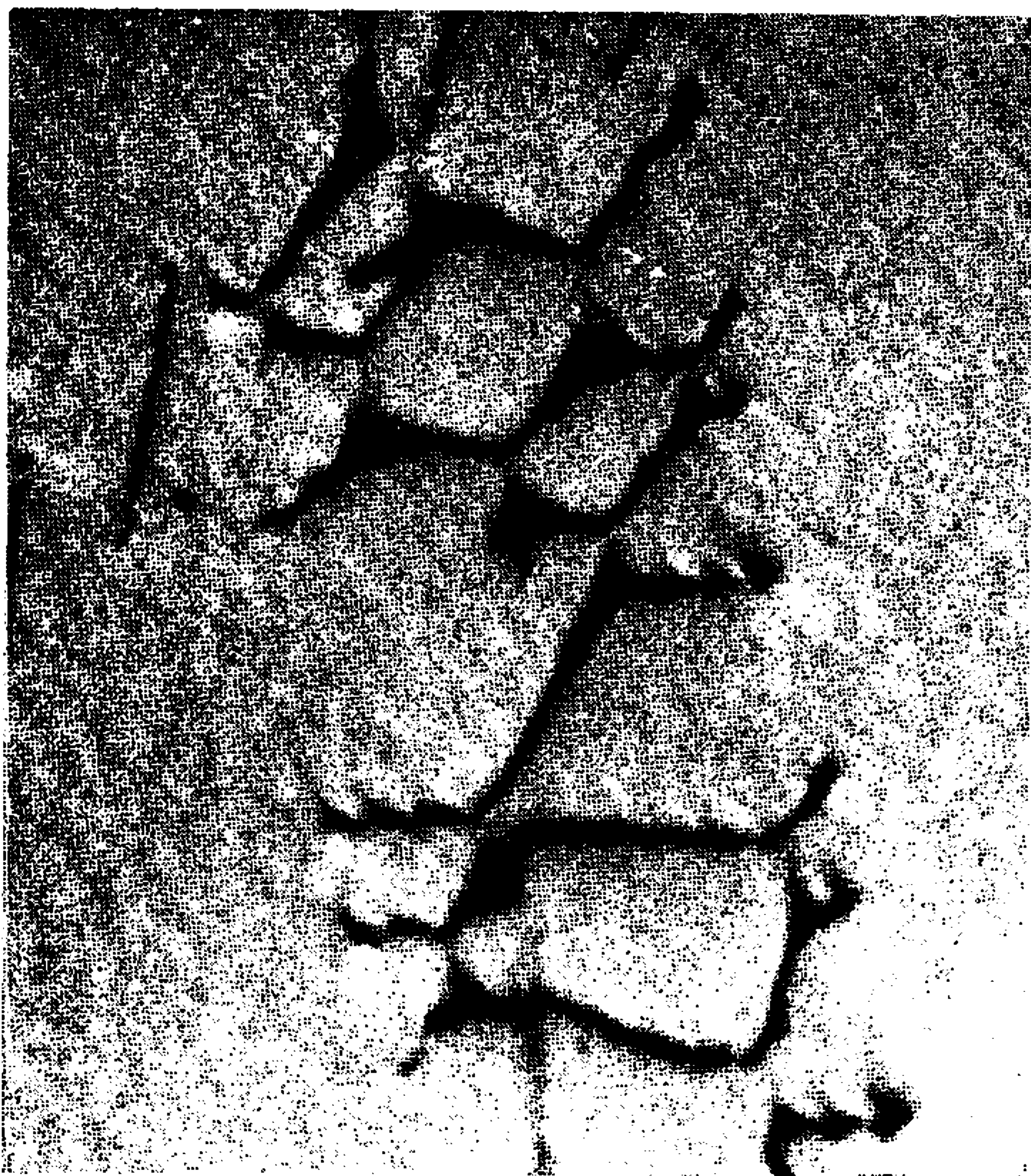


Fig. 9.



Fig. 10.

Planche II.

Fig. 7. — (G × 100 000). Acier à 0,9 % de silicium.

Fig. 8. — (G × 100 000). Acier à 1,9 % de silicium.

Fig. 9. — (G × 100 000). Acier à 2,8 % de silicium.

Fig. 10. — (G × 100 000). Acier à 3,7 % de silicium.
Évolution de la dimension des nœuds,
en fonction de la teneur en silicium, dans les aciers synthétiques.

glissement y joue un rôle important, et que dans le cas présent, le silicium a une action sur la passivation des surfaces fraîches créées au niveau de ces lignes par la déformation.

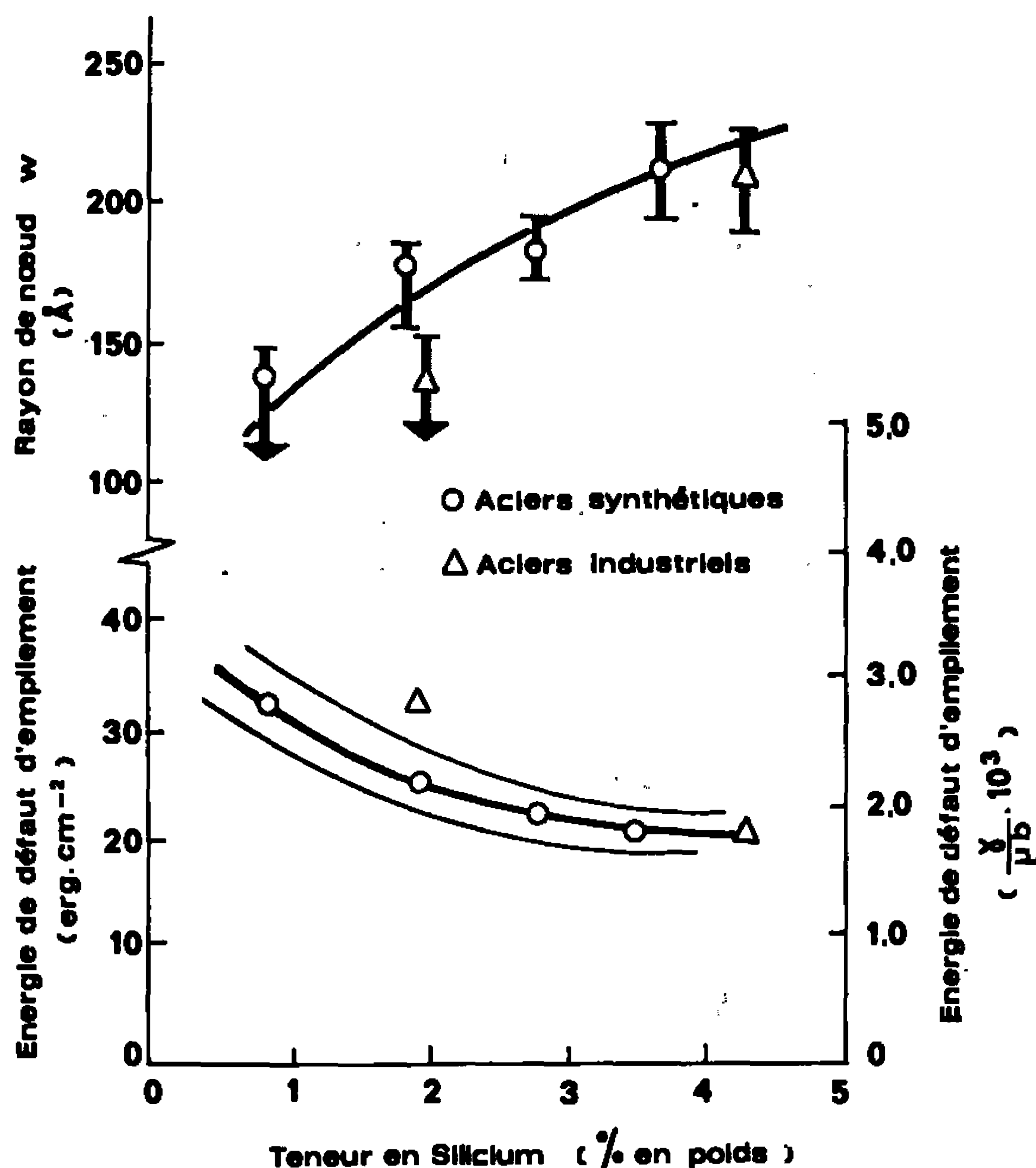


Fig. 11.

En haut : variation de la dimension des nœuds en fonction de la teneur en silicium.
En bas : énergie de défaut d'empilement.

Il faut signaler, d'autre part, que les aciers synthétiques, quelle que soit leur teneur en silicium, ont une meilleure résistance à la corrosion sous tension dans le chlorure de magnésium que les aciers industriels correspondants. Ces résultats, confirmant ceux d'autres auteurs [5], montrent

que le degré de pureté joue un rôle important dans la tenue des métaux et alliages à la corrosion sous tension.

(*) Séance du 28 novembre 1966.

(1) J. Hochmann et J. Bourrat, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3416.
(2) P. R. Swann, *Corrosion*, 13, 1963, p. 102 *t*.
(3) D. L. Douglass, G. Thomas et W. R. Roser, *Corrosion*, 20, 1964, p. 15 *t*.
(4) L. M. Brown, *Phil. Mag.*, 10, 1964, p. 441.
(5) Cunha Belo, P. Berge, J. Montuelle et G. Chaudron, *Corrosion et Anti-Corrosion*, 12, no 7, 1964, p. 297.

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie française,*
(185, *rue du Président-Roosevelt, Saint-Germain-en-Laye, Yvelines.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Détermination de la structure de la couche d'adsorption du soufre sur la face* (100) *du cuivre*. Note (*) de MM. **Jean-Louis Domange** et **Jacques Oudar**, présentée par M. Georges Chaudron.

La structure de la couche d'adsorption du soufre sur la face (100) du cuivre a été déterminée par la diffraction des électrons de faible énergie grâce à l'emploi du soufre radioactif pour la détermination du contenu de la maille élémentaire.

Il y a quelques années l'un de nous a réalisé une étude de la chimisorption réversible du soufre sur le cuivre mis en présence de mélanges hydrogène-sulfure d'hydrogène [1]. La méthode utilisée, basée sur l'emploi de soufre radioactif de haute activité spécifique, permettait de mesurer de façon précise les quantités fixées par unité de surface dans des conditions déterminées de température et composition de l'atmosphère et de tracer ainsi des isothermes d'adsorption. La présence d'un palier sur ces isothermes traduisait l'existence d'un état de saturation de la surface dû à la formation d'une monocouche de soufre adsorbé. La valeur maximale ainsi trouvée, correspondant à un poids de soufre de $(3{,}9 \pm 0{,}4) \cdot 10^{-5}$ mg/cm^2, s'est révélée dans la limite des erreurs expérimentales la même quelle que soit l'orientation cristalline du métal.

Nous avons de nombreuses raisons de penser que, dans ces expériences, le taux de rugosité de la surface était très voisin de l'unité. Ces données étaient cependant insuffisantes pour permettre de prévoir, sur une face d'orientation déterminée, l'arrangement des atomes de soufre adsorbés. Nous avons donc décidé d'étudier la structure de la couche d'adsorption sur les faces de grande densité, par la diffraction des électrons de faible énergie, technique dont on sait qu'elle est particulièrement adaptée à ce genre d'étude. Les résultats décrits dans cette Note sont relatifs à la face (100) du cuivre.

Nous avons utilisé des échantillons de cuivre de haute pureté (99,999 %) sous forme de plaquettes monocristallines dont la face principale était orientée à mieux que 2° près de l'orientation désirée. Un polissage électrolytique prolongé dans l'acide phosphorique permettait d'enlever les couches de métal perturbées par les traitements mécaniques préalables nécessaires à la préparation de la surface.

L'appareil de diffraction (marque Varian) était conçu suivant le principe de la post-accélération des électrons après diffraction, l'observation s'effectuant sur un écran fluorescent.

Après évacuation de l'appareil à mieux que 10^{-9} torr, la surface métallique était soumise à des traitements alternés de bombardement par des ions argon et chauffage à 700°C sous ultravide jusqu'à l'obtention d'un diagramme contrasté ne faisant apparaître que les taches caractéristiques de la structure superficielle du cuivre (*pl.* I, *fig.* 1 et 2). Cette procédure est

nécessaire pour obtenir une surface métallique aussi exempte que possible de contamination. Sur une surface ainsi préparée, nous avons tout d'abord étudié l'action du sulfure d'hydrogène.

A la température ordinaire, sous une pression en sulfure d'hydrogène de 5.10^{-6} torr on note, après quelques secondes d'exposition une évolution dans le diagramme qui traduit l'existence de différents états transitoires caractéristiques de structures mal cristallisées. Après 5 mn d'exposition on obtient un diagramme dont les taches de diffraction sont floues. Si l'on fait le vide à ce stade de la réaction le contraste du diagramme évolue, bien que l'apport en soufre soit supprimé, pour atteindre un maximum à l'issue d'une période de 2 h (*pl.* I, *fig.* 3, 4, 5 et 6). Cette amélioration du contraste est favorisée par une élévation de la température et s'effectue en quelques secondes seulement à 300°C. Elle traduit vraisemblablement la réorganisation de la couche d'adsorption dont la vitesse semble réglée par la mobilité des atomes constitutifs à la température considérée. Une fois cet état final atteint, une exposition de plusieurs minutes à la température ordinaire sous une pression de 5.10^{-4} torr en sulfure d'hydrogène ne provoque aucun changement perceptible dans le diagramme de diffraction et l'on peut penser que la couche d'adsorption est complète.

En effectuant la réaction en présence non plus de sulfure d'hydrogène mais de vapeur de soufre, on observe le même diagramme final. On obtient ainsi la preuve de la dissociation du sulfure d'hydrogène au contact du cuivre à des températures aussi basses que la température ordinaire. L'utilisation de sulfure d'hydrogène marqué au ^{35}S nous a permis de calculer le nombre d'atomes de soufre fixés en surface et responsables du diagramme. On trouve dans la limite des erreurs expérimentales, la valeur attribuée à une monocouche de soufre adsorbé dans les expériences de chimisorption réversible précédemment décrites. Nous pensons avoir ainsi atteint le même état de saturation.

On peut, à partir du diagramme précédent, déduire plusieurs structures pour la couche d'adsorption; la plus simple qui soit compatible avec le nombre d'atomes de soufre déterminé est celle que nous proposons sur les figures 1 et 2 de la planche II. Elle correspond à une valeur théorique de $3{,}85.10^{-5}$ mg de soufre fixé par centimètre carré, en excellent accord avec la valeur expérimentale donnée plus haut.

Conformément à une hypothèse récemment émise ([2]) et envisagée comme probable par l'un de nous dans la chimisorption du soufre sur

EXPLICATION DES PLANCHES.

Planche I.

Fig. 1 et 2. — Diagrammes du cuivre.
Fig. 3, 4, 5 et 6. — Diagrammes du sulfure de cuivre bidimensionnel. Répartition équiprobable des deux orientations possibles.

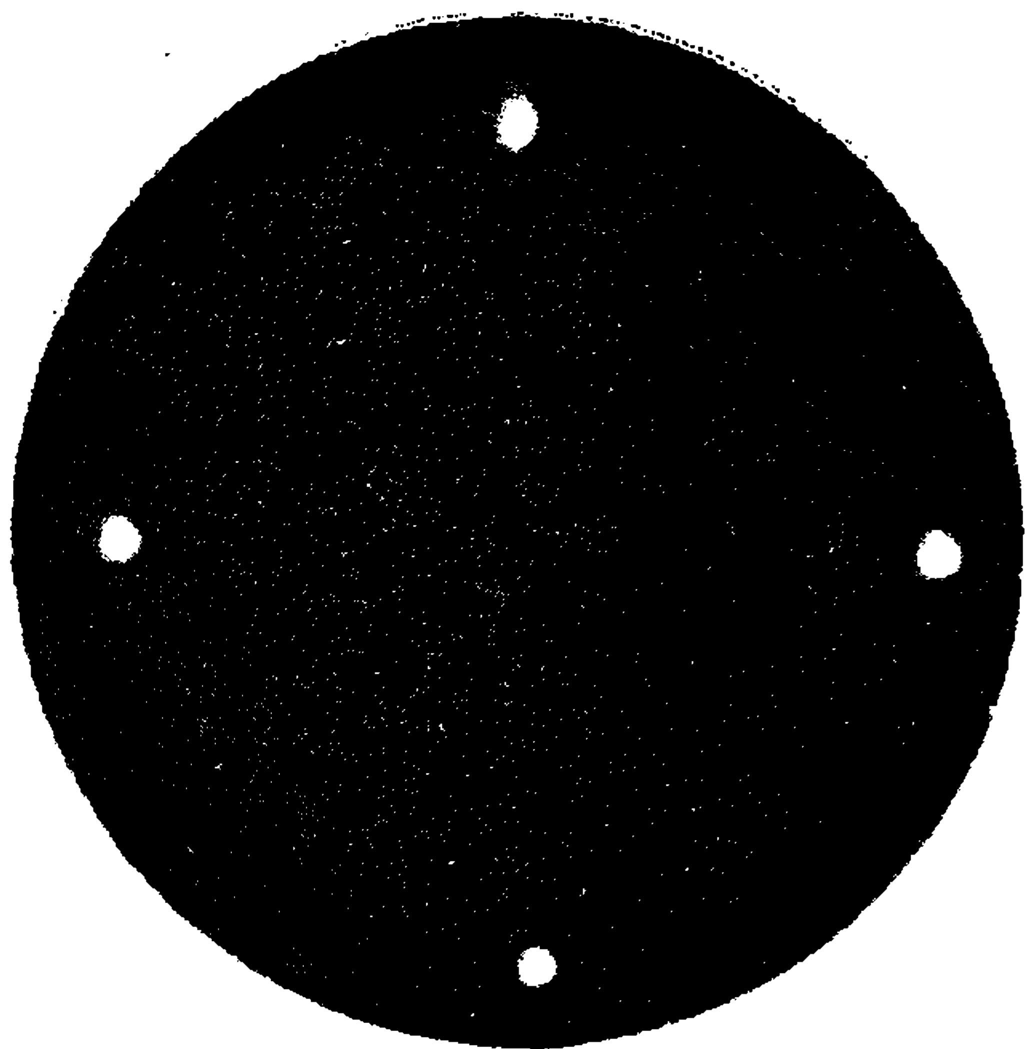


fig 1 80 v

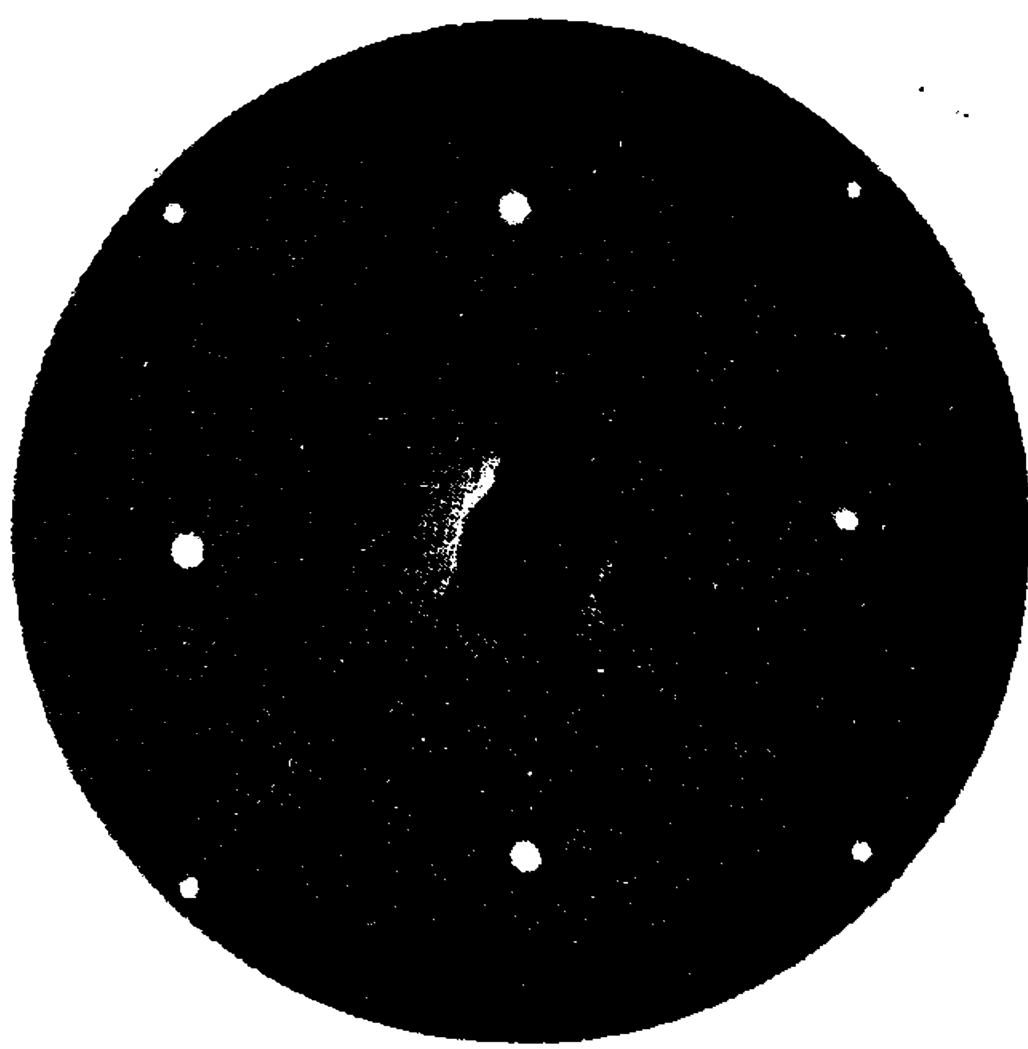


fig 2 120 v

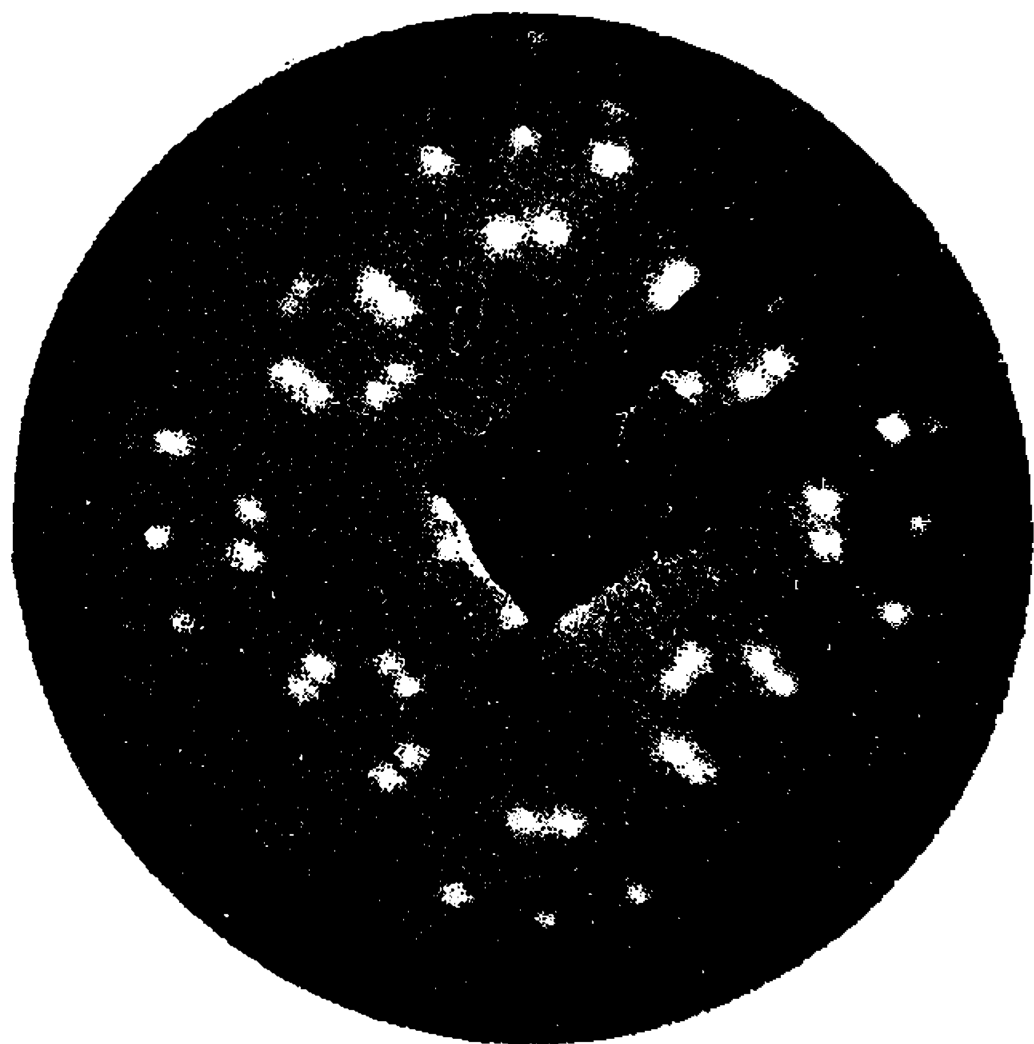


fig 3 80 v

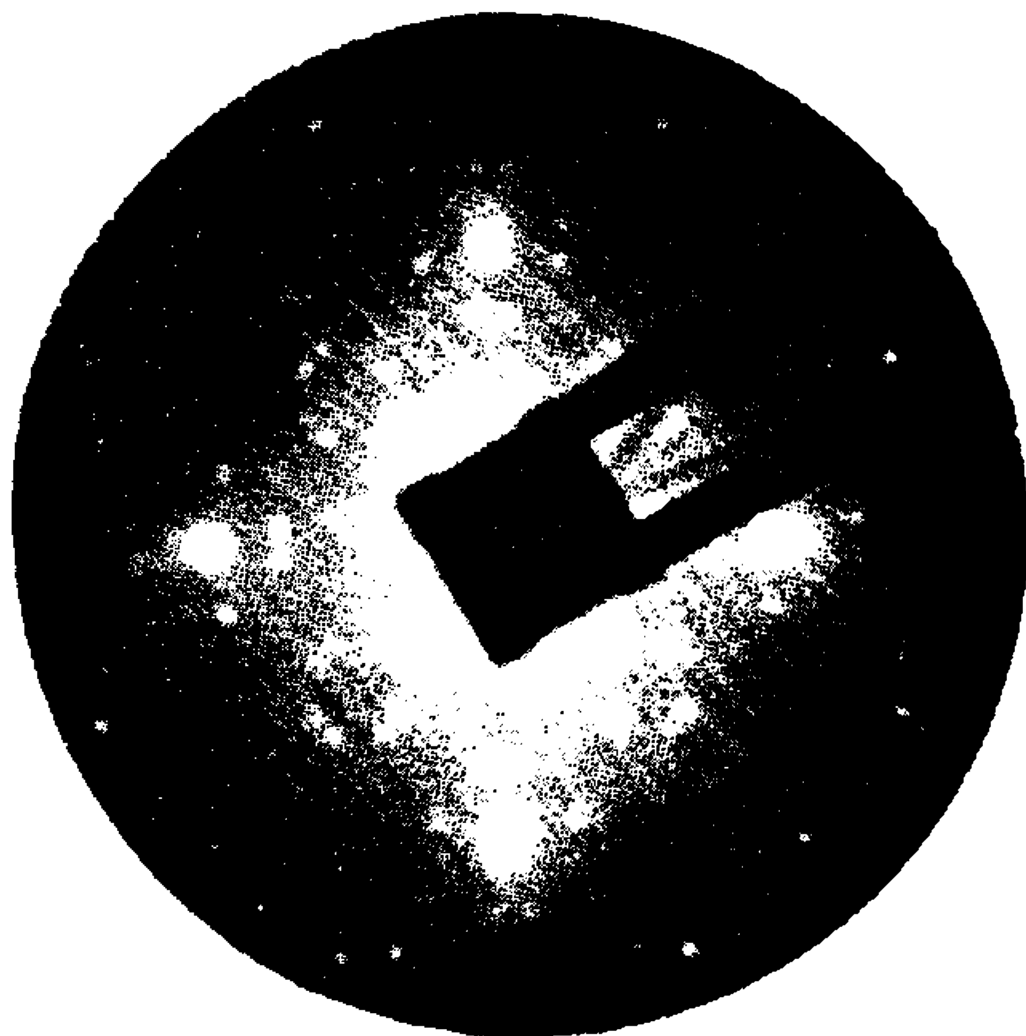


fig 4 120 v

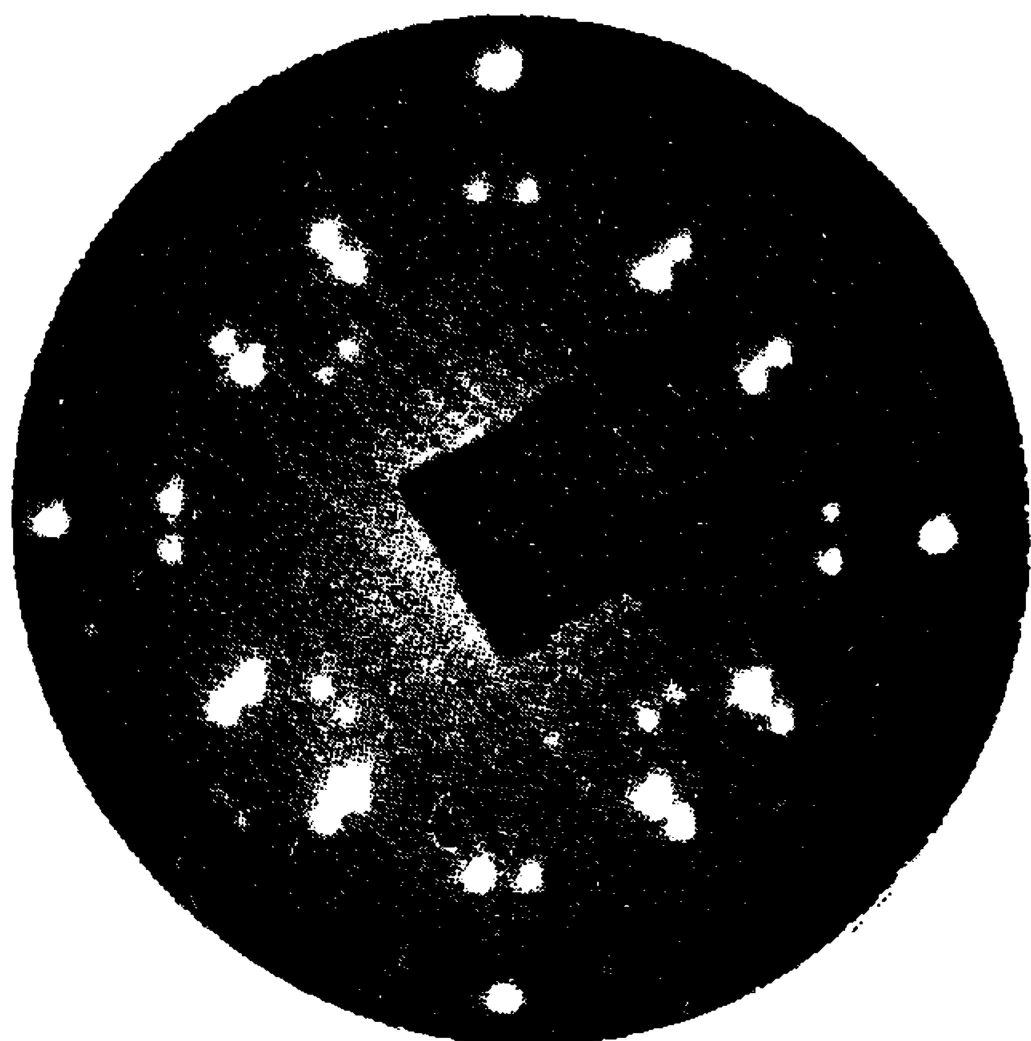


fig 5 65 v

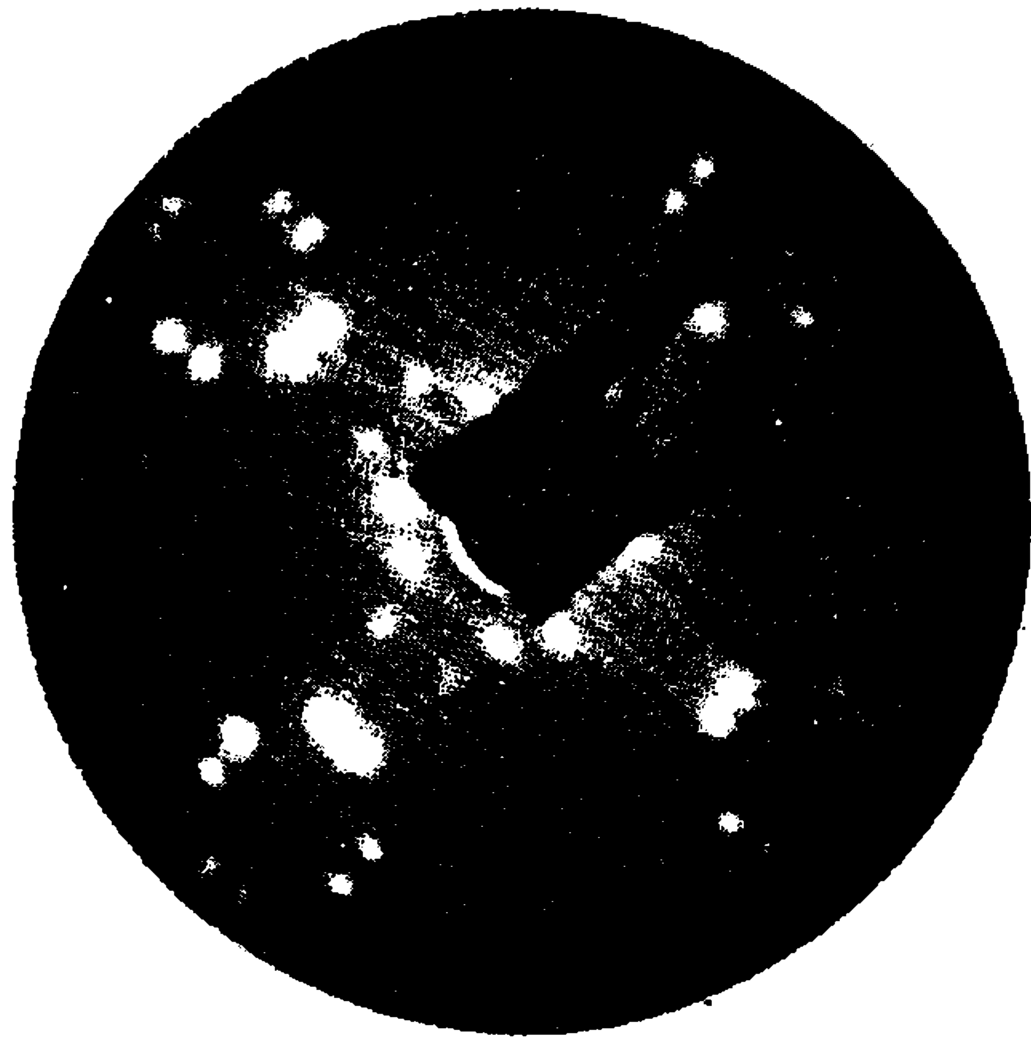


fig 6 44 v

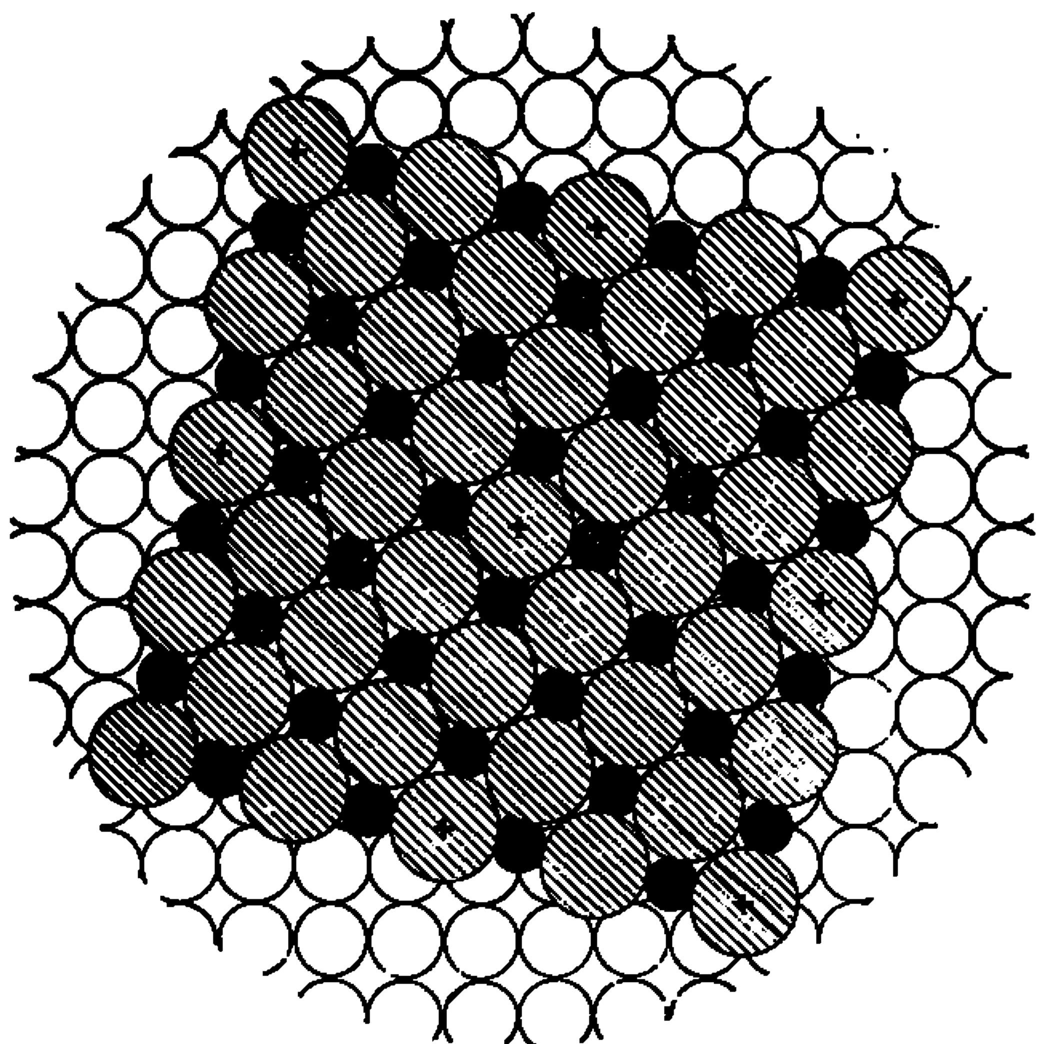


fig 1

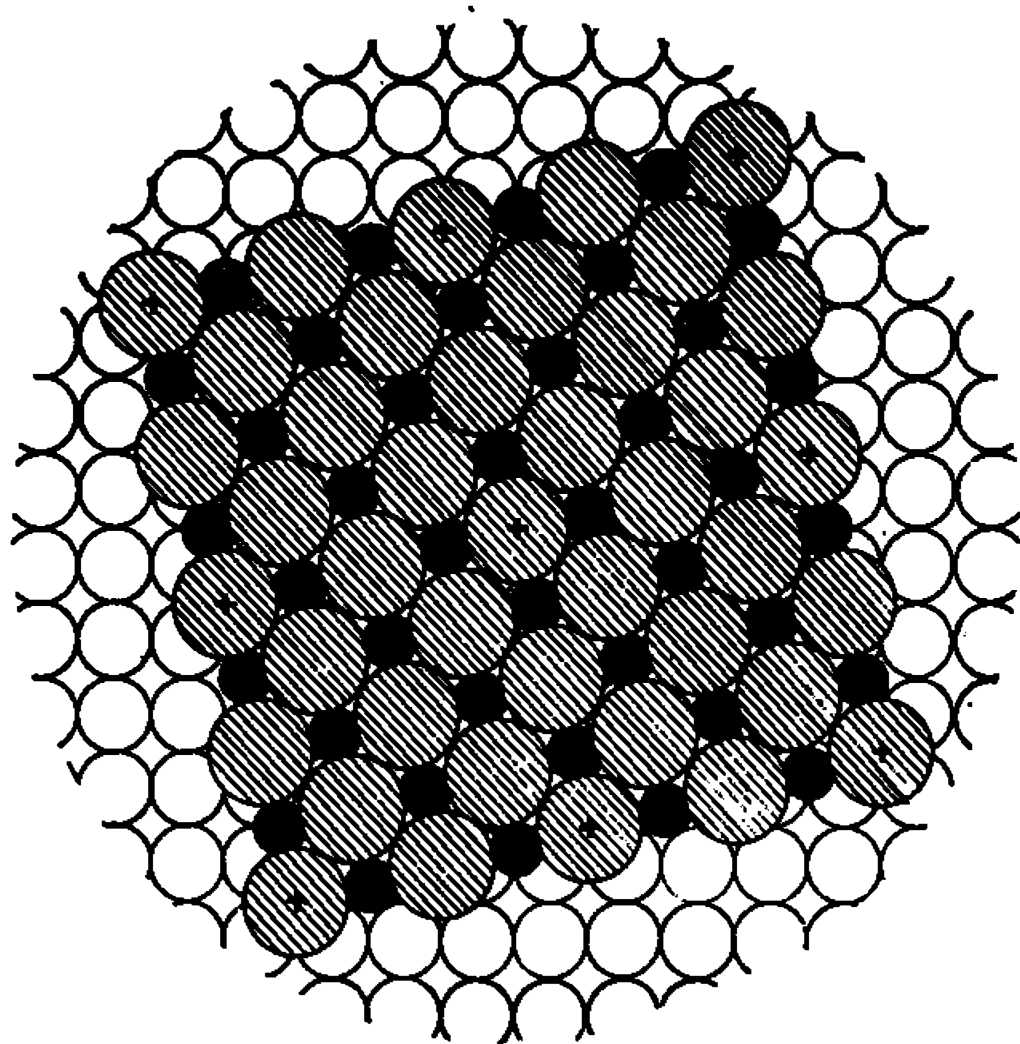


fig 2

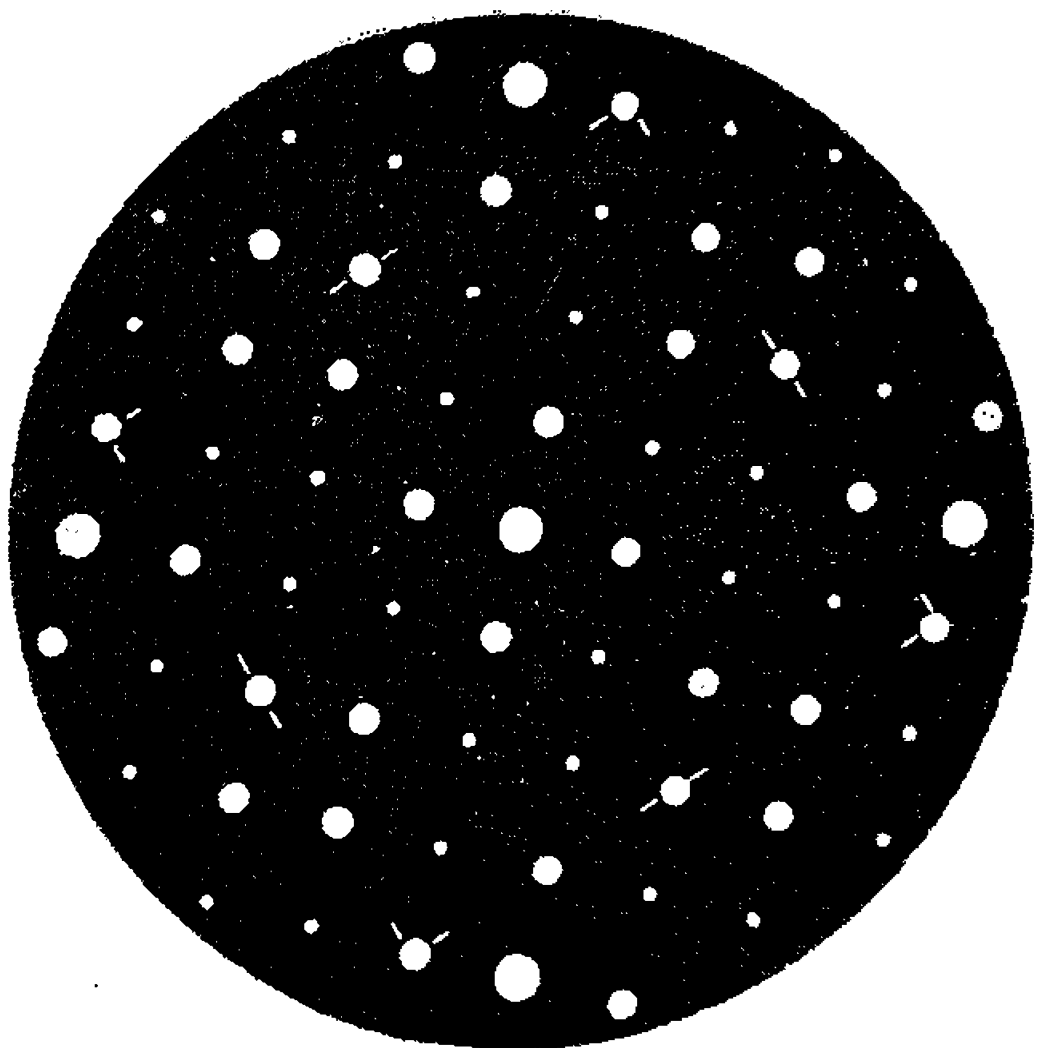


fig 3

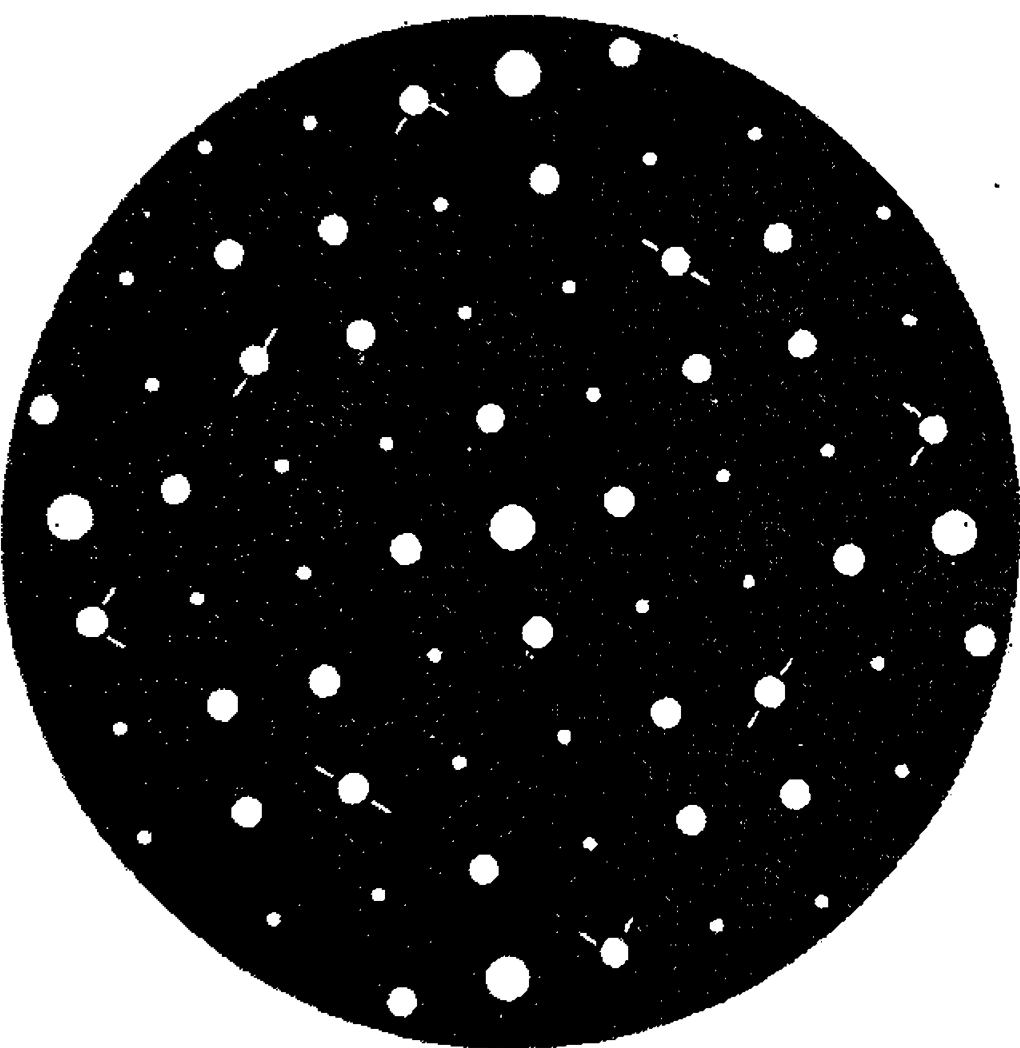


fig 4

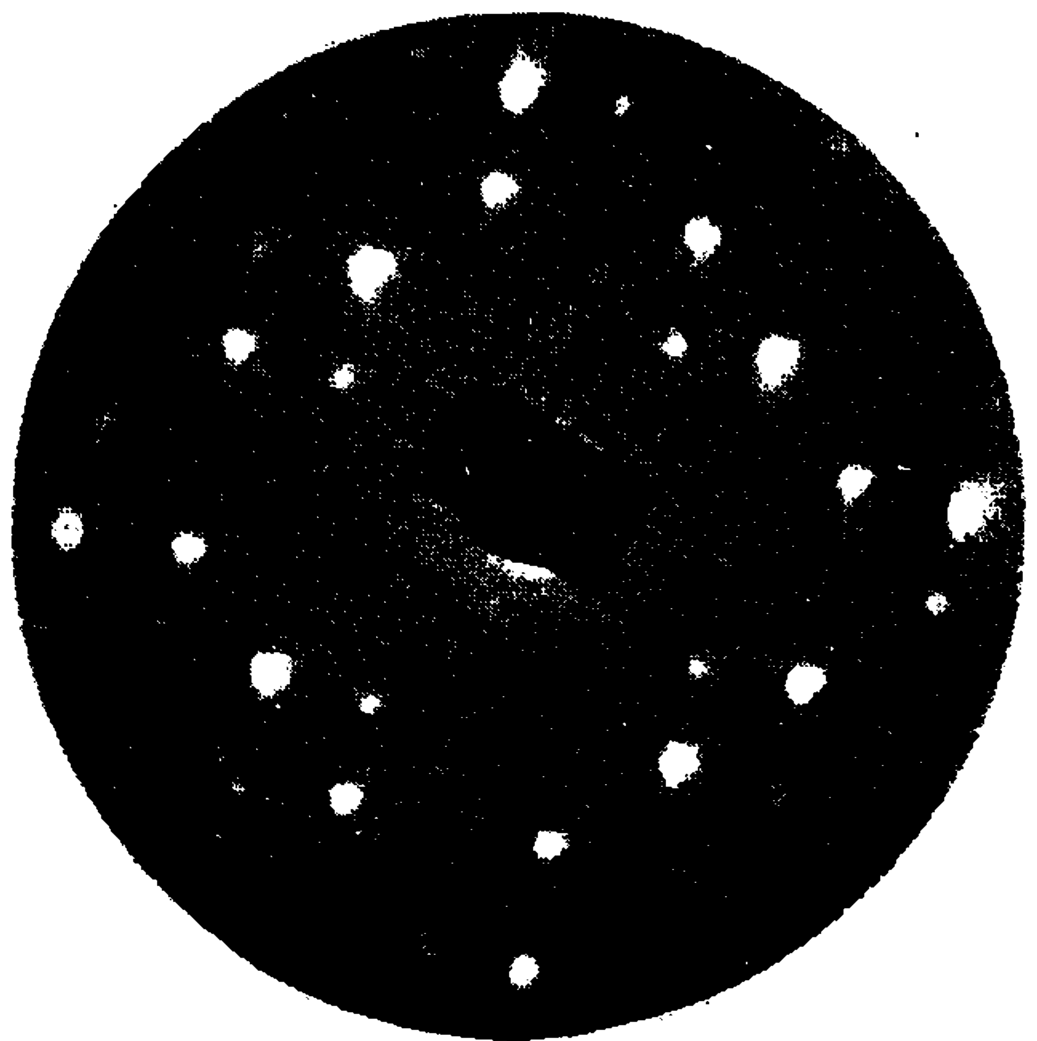


fig 5

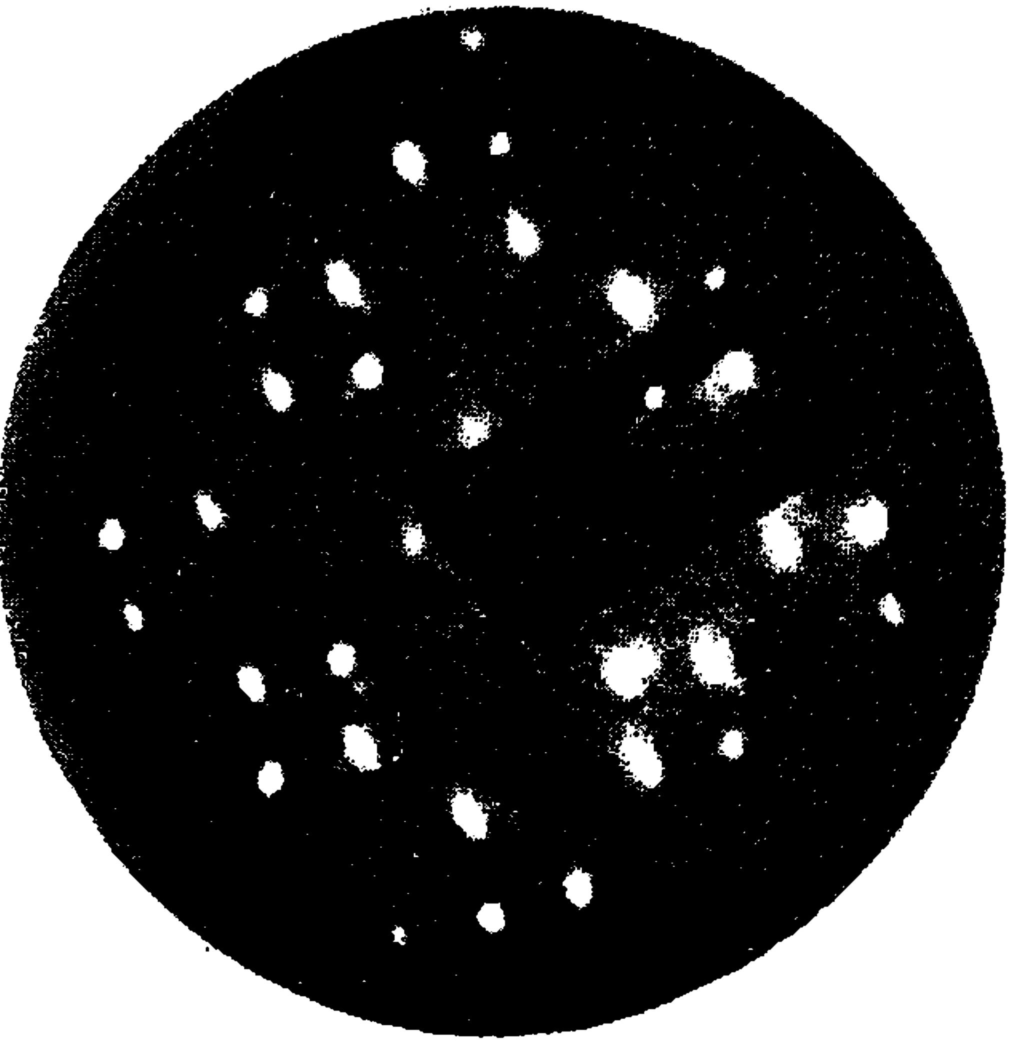


fig 6

Planche II.

Fig. 1 et 2. — Modèle proposé pour les deux orientations du sulfure bidimensionnel de cuivre. Les atomes de soufre sont représentés en grisé. Les atomes de cuivre dans le sulfure bidimensionnel sont représentés en noir. Les atomes marqués d'une croix matérialisent la maille de moiré.

Fig. 3 et 4. — Positions des nœuds du réseau réciproque des modèles des figures 1-2. Les nœuds du réseau réciproque du cuivre sont à l'emplacement des taches de grandes dimensions.

Fig. 5 et 6. — Diagrammes observés correspondant aux deux orientations des figures 1 et 2.

l'argent (3), nous avons supposé ici que la monocouche était constituée non seulement d'atomes de soufre mais également d'atomes de cuivre venus en insertion dans le réseau du soufre et pouvait être ainsi considérée comme un véritable sulfure de cuivre bidimensionnel. Aucune technique ne permettant de déterminer de façon précise la stœchiométrie du composé d'adsorption, nous avons pour des raisons de symétrie admis que l'arrangement des atomes de cuivre du composé était identique à celui des atomes de soufre. Le composé d'adsorption a une maille différente de celle des sulfures de cuivre connus, cependant, la distance la plus courte entre atomes de soufre dans le sulfure bidimensionnel et dans le sulfure Cu_2S tridimensionnel est du même ordre de grandeur (3,72 Å au lieu de 3,94 Å).

On constate en outre que contrairement à ce qui se passe au cours de l'adsorption de l'oxygène sur le nickel (2) la notion de site d'adsorption perd une grande partie de la signification; 1 atome de soufre seulement sur 8 peut en effet, être placé sur des sites quaternaires de la surface. La relation d'épitaxie observée, vecteur (41) du cuivre égal au vecteur (22) du composé bidimensionnel, résulte vraisemblablement d'une minimisation de l'énergie interfaciale des deux réseaux ayant chacun leur maille propre.

En accord avec la symétrie du substrat il existe pour ce composé deux positions symétriques par rapport à l'axe (10) du cuivre. Ces deux positions sont équiprobables sur une face bien orientée et donnent chacune un diagramme de diffraction.

Nous avons observé qu'une légère désorientation de la surface du cuivre de l'ordre de 2° à 3° par rapport à la face (100) peut favoriser l'une ou l'autre de ces orientations (*pl.* II). Nous poursuivons l'étude structurale de ces sulfures bidimensionnels sur les autres faces de grande densité atomique du cuivre.

(*) Séance du 7 décembre 1966.

(1) J. Oudar : *a. Comptes rendus*, 249, 1959, p. 91; *b. Métaux Corrosion Industries*, 424, 1960, p. 466.

(2) A. U. Mac Rae, *Surface Science*, 1, 1964, p. 319 et références citées.

(3) J. Bénard, J. Oudar et F. Cabane-Brouty, *Surface Science*, 3, 1965, p. 359.

(Laboratoire de Chimie appliquée,
École Nationale supérieure de Chimie,
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude de la diffusion intergranulaire du fer dans les aciers austénitiques contenant du bore.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Plumensi** et **André Kohn**, transmise par M. Georges Chaudron.

En utilisant du ^{55}Fe comme traceur radioactif, on a comparé la diffusion intergranulaire du fer dans divers aciers austénitiques du type 18-10 contenant ou non un peu de bore. On a pu constater que cette diffusion intergranulaire dépendait davantage de la morphologie des carbures précipités aux joints des grains que de la présence de bore.

Cette étude se proposait de vérifier si l'influence bénéfique du bore sur la résistance au fluage des aciers austénitiques du type 18-10 pouvait être expliquée par une modification de la vitesse de diffusion intergranulaire du fer; comme cela avait été suggéré par une hypothèse ([1]) fondée sur les résultats de Levitin ([2]).

Tableau I.

Composition chimique des aciers étudiés.

Nuance.	Type.	C.	Cr.	Ni.	Ti.	Mo.	B.
A.........	18-10	0,054	18,2	10,4	–	–	–
		0,062	18,0	10,3	–	–	0,003
B.........	18-10 Ti	0,055	17,7	9,6	0,49	–	0,0005
		0,055	17,5	9,6	0,54	–	0,0005
C.........	18-10 Mo	0,058	16,5	12,6	–	2,2	–
		0,052	16,9	12,6	–	2,3	0,005
		0,053	16,7	12,7	–	2,3	0,025

Tableau II.

Repère.	Nuance de l'acier.	Traitement de grossissement des grains. t(°C).	Temps (h).	Durée du recuit préliminaire à 650°C (jours).	Durée du recuit de diffusion à 650°C (jours).	N° de grosseur de grain AFNOR.	p(*).	$\frac{\delta D_j}{\delta D_{j_0}}$.
A....	18-10	1200	16	–	12	4 + 5	540	–
		1200	16	–	12	4 + 5	640	0,71
B....	18-10 Ti	1200	16	–	12	4 + 5	900	–
		1200	16	–	12	4 + 5	900	–
C 1...	18-10 Mo	1250	1	–	14	5	2280	–
		1250	1	–	14	5	2490	0,84
		1250	1	–	14	5	2490	0,84
C 2...	18-10 Mo	1250	2	36	16	3 + 2	5000	–
		1250	2	36	16	3	5100	~1,00
		1250	2	36	16	3	4900	~1,00
C 3...	18-10 Mo	1250	1	29	14	4 + 5	4250	–
		1250	1	29	14	4 + 5	4450	0,91
		1250	1	29	14	4 + 5	5100	0,69

(*) Ces valeurs représentent l'inverse de l'épaisseur de métal (exprimée en centimètres) 'il faut abraser pour produire une réduction du taux de comptage dans le rapport 10/1.

CONDITIONS DES ESSAIS. — L'étude a porté sur trois nuances d'aciers du type 18-10, contenant ou non du bore (*voir* tableau I). Les échantillons, d'un diamètre d'environ 15 mm, après avoir été préalablement soumis à divers recuits (*voir* tableau II), ont été recouverts sur une face d'un dépôt électrolytique de fer radioactif ^{55}Fe de 0,2 μ d'épaisseur; ils ont alors subi un recuit de diffusion à 650°C.

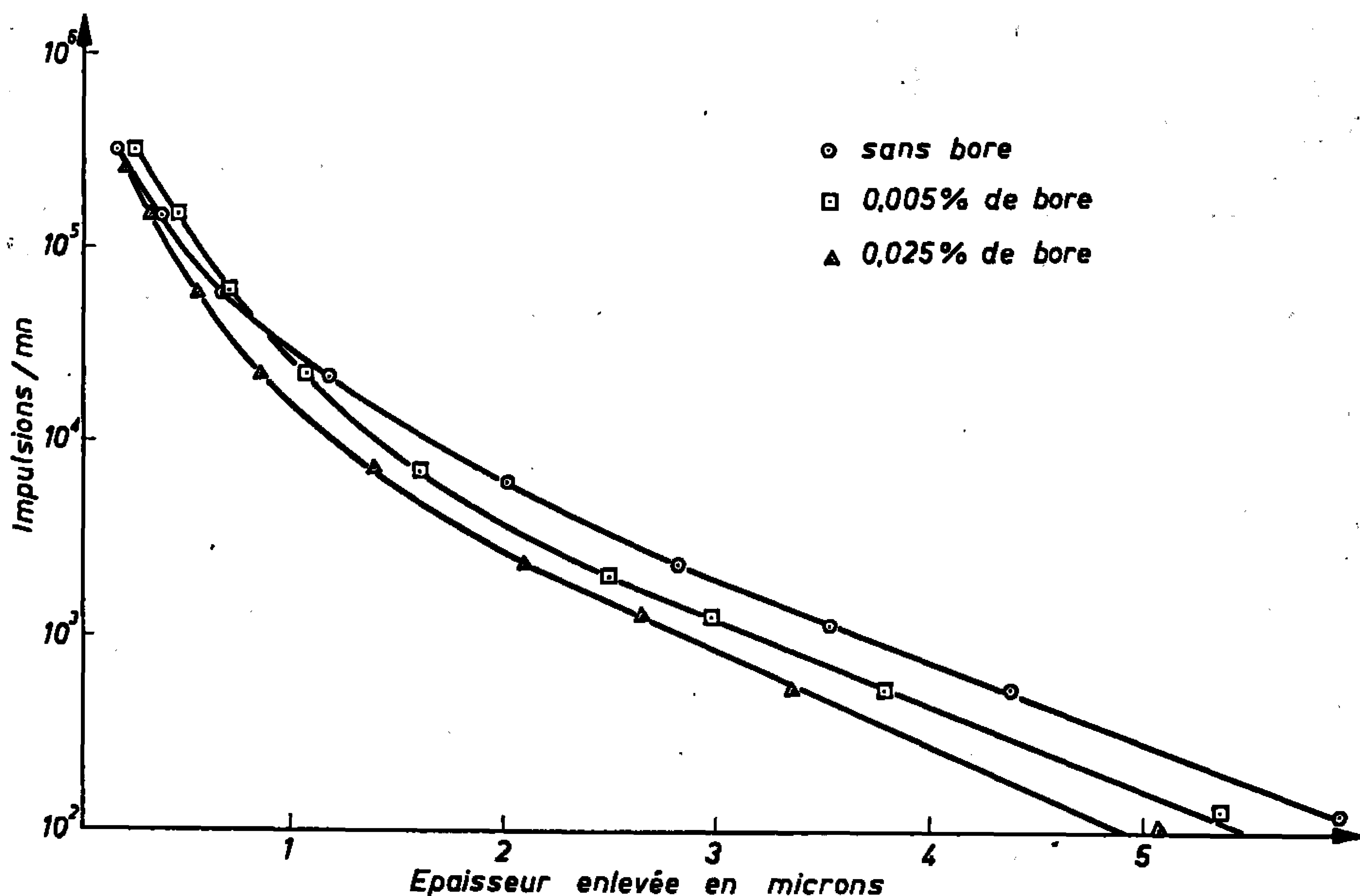


Fig. 1. — Courbes représentant les variations du taux de comptage en fonction de l'épaisseur de métal enlevée (acier 18-10 au molybdène, série C 3).

La pénétration du fer radioactif à l'intérieur des échantillons a été appréciée en mesurant le taux de comptage du rayonnement sortant de la surface de l'échantillon après des abrasions successives; l'épaisseur de la couche de métal enlevée au cours de chaque abrasion (0,1 à 0,2 μ) étant déterminée par pesée. Les conditions des abrasions étaient contrôlées par autoradiographie.

RÉSULTATS. — En dépit des approximations qu'elle introduit dans la résolution du problème, on peut valablement utiliser ici la théorie de Fischer. Celle-ci fournit une relation simple entre le produit δD_j (D_j, coefficient d'autodiffusion intergranulaire; δ, largeur moyenne d'un joint de grain), le coefficient D_v d'autodiffusion en volume et la durée t du traitement de diffusion :

$$\delta D_j = \frac{2}{m^2} \frac{D_v}{\sqrt{\pi t}}.$$

Fischer a montré que la valeur du coefficient m est proportionnelle à la pente p de la droite obtenue en portant le logarithme du taux de comptage, en fonction de l'épaisseur de métal abrasé.

Dans le cas considéré ici, où l'on peut admettre que la valeur du coefficient D_v de diffusion en volume est pratiquement la même pour tous les aciers étudiés, on voit qu'on peut obtenir une estimation directe des variations relatives du produit δD_j, en déterminant les variations relatives des pentes des droites représentatives des résultats de mesure.

La figure 1 montre, à titre d'exemple, les courbes expérimentales relatives à la série C 3. Ces courbes présentent une première partie où le taux de comptage décroît rapidement, qui correspond à la région dans laquelle se manifeste la diffusion en volume, puis une partie rectiligne de pente p, correspondant à la zone de diffusion intergranulaire.

L'examen du tableau II, où sont indiquées les valeurs des pentes p et les valeurs du rapport $\delta D_j/\delta D_{j_0}$ qui, comparant un acier au bore à l'acier sans bore de même nuance, caractérise l'influence du bore, permet de faire les observations suivantes :

1° En considérant les quatre séries d'essais qui ont porté sur des échantillons ayant une teneur différente en bore (nuances A et C), on constate que dans un cas (série C 2) le bore ne semble pas avoir d'influence, et que dans trois autres cas, il augmente légèrement la valeur de la pente, et diminue, par conséquent, celle du produit δD_j.

2° On remarque, par contre, que la valeur moyenne de la pente p varie de façon considérable d'une nuance d'acier à l'autre, les conditions des traitements thermiques antérieurs ayant été sensiblement les mêmes (comparaison entre les séries A, B et C 1).

3° On constate que les valeurs moyennes de la pente p, relative aux trois séries d'essais entreprises sur la même nuance (nuance au molybdène), mais ayant subi des traitements thermiques différents, présentent entre elles des variations du simple au double.

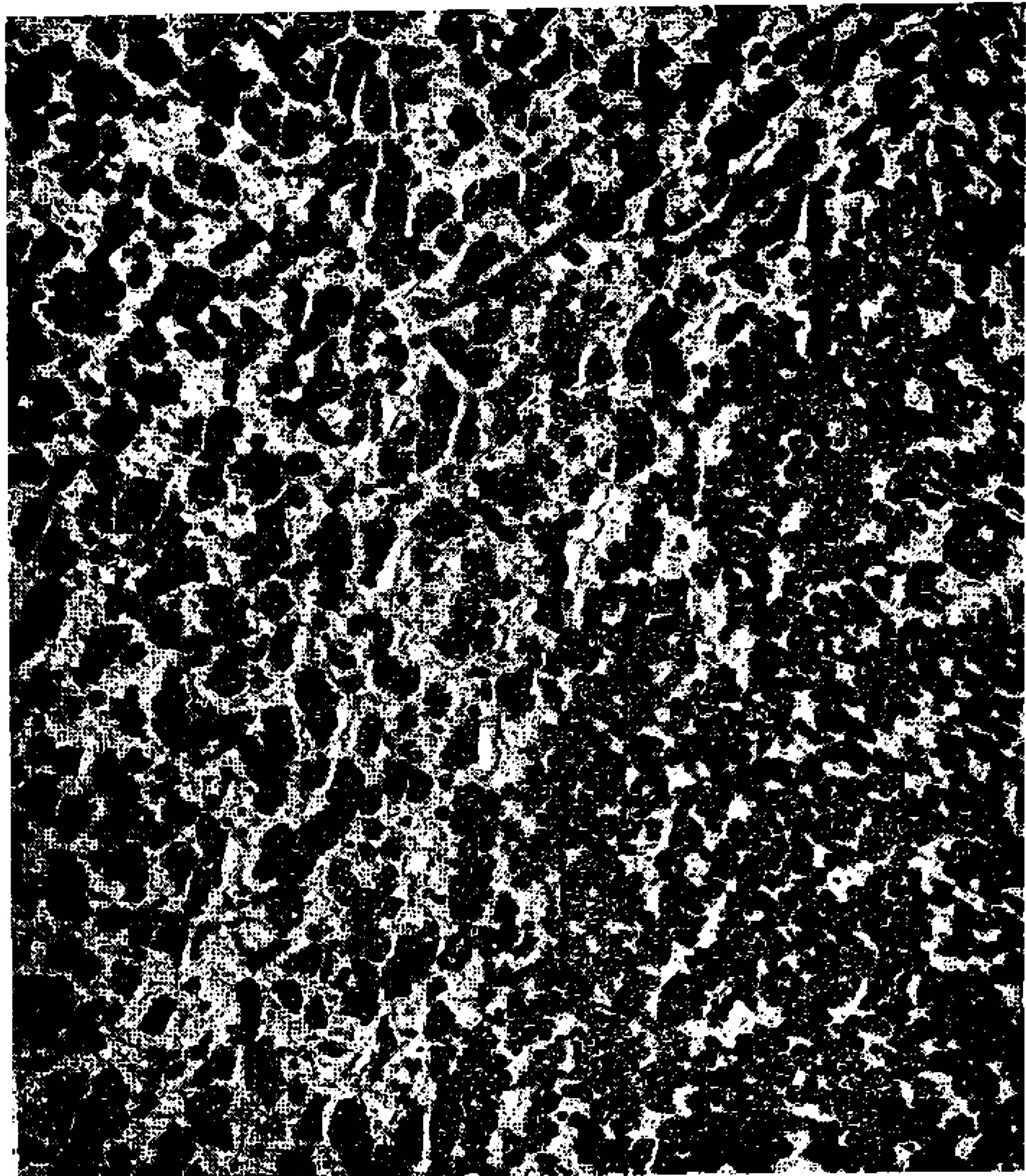
Examens au microscope électronique. — Des examens microfractographiques entrepris sur les échantillons rompus à — 196°C montrent de façon très nette (*fig.* 2 et 3) une différence systématique dans la dimension moyenne des précipités formés dans le même acier, au cours de cycles thermiques différents (comparaison entre les séries C 1 et C 3).

Explication de la Planche.

Fig. 2. — Acier au molybdène sans bore. (G × 7 250.)
(*a*) Sans recuit préalable à 650°C.
(*b*) Avec recuit préalable de 29 jours à 650°C.

Fig. 3. — Acier au molybdène contenant 0,025 % de bore. (G × 7 250.)
(*a*) Sans recuit préalable à 650°C.
(*b*) Avec recuit préalable de 29 jours à 650°C.

a

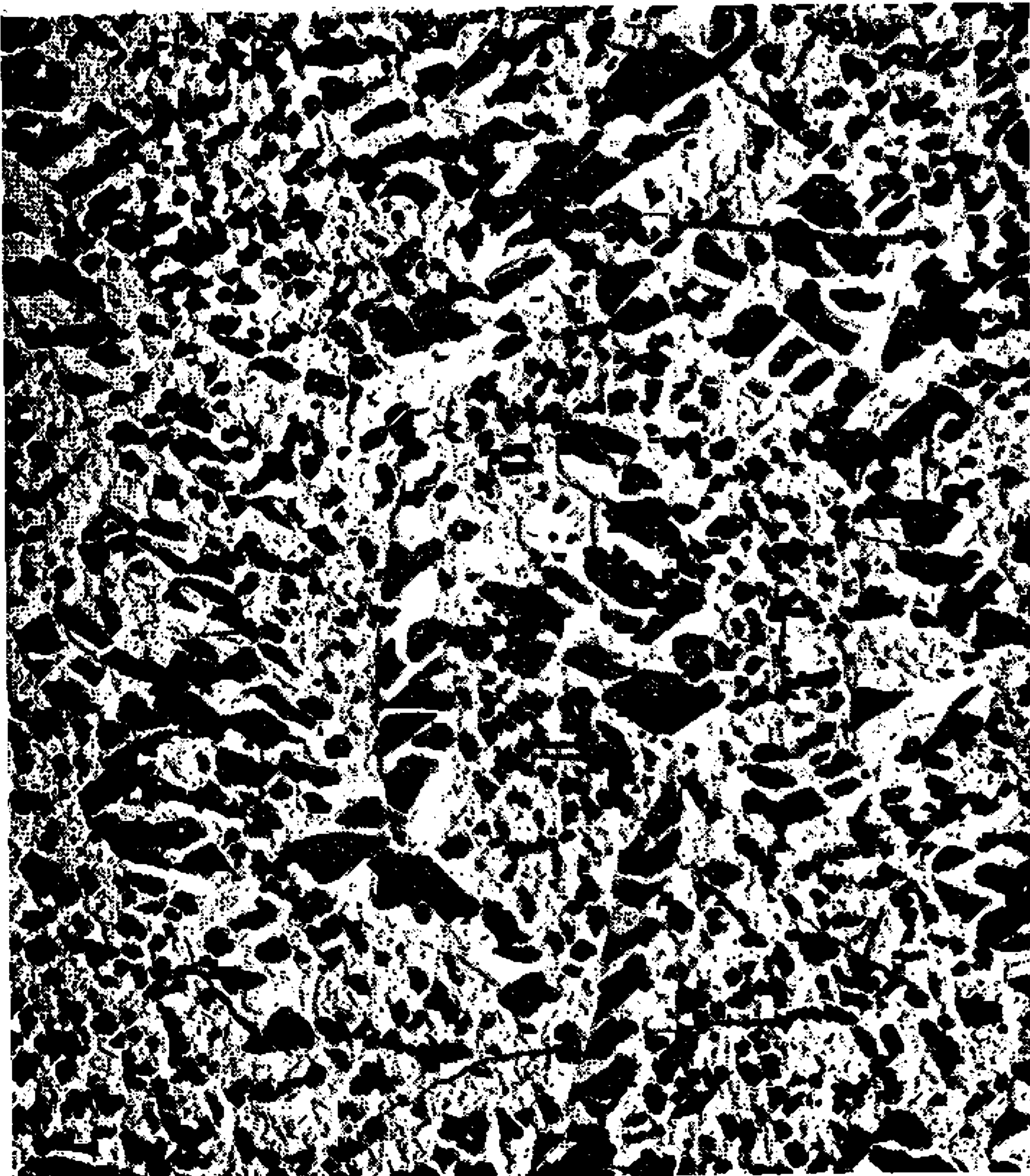


b



Fig. 2.

a



b

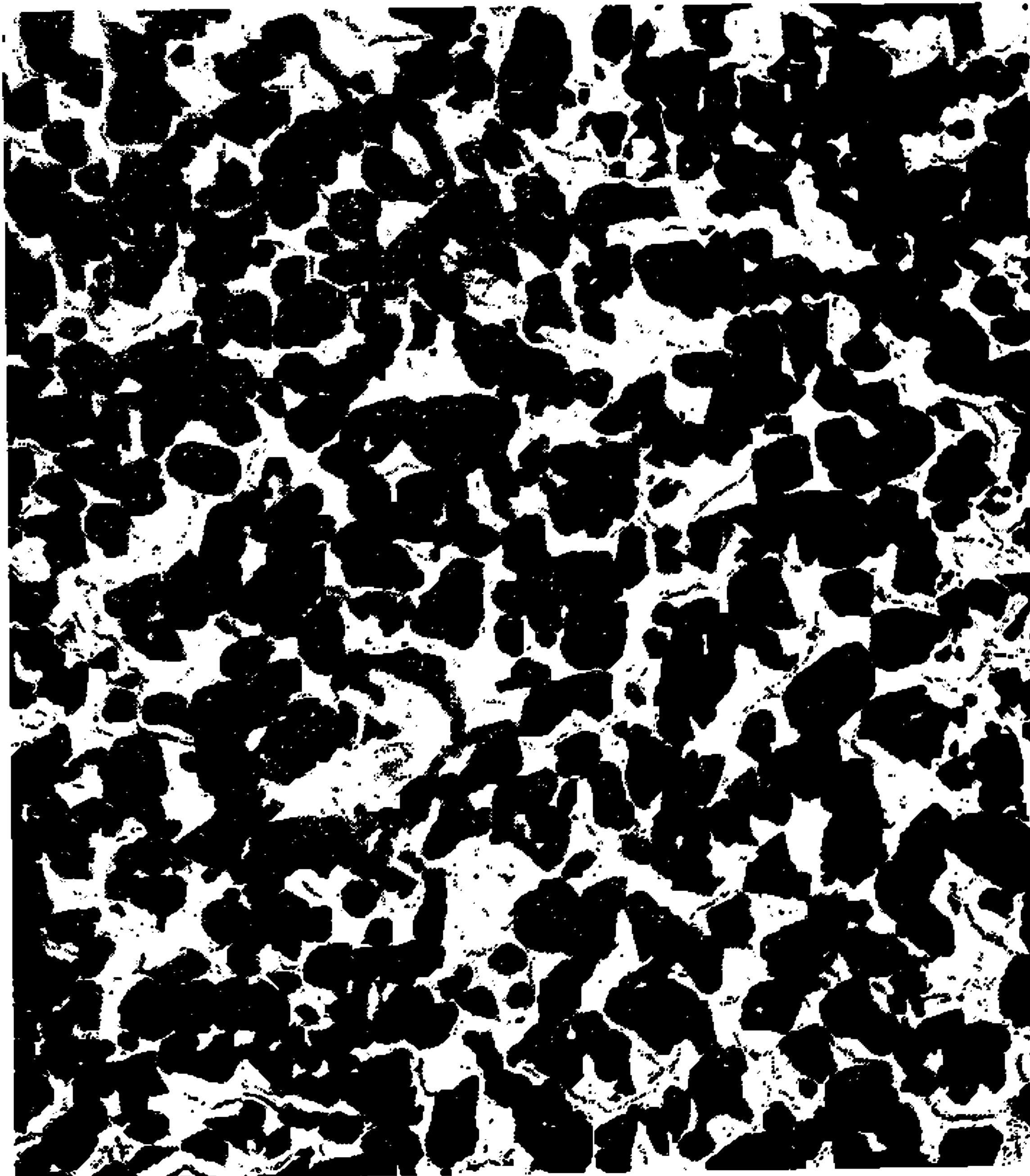


Fig. 3.

Dans des échantillons de même nuance à teneurs différentes en bore traités de façon identique, la dimension des carbures est sensiblement la même (seule l'existence de quelques précipités dendritiques est caractéristique de la présence du bore).

Par ailleurs, des examens de coupes micrographiques effectués sur des échantillons de l'acier C à 0,025 % B avant le traitement de diffusion ont confirmé qu'après un recuit de 2 h à 1250°C suivi d'un refroidissement lent, la quantité de carbure précipité est beaucoup plus importante qu'après le même traitement suivi d'une trempe à l'eau.

Conclusions. — Les résultats obtenus sur des échantillons ayant subi un recuit de diffusion à 650°C montrent que le bore n'a qu'une faible influence sur la valeur du produit δD_j (Levitin avait observé une variation environ double de la valeur de ce produit, à la suite d'un recuit effectué à 900°C). Mais, on constate que la vitesse de diffusion intergranulaire de l'acier de référence sans bore varie de façon considérable d'une nuance à l'autre, les conditions du traitement préliminaire ayant été sensiblement les mêmes, ou à l'intérieur d'une même nuance lorsque les conditions du traitement thermique préliminaire ont été différentes.

Les examens effectués au microscope électronique montrent que ces différences dans la diffusion intergranulaire du fer sont à mettre en relation avec la morphologie très différente des carbures présents aux joints des grains.

L'influence du bore sur la résistance au fluage des aciers austénitiques ne peut donc pas s'expliquer par une modification de la vitesse de diffusion intergranulaire du fer, puisque l'existence de ce phénomène n'a pu être confirmée. Par contre, nous avons pu constater que cette vitesse de diffusion intergranulaire du fer pouvait varier de façon importante suivant la morphologie générale des précipités formés aux joints des grains, laquelle dépend de la présence de certains éléments d'alliage, et de l'ensemble des traitements thermiques subis par le métal.

(*) Séance du 19 décembre 1966.

(1) G. Henry, A. Mercier, J. Plateau et J. Hochman, *Revue de Métallurgie*, 60, décembre 1963, p. 1221.
(2) V. V. Levitin, *Fiz. Metal. i Metalloved.*, 10, 1960, p. 294.
(3) J. C. Fischer, *J. Appl. Phys.*, 22, 1951, p. 76.

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie, Saint-Germain-en-Laye, Yvelines.*)

THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Influence des réactions de déplacement sur la détermination électrochimique de l'activité d'un constituant dans un alliage binaire.* Note (*) de MM. **Claude Petot** et **Pierre Desré**, présentée par M. Georges Chaudron.

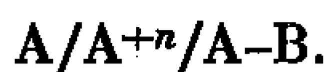
Cette étude a pour but d'estimer l'éventuelle correction à apporter aux mesures d'activité d'un constituant A, réalisées à l'aide d'une pile de concentration du type $A/A^{+n}/A\text{-}B$, lorsque celle-ci est le siège d'une réaction de déplacement. L'équation proposée est expérimentée sur les systèmes *Ag*-Bi et *Pb*-Ag, pour être ensuite appliquée aux systèmes *Fe*-Ni-C_{sat} et *Mn*-Fe-C_{sat}.

Nous nous proposons de calculer l'erreur systématique introduite par la réaction de déplacement du type



$$(1)\qquad \frac{m}{n}A^{+n} + B \rightleftharpoons B^{+m} + \frac{m}{n}A,$$

lors de la détermination de l'activité du constituant A dans un alliage AB, à l'aide de la pile de concentration



$$A/A^{+n}/A\text{-}B.$$

En reprenant partiellement la symbolique utilisée dans des travaux antérieurs de Wagner ([1]), nous appellerons y_A^0, x_A^0 et x_B^0 les fractions molaires respectives, avant réaction, du cation A^{+n} dans l'électrolyte, et des constituants A et B dans l'alliage; γ_A est le coefficient d'activité du constituant A dans l'alliage, f_A est celui du sel AX_n dans l'électrolyte, et, si nous supposons ces coefficients non influencés par les modifications de concentration dues à la réaction de déplacement, la f.é.m. de la pile est

$$-E = \frac{RT}{nF}\ln y_A^0 x_A \frac{\gamma_A}{y_A} = \frac{RT}{nF}\ln a_A^*,$$

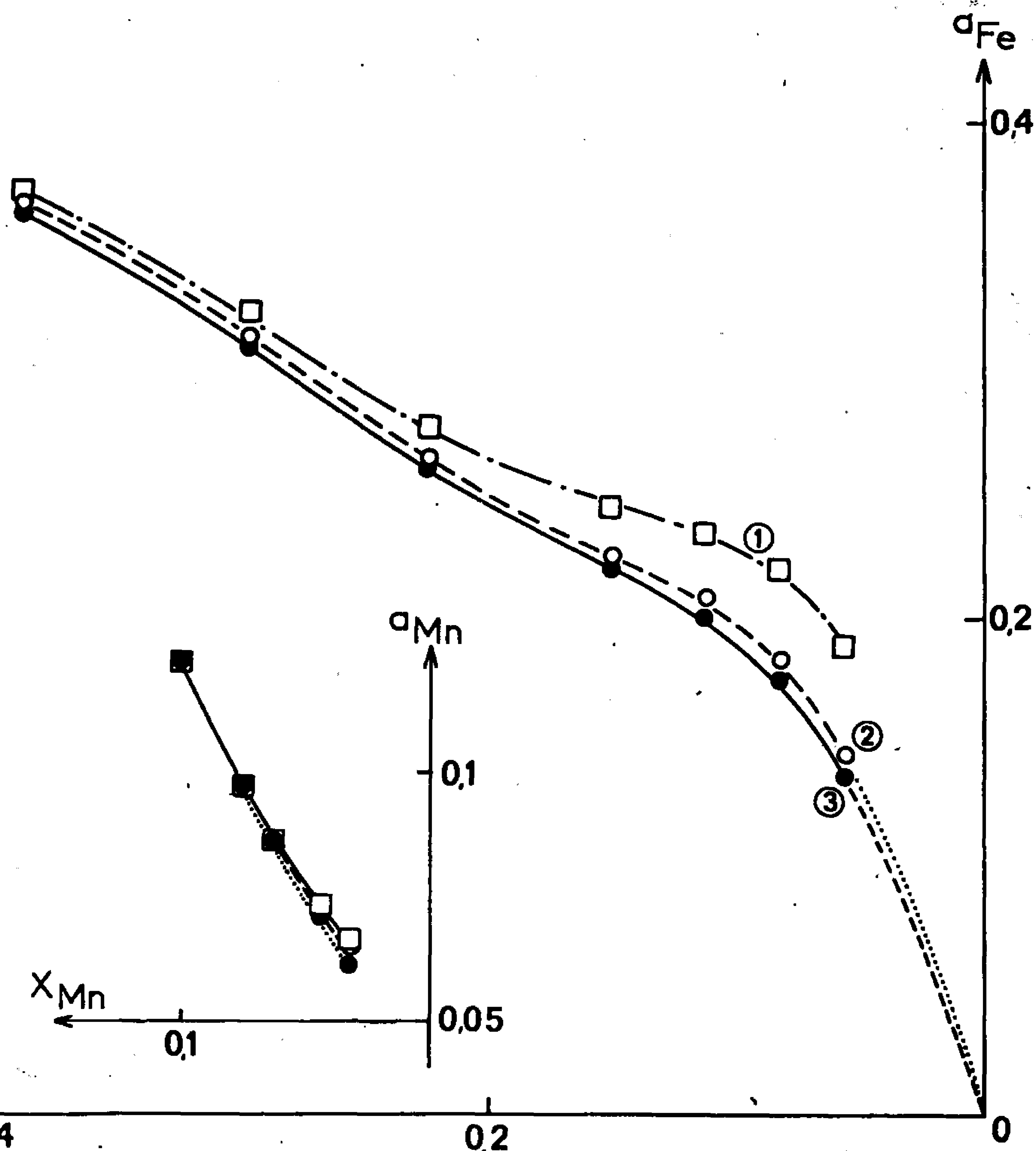
a^* est l'activité mesurée; l'activité réelle a est définie par

$$\overline{G}_{((A))} - G_{(A)}^0 = RT\ln a_A = RT\ln \gamma_A x_A^0.$$

Le calcul de correction que nous proposons n'est valable que pour des piles dont les f.é.m. sont stables dans le temps. Cette stabilité apparente implique, lorsqu'il y a réaction de déplacement, qu'il y ait diffusion partielle dans l'alliage et l'électrolyte, sans que l'électrode de référence en soit affectée; tout se passe comme si le gradient de concentration demeurait « figé » durant la période d'expérimentation.

Appelons N′ et N″ les nombres de moles des deux phases alliage et électrolyte, sièges de la diffusion. En exprimant l'égalité des nombres d'équivalents passant d'une phase à l'autre :

$$(2)\qquad nN'(x_A - x_A^0) = mN''y_B = nN''(y_A^0 - y_A) = mN'(x_B^0 - x_B)$$



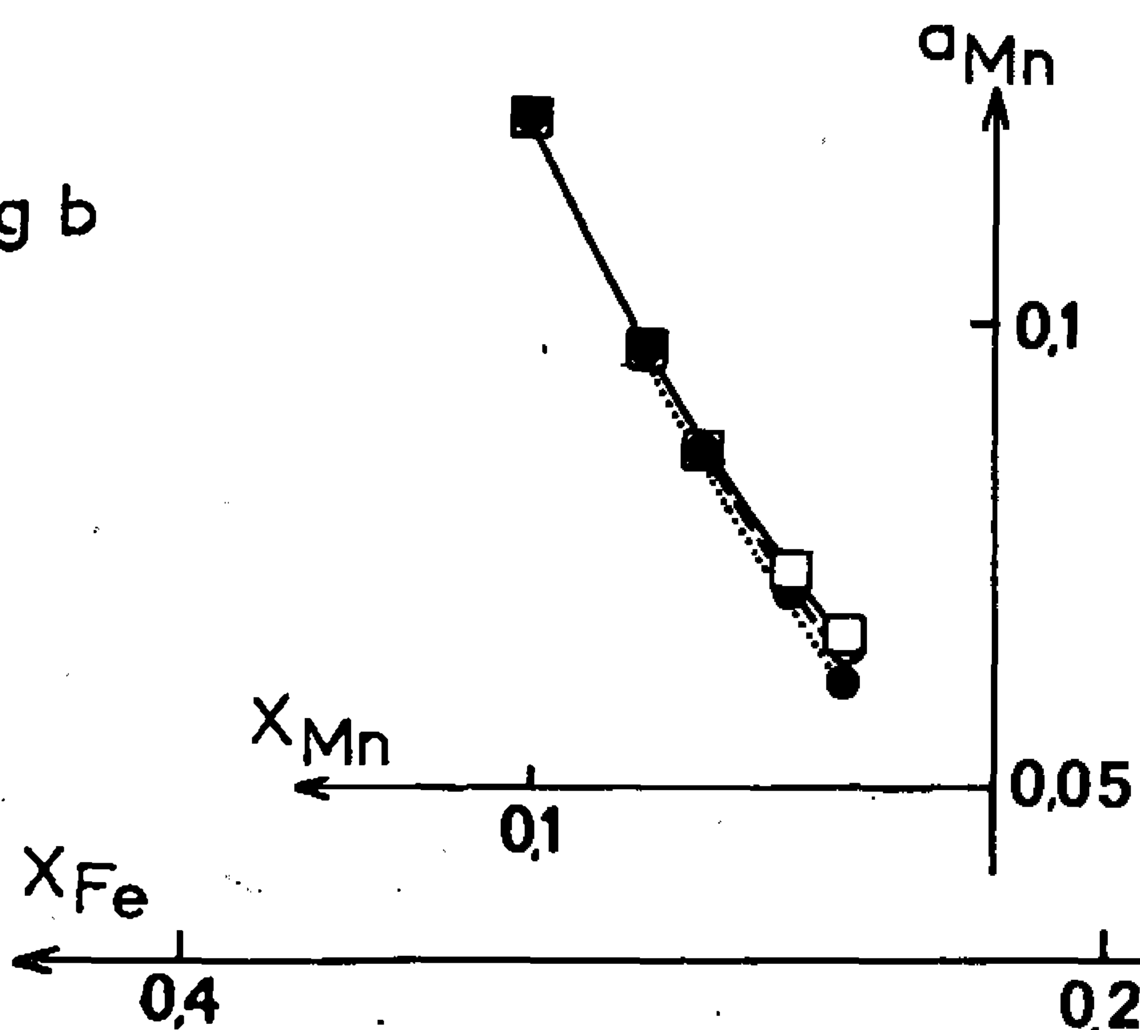


Fig. *a*.

(1) Référence ([11]).
(2) Activités corrigées du fer : N′/N″ = 1.
(3) Activités corrigées du fer : N′/N″ = 2.10^{-1}.

Fig. *b*.

□——□ Référence ([12]).
○- - - ○ Activités corrigées du manganèse : N′/N″ = 1.
●. . . . ● Activités corrigées du manganèse : N′/N″ = 10^{-1}.

et l'équilibre de la réaction (1), nous obtenons la relation

$$(3) \qquad K\gamma_{\mathrm{B}} f_{\mathrm{A}}^{\frac{m}{n}}\left[x_{\mathrm{B}}^{\circ}-(x_{\mathrm{A}}-x_{\mathrm{A}}^{\circ})\frac{n}{m}\right]\left[y_{\mathrm{A}}^{\circ}-(x_{\mathrm{A}}-x_{\mathrm{A}}^{\gamma})^{\frac{m}{n}}\frac{\mathrm{N}'}{\mathrm{N}''}\right]=(x_{\mathrm{A}}\gamma_{\mathrm{A}})^{\frac{m}{n}}(x_{\mathrm{A}}-x_{\mathrm{A}}^{\circ})f_{\mathrm{B}}\frac{\mathrm{N}'n}{\mathrm{N}''m},$$

où K est la constante d'équilibre et f_{B}, γ_{B} les coefficients d'activité respectifs du sel BX_m dans l'électrolyte et du constituant B dans l'alliage.

Les systèmes *Ag*-Bi et *Pb*-Ag se prêtent particulièrement bien à une confrontation entre les valeurs corrigées de l'activité de l'argent — ou du plomb — calculées à partir des relations (2) et (3), et les valeurs expérimentales, obtenues par plusieurs voies d'information indépendantes.

Nous avons effectué cette confrontation pour une température égale à 1000°K dans le cas du système *Ag*-Bi, et à 1273°K pour le système *Pb*-Ag.

Pour estimer la correction à apporter aux mesures d'origine électrochimique, nous avons calculé la racine de l'équation (3), c'est-à-dire la valeur x_A devant satisfaire aux conditions y_A et x_B positifs, en supposant $N'/N'' = 1$. Le calcul des coefficients d'activité dans l'électrolyte et dans l'alliage, et celui des constantes d'équilibre des réactions de déplacement, sont développés par ailleurs [2].

Pour le système *Ag*-Bi, on dispose de données d'activités obtenues par des mesures électrochimiques mettant en œuvre des électrolytes de chlorures [3], bromures [4], iodures [5], donc différemment affectées par les réactions de déplacement. La correction proposée, particulièrement justifiée pour les mesures avec électrolytes de chlorures, rassemble les activités corrigées autour de la courbe $a_{Ag}(x_{Ag})$ estimée à partir du diagramme de phases [6]. Seules demeurent en désaccord les données obtenues par mesure de tension de vapeur [7].

Pour le système *Pb*-Ag, les activités d'origine électrochimique [8] sont, après correction,en bon accord avec celles de Sommelet [9] et de Pratt [10].

En définitive, l'élimination de l'influence de la réaction de déplacement rend concordantes les diverses sources de données.

Ayant proposé nous-mêmes des activités de fer et de manganèse dans les systèmes *Fe*-Ni-C_{sat} [11] et *Mn*-Fe-C_{sat} [12], nous avons appliqué le mode de correction proposé à nos propres valeurs expérimentales. Comme l'ont montré nos résultats d'analyse, la diffusion ne s'est pas effectuée dans tout l'électrolyte et nous considérerons la diffusion totale dans la demi-pile comme un cas limite. Ce dernier peut être envisagé présentement puisque les conditions expérimentales connues nous permettent de déterminer le rapport N'/N'' correspondant. De plus, nous avons considéré le cas $N' = N''$, adopté précédemment pour les systèmes *Ag*-Bi et *Pb*-Ag. Les coefficients d'activité des sels $FeCl_2$, $NiCl_2$ et $MnCl_2$ dans les électrolytes ont été supposés du même ordre de grandeur. Ceux des constituants dans les alliages ont été pris égaux à l'unité, mais nos résultats expérimentaux montrent que γ_A/γ_B est supérieur à 1; notre hypothèse constitue donc une majoration de l'erreur.

Les courbes d'activité du fer et du manganèse avant et après correction sont représentées sur la figure. On soulignera la faible influence du rapport N'/N''.

Nous avons pu mettre ainsi en évidence une erreur assez importante sur les valeurs de l'activité du fer dans les alliages *Fe*-Ni-C_{sat} riches en nickel, mais par contre très faible pour le système *Mn*-Fe-C_{sat}.

(*) Séance du 14 novembre 1966.

(1) C. Wagner et A. Werner, *J. Electroch. Soc.*, 110, n° 4, 1963, p. 326.
(2) *Thèse de Doctorat* (à paraître).
(3) Z. Gregorczyk, *Roczniki Chemii*, 34, 1960, p. 621.
(4) Z. Gregorczyk, *Roczniki Chemii*, 35, 1961, p. 307.
(5) A. A. Vechér, Ya. I. Gerasimov, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 141, n° 2, 1961, p. 381.
(6) N. W. Nathans et M. Leider, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 2012.
(7) A. T. Aldred et J. N. Pratt, *First tech. Report, U. S. D. A.*, contract n° DA-91-508-EUC-362, University of Birmingham, England.
(8) J. Terpilowski, *Arch. Hutnictwa*, 2, 1957, Zeszyt 4, p. 289.
(9) P. H. Sommelet, University of California, Lawrence Radiation Laboratory, Berkeley, California, A. E. C. Contract n° W 7405, eng. 48, 1965.
(10) A. T. Aldred, J. N. Pratt, *Trans. Faraday Soc.*, 57, 1961, p. 661.
(11) C. Petot, F. Durand et E. Bonnier, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3654.
(12) C. Petot, F. Durand et E. Bonnier, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 819.

(Laboratoire de Thermodynamique et Physicochimie métallurgiques, associé au C. N. R. S., E. N. S. d'Électrochimie, 18, rue Hoche, Grenoble, Isère.)

THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Détermination de l'activité thermodynamique du chrome en solution diluée dans le fer liquide.* Note (*) de MM. **Marc Onillon** et **Michel Olette**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'activité thermodynamique du chrome en solution diluée dans le fer liquide a été déterminée, entre 1822 et 1927°K, par une méthode d'évaporation sous pression réduite décrite précédemment. La solution a été trouvée idéale au-dessus de 1900°K.

L'activité thermodynamique des constituants du système fer-chrome a été l'objet de nombreuses études dont la plupart concernent les alliages solides. Les auteurs s'accordent en général à trouver que, dans ces alliages, le chrome présente une légère déviation positive à la loi de Raoult. La valeur du coefficient d'activité en solution diluée sélectionnée par Hultgren, Orr, Anderson et Kelley ([1]) dans leur compilation des propriétés thermodynamiques du système Fe-Cr est $\gamma^0_{Cr} = 2,53$, à 1628°K.

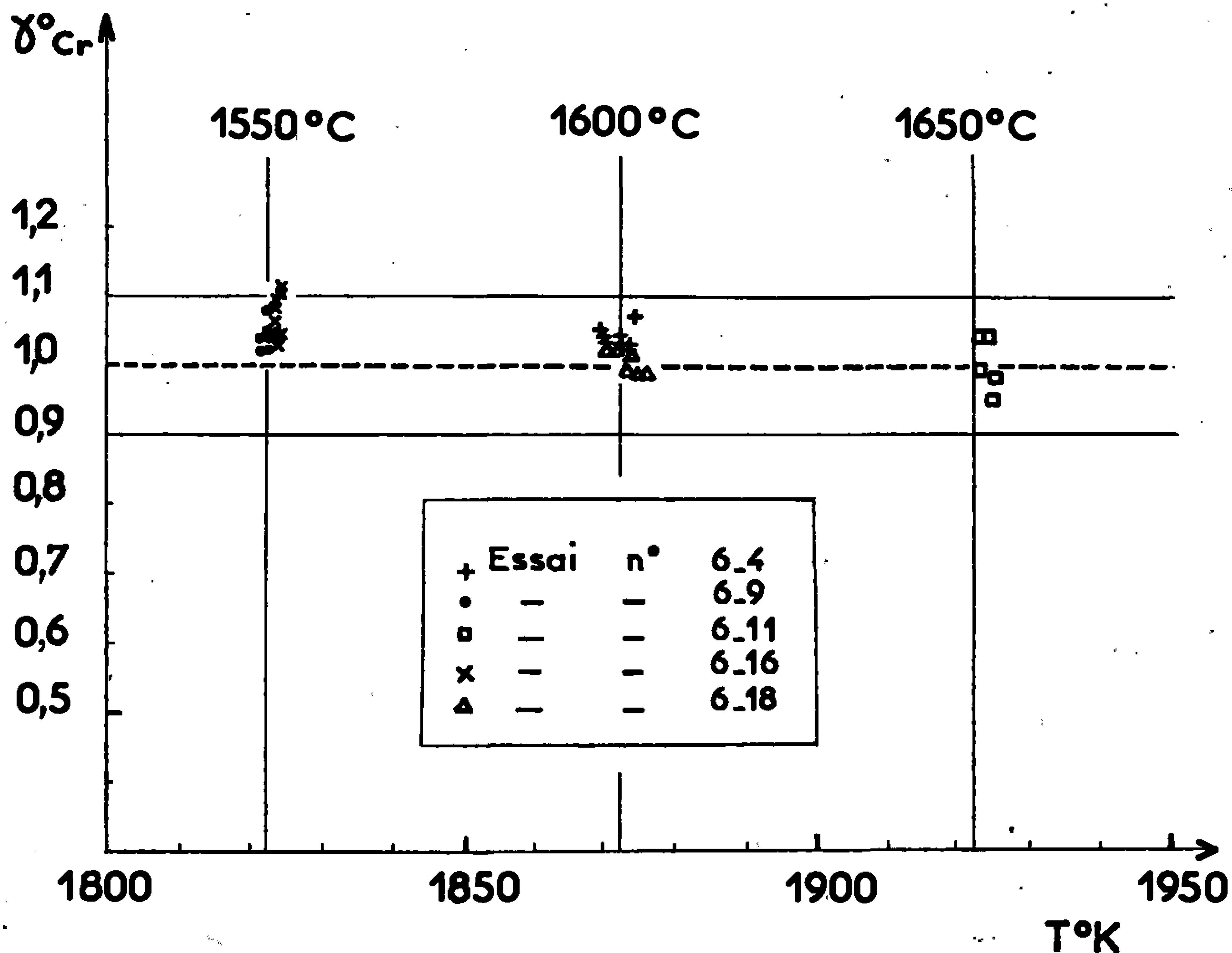
Deux déterminations directes de l'activité du chrome ont été effectuées sur les alliages fer-chrome liquides.

Lyubimov et Granovskaya ([2]) utilisèrent une méthode d'évaporation sous vide, du type Langmuir, faisant intervenir le ^{51}Cr radioactif comme traceur. Leur étude indique une déviation positive à la loi de Raoult à 1943°K ($\gamma_{Cr} = 1,64$ à $N_{Cr} = 0,25$; $\gamma_{Cr} = 1,24$ à $N_{Cr} = 0,50$) et une solution pratiquement idéale à 2 097°K ($\gamma_{Cr} = 1,08$ à $N_{Cr} = 0,25$; $\gamma_{Cr} = 1,02$ à $N_{Cr} = 0,50$). Ces résultats sont compatibles avec ceux obtenus sur les alliages solides. Il leur correspond cependant des enthalpies et des entropies molaires partielles d'excès de mélange élevées que ne laisse pas prévoir une si faible déviation à la loi de Raoult ($\overline{\Delta S}^{xs}_{Cr} \simeq 10$ unités d'entropie, $\overline{\Delta H}^{M}_{Cr} \simeq 20\,000$ cal/at-g à $N_{Cr} = 0,25$; $\overline{\Delta S}^{xs}_{Cr} \simeq 5$ unités d'entropie, $\overline{\Delta H}^{M}_{Cr} \simeq 10\,000$ cal/at-g à $N_{Cr} = 0,50$).

Wada, Kawai et Saitô ([3]), par une méthode très proche de celle utilisée par les auteurs précédents, trouvèrent au contraire que les solutions Fe-Cr présentaient une forte déviation négative à la loi de Raoult et étaient régulières. Leurs résultats conduisent à $\gamma^0_{Cr} = 0,007$ et, la solution ayant été trouvée régulière, à $\overline{\Delta G}^{xs}_{Cr} = \overline{\Delta H}^{M}_{Cr} = -10\,000$ cal/at-g (à 1903°K et pour $N_{Fe} = 1$). Ces résultats, qui contredisent ceux trouvés précédemment ([2]), semblent peu compatibles avec le diagramme de phases.

Il est intéressant de signaler que Turkdogan ([4]), qui a étudié l'équilibre Cr_2O_3, Cr, H_2, H_2O dans le fer liquide, entre 1838 et 1933°K, a estimé que la solution Fe-Cr était idéale. Ohtani ([5]) est arrivé à la même conclusion au cours d'une étude, par mesure de f. é. m., des activités dans le ternaire Fe-C-Cr (1813°K) : l'extrapolation à $N_C = 0$ des courbes représentant l'activité du chrome en fonction de la teneur en carbone indique que la solution Fe-Cr doit être idéale.

Nous avons déterminé le coefficient d'activité du chrome en solution diluée dans le fer liquide, γ^0_{Cr}, par une méthode d'évaporation sous pression réduite déjà décrite ([6]), le mode opératoire étant identique à celui utilisé lors de nos études précédentes [([6]), ([7])]. Le rapport des pressions de vapeur



des éléments purs, P^0_{Fe}/P^0_{Cr}, utilisé pour le calcul de γ^0_{Cr} a été obtenu à partir de la relation

$$\mathrm{Ln}\frac{P^0_{Fe}}{P^0_{Cr}} = \frac{1}{R}\left[\Delta(\mathrm{fel})_{v,Cr} - \Delta(\mathrm{fel})_{v,Fe} + \frac{\Delta H_{v,st,Cr} - \Delta H_{v,st,Fe}}{T}\right],$$

où $\Delta(\mathrm{fel})_{v,i}$ représente, à la température considérée, la variation, relative à la vaporisation de l'élément i, de la fonction enthalpie libre

$$\mathrm{fel} = \frac{G_T - H_{st}}{T};$$

$\Delta H_{v,st,i}$ est l'enthalpie de vaporisation de l'élément i à 298,15°K. Pour toutes ces grandeurs, nous avons utilisé les valeurs sélectionnées par Hultgren, Orr, Anderson et Kelley ([1]), sauf pour $\Delta H_{v,st,Cr}$, que nous avons calculé d'après les travaux récents et en utilisant les fonctions fel proposées par les auteurs précédents.

La valeur moyenne de l'enthalpie de vaporisation du chrome à 298,15°K ainsi trouvée est

$$\Delta H_{v,st,Cr} = 94\,950 \pm 500\ \mathrm{cal/at\text{-}g}.$$

Nos essais ont eu lieu aux environs de 1823, 1873 et 1923°K, pour des teneurs en chrome allant de $N_{Cr} = 0{,}0035$ à $N_{Cr} = 0{,}0055$. La vapeur métallique s'évaporant de ces solutions possède une teneur en chrome environ trois fois plus importante, ce qui conduit, tous calculs faits, à une valeur moyenne du coefficient d'évaporation α, précédemment défini [(6), (7)], de 3,5 à 1873°K. Ce coefficient α varie d'ailleurs très peu avec la température, de 3,6 (à 1823°K) à 3,4 (à 1923°K).

Les valeurs du coefficient d'activité du chrome en solution diluée dans le fer, γ^0_{Cr}, calculées à partir des résultats expérimentaux individuels ont été portées sur la figure (état de référence pour le chrome : liquide surfondu à la température considérée). L'examen de cette dernière montre que, à 1823°K, le chrome présente une déviation positive extrêmement faible à la loi de Raoult. Cette déviation tend à disparaître à mesure que la température croît et la solution paraît atteindre l'idéalité ($\gamma^0_{Cr} = 1$) vers 1900°K.

En ce qui concerne l'ensemble du système fer-chrome, le coefficient d'activité γ^0_{Cr} est lié aux coefficients d'activité du fer par la relation suivante, déduite de celle de Gibbs-Duhem :

$$\mathrm{Ln}\,\gamma^0_{Cr} = \int_0^1 \frac{\mathrm{Ln}\,\gamma_{Fe}}{N^2_{Cr}}\,dN_{Cr} \quad \text{(à température constante).}$$

D'après nos résultats, cette intégrale est nulle. Si, dans un quelconque domaine de composition, le fer présentait une déviation d'un certain signe à la loi de Raoult, il serait nécessaire, pour que l'intégrale ci-dessus soit nulle, que le fer présente, dans un autre domaine de composition, une déviation à la loi de Raoult opposée en signe à la déviation précédente. Un tel comportement, peu courant, est très improbable dans le cas d'un système dont les constituants sont des éléments miscibles au-dessus de 1700°K (1), et il semble raisonnable d'admettre que le système fer-chrome liquide est idéal au-dessus de 1900°K.

(*) Séance du 7 décembre 1966.

(1) R. Hultgren, R. L. Orr, P. D. Anderson et K. K. Kelley, *Selected values of thermodynamic properties of metals and alloys*, Wiley, 1963.

(2) A. P. Lyubimov et A. A. Granovskaya, *Primenenie Radioaktiv, Izotopov v Metallourgii*, 34, p. 95; Gosoudarstvennoe naoutchno-teknitcheskoe Isdatelstvo literatoury po tchernoï i tsvetnoï metallourgii, Moscou, 1955.

(3) H. Wada, Y. Kawai et T. Saitô, *Se. Repts. Res. Inst.*, Tôhoku University, série A, 13, 1961, p. 96-104.

(4) E. T. Turkdogan, *J. Iron Steel Inst.*, 178, 1954, p. 278-283.

(5) M. Ohtani, *Se. Repts. Res. Inst.*, Tôhoku University, série A, 6, 1956, p. 337-351.

(6) M. Olette et M. Onillon, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3597.

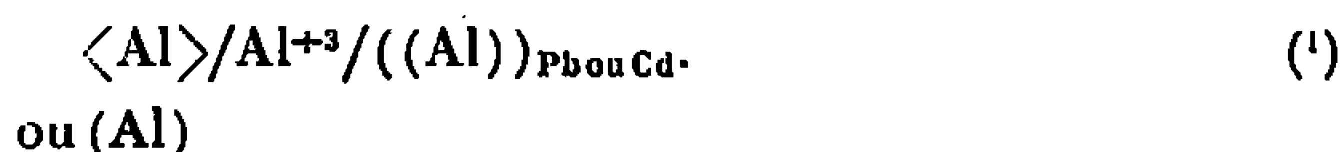
(7) M. Onillon et M. Olette, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1122.

(Département Chimie,
Institut de Recherches de la Sidérurgie française,
185, rue du Président-Roosevelt,
Saint-Germain-en-Laye, Yvelines.)

THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Détermination des propriétés thermodynamiques et des diagrammes d'équilibre de phases des systèmes* Al-Pb *et* Al-Cd. Note (*) de Mme **Régina Martin-Garin** et M. **Pierre Desré**, transmise par M. Georges Chaudron.

Les auteurs déterminent les grandeurs partielles molaires des systèmes liquides Al-Pb et Al-Cd par la méthode électrochimique, et en déduisent un tracé du liquidus du diagramme d'équilibre de phases pour les faibles teneurs en aluminium.

La détermination des propriétés thermodynamiques des alliages Al-Pb et Al-Cd a été effectuée par mesure de forces électromotrices. La cellule galvanique réversible utilisée répond au schéma électrochimique suivant :



$$\langle Al \rangle / Al^{+3} / ((Al))_{Pb \text{ ou } Cd} \quad \text{ou } (Al) \qquad (1)$$

L'électrolyte est un mélange de composition eutectique de KCl et de LiCl comportant une faible quantité de $AlCl_3$. La cellule et le mode opératoire ont été déjà décrits dans une Note précédente (2). Les mesures sont effectuées à concentration constante et pour différentes températures variant de 350 à 1000°C pour le système Al-Pb et de 350 à 650°C pour le système Al-Cd.

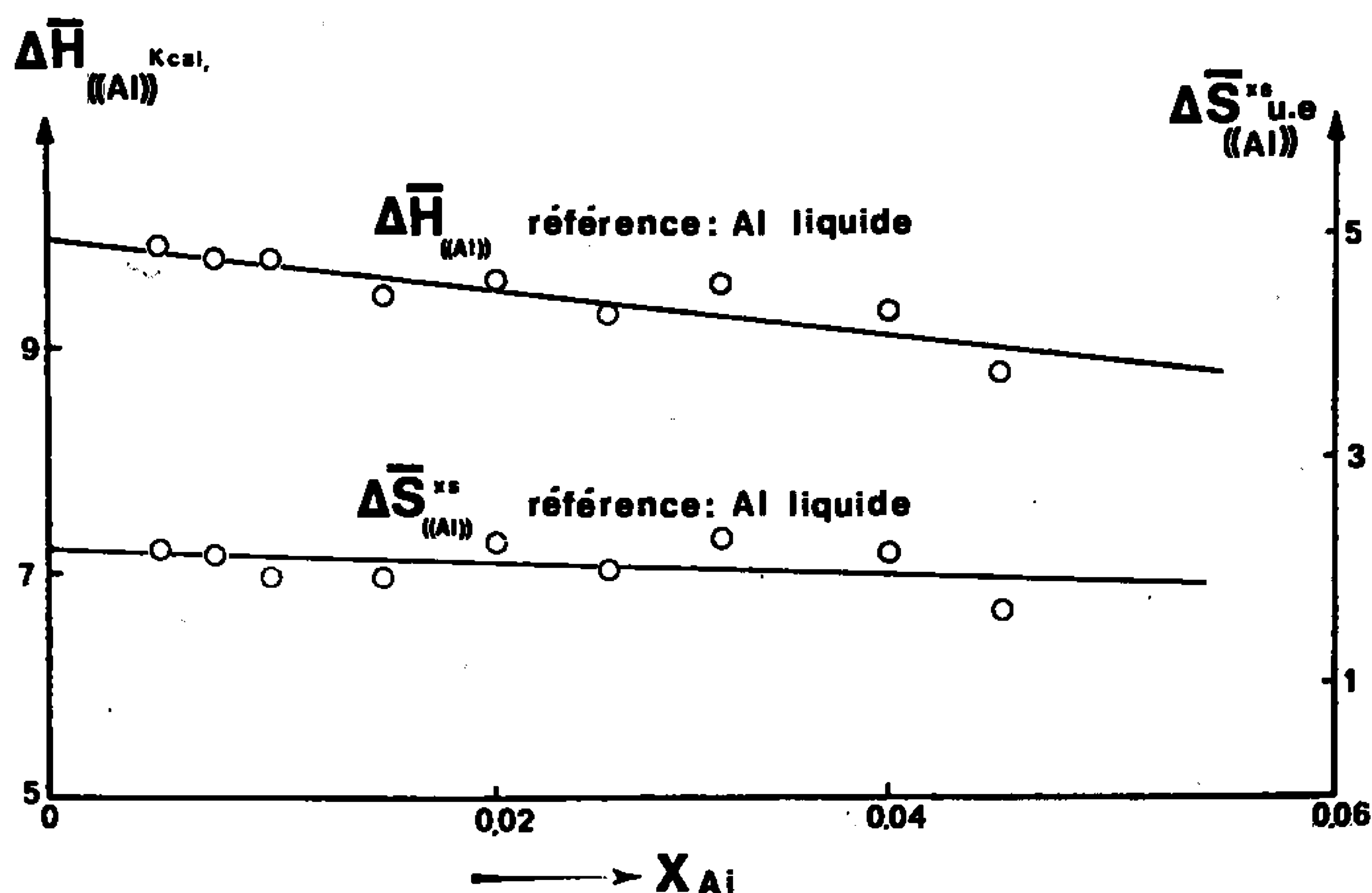


Fig. 1.

Dans le domaine de température et de composition où il existe une phase unique, les courbes $E = f(T)$ sont des droites. En conséquence, d'après la relation : $E = (\Delta\overline{S}_{((Al))}/nF)T - (\Delta\overline{H}_{((Al))}/nF)$ nous pouvons considérer que $\Delta\overline{H}_{((Al))}$ et $\Delta\overline{S}_{((Al))}$ sont pratiquement indépendants de la température. Un lissage des points expérimentaux par la méthode des moindres carrés conduit à l'équation des droites dont les paramètres fournissent $\Delta\overline{H}_{((Al))}$ et $\Delta\overline{S}_{((Al))}$.

Sur les figures 1 et 2 nous avons représenté les fonctions $\Delta\overline{H}_{((Al))}$ et $\Delta\overline{S}^{xs}_{((Al))}$ en fonction de la concentration en aluminium. L'extrapolation de ces courbes jusqu'à $x_{Al} = 0$ donne l'enthalpie et l'entropie partielles d'excès de l'aluminium à dilution infinie.

Pour le système Al-Pb : $\Delta\overline{H}^{\infty}_{((Al))} = 9\,970$ calories $\Delta S^{xs}_{((Al))} = 2,2$ u.e. la référence correspondant à l'aluminium pur liquide.

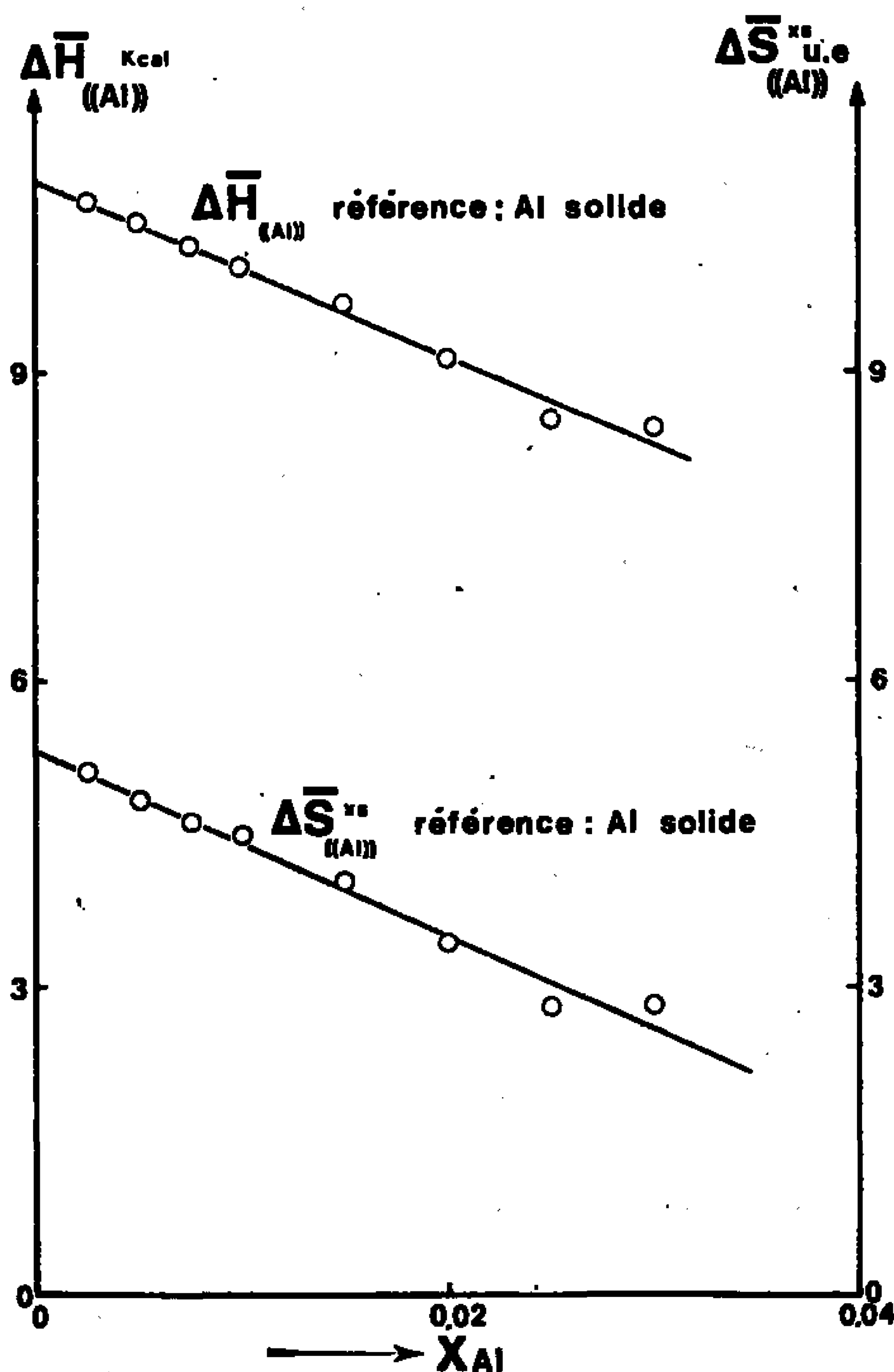


Fig. 2.

Pour le système Al-Cd : $\Delta\overline{H}^{\infty}_{((Al))} = 10\,700$ calories $\Delta S^{xs}_{((Al))} = 5$ u.e. la référence correspondant à l'aluminium pur solide.

La solubilité dans l'état solide du plomb ou du cadmium dans l'aluminium étant très faible, l'extrapolation des droites $E = f(T)$ jusqu'à $E = 0$ (la référence étant l'aluminium solide) donne la température de début de cristallisation pour la composition considérée.

D'autre part, pour les alliages Al-Pb dont la composition en aluminium est supérieure à 1,5 at. %, les pentes des courbes $E = f(T)$ présentent une discontinuité qui définit un point de la lacune de miscibilité dont les coordonnées sont portées sur la figure 3. Par ailleurs, afin de recouper les résultats précédents, nous avons déterminé directement cette lacune par prélèvement et analyse des phases liquides en équilibre à une tempé-

rature fixée. Les mesures ont été effectuées pour des températures variant de 670 à 1000°C. Les résultats sont groupés sur le tableau I.

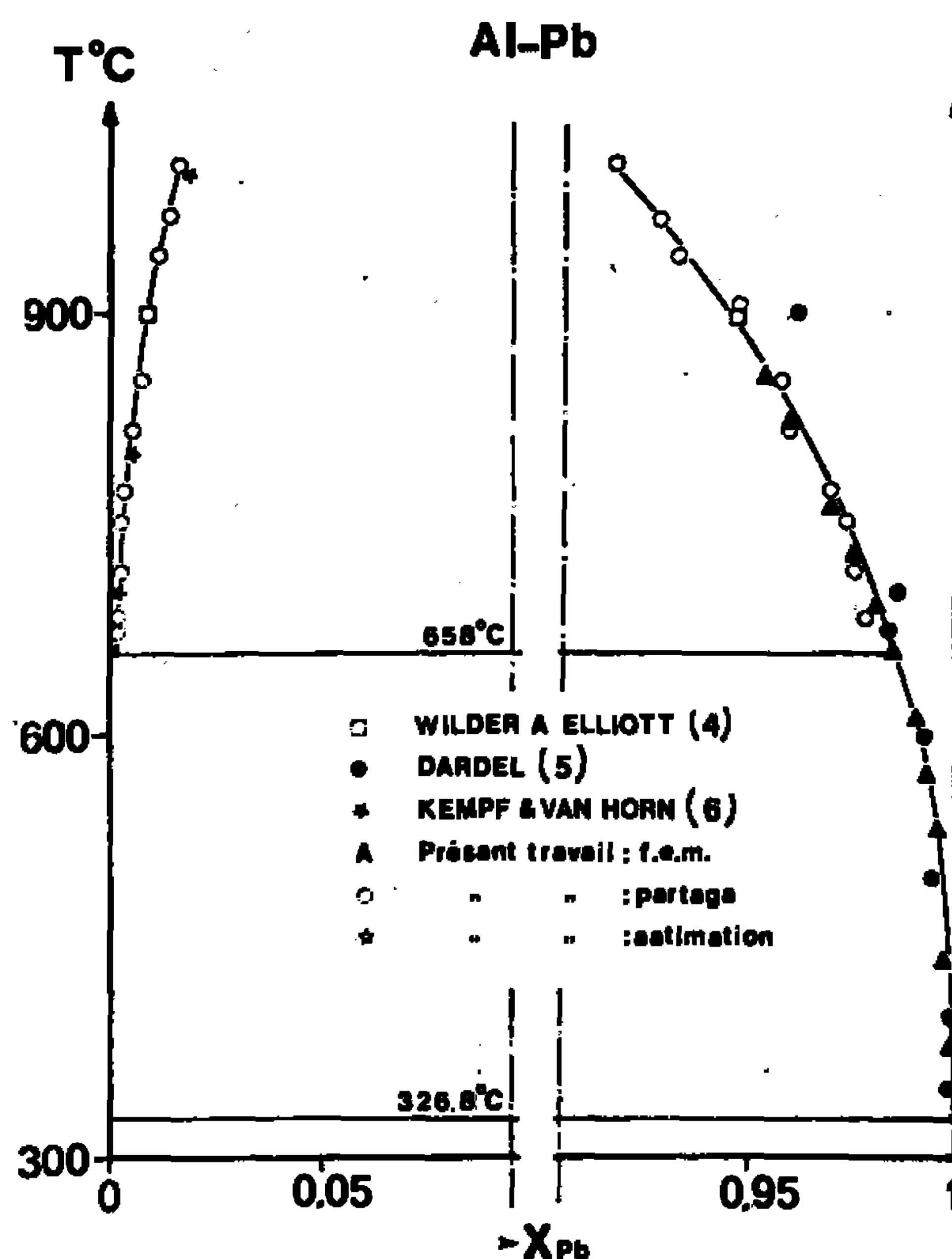


Fig. 3.

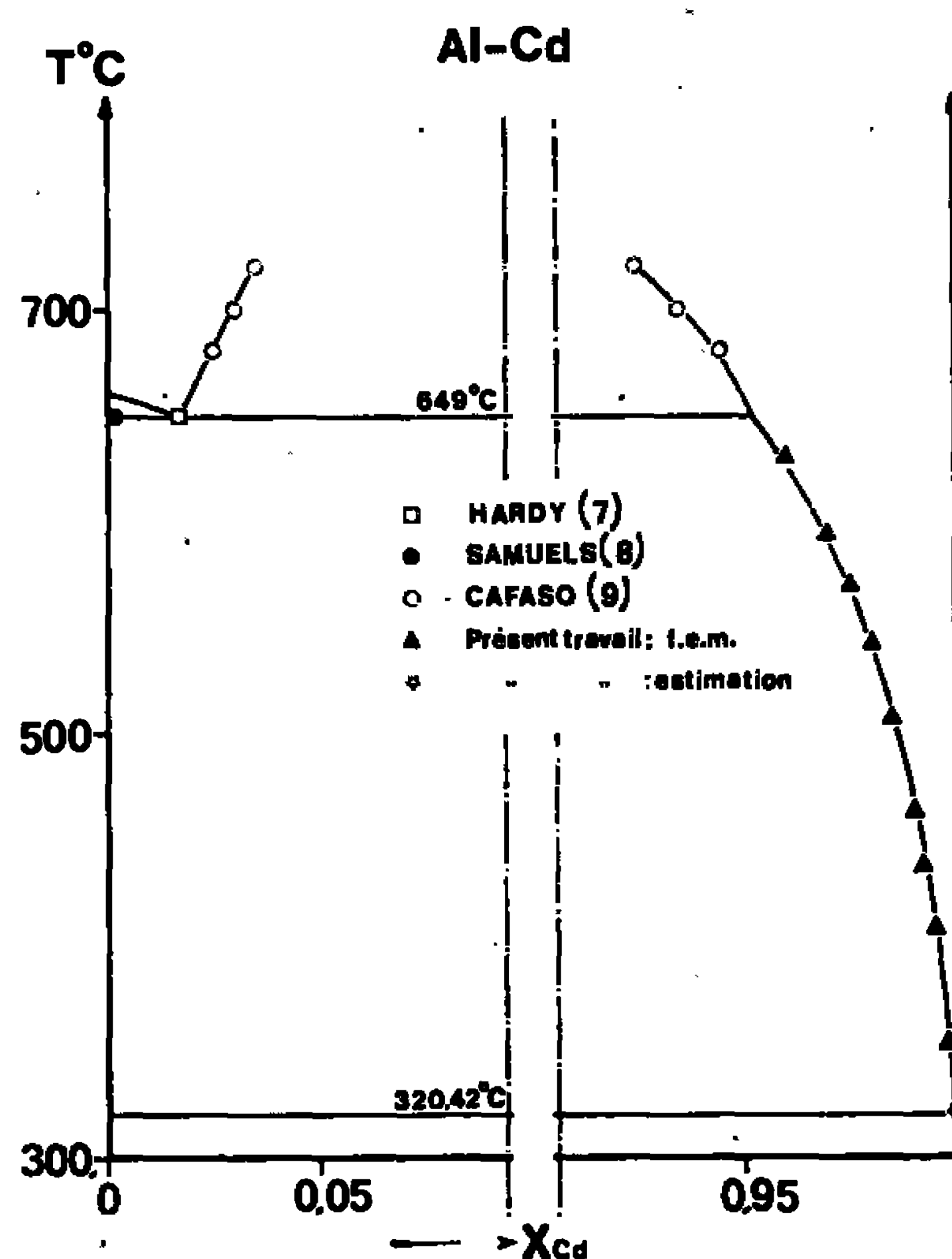


Fig. 4.

D'autre part, une méthode de calcul des compositions des eutectiques déportés décrite par l'un de nous ([3]) permet d'estimer les coordonnées eutectiques des systèmes étudiés :

Al-Pb : $X^{E}_{Al} = 0,00033$, $T_E = 327,1\,°C$;

Al-Cd : $X^{E}_{Al} = 0,00121$, $T_E = 320,42\,°C$.

Les diagrammes d'équilibre de phases des systèmes Al-Pb et Al-Cd sont représentés respectivement sur les figures 3 et 4.

T (°C).	Liquide 1 (Pb atome %).	Liquide 2 (Al atome %).	T (°C).	Liquide 1 (Pb atome %).	Liquide 2 (Al atome %).
672	0,1815	1,664	852	0,776	4,146
683	0,196	2,185	904	0,816	5,136
716	0,281	2,479	940	1,189	6,59
752	0,266	2,626	968	1,405	7,0
772	0,351	2,992	1007	1,56	8,070
816	0,577	3,932			

Il est à noter que la lacune de miscibilité à l'état liquide du système Al-Pb est plus étendue que celle du système Al-Cd, ce qui est prévisible puisque l'enthalpie de mélange du premier est plus importante que celle du second.

(*) Séance du 7 décembre 1966.

(1) La symbolique utilisée est explicitée dans *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1049.
(2) *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 335.
(3) *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3128.
(4) T. C. Wilder et J. F. Elliott, *J. Electrochem. Soc.*, 1964, p. 352-363.
(5) Y. Dardel, *Light Metals*, 9, 1946, p. 220-222; *Z. Metallk.*, 39, 1948, p. 214.
(6) L. W. Kempf et K. R. Van Horn, *Trans. A. I. M. E.*, 133, 1939, p. 81-94.
(7) H. K. Hardy, *J. Inst. Metals*, 80, 1951-1952, p. 431-434.
(8) L. E. Samuels, *J. Inst. Metals*, 84, 1955-1956, p. 333-336.
(9) F. A. Cafasso, H. M. Feder et J. Johnson, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 1028.

(Laboratoire de Thermodynamique de Physicochimie métallurgique associé au C. N. R. S.
E. N. S. Électrochimie et Électrométallurgie,
18, rue Hoche, Grenoble, Isère.)

MÉTALLURGIE PHYSIQUE. — *Évolution des propriétés mécaniques de monocristaux de fer de différentes orientations en fonction de la température d'essai.* Note (*) de MM. **Fukunaga Terasaki** et **Louis Roesch**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des éprouvettes monocristallines de fer pur ont été soumises à des essais de traction à différentes températures comprises entre 20 et 300°K. L'effort de traction a été appliqué parallèlement à diverses directions cristallographiques comprises entre [001] et [011]. A partir des courbes de traction et de l'observation microscopique des éprouvettes, les contraintes critiques de glissement et de maclage ont été calculées et leur variation en fonction de la température et de l'orientation cristallographique déterminée.

Pour confirmer les résultats présentés dans une Note précédente [1] et préciser le rôle respectif des phénomènes de glissement et de maclage dans l'amorçage de la rupture par clivage du fer pur, nous avons étudié le comportement à diverses températures (296, 227, 177, 127, 77 et 20°K) d'éprouvettes de traction monocristallines dont la surface était parallèle à (100) et l'axe orienté selon les directions [001], [017], [013], [012], [023] et [011]. Le fer utilisé dans ces essais est un fer électrolytique de bonne pureté refondu sous vide et dont la composition chimique est analogue à celle du fer utilisé antérieurement. Les éprouvettes sont découpées dans des tôles monocristallines préparées par écrouissage critique. Après usinage elles sont polies chimiquement et traitées sous hydrogène (élimination des déformations résiduelles, décarburation). Les différentes températures d'essai sont obtenues en immergeant l'éprouvette dans un bain convenable. Nous avons utilisé une vitesse de déformation voisine de 2.10^{-4} par seconde.

TABLEAU I.

Température (°K).	[001].		[017].		[013].		[012].		[023]		[011].	
296...	—		—		G_1	●	—		—		G_2	●
227...	G_2	●	G_1	●	G_1	●	G_1	●	G_1	●	G_2	●
177...	G_2	●	G_1	●	G_1	●	G_1	●	G_1	●	G_2	●
127...	MG_1	○	G_1MG_1	●	G_1	●	G_1	●	G_1	●	G_1 et G_2	●
77...	M	○	M	○	M	○	M	○	G_1MG_1	◐	G_1MG_1	●
20...	M	○	M	○	M	○	M	○	M	○	M	○

M, maclage;
G_1, glissement sur les plans {110};
G_2, glissement sur les plans {112};
MG, maclage et glissement;
GMG, glissement, maclage et glissement;
●, rupture ductile;
○, rupture par clivage;
◐, rupture par clivage après striction.

Les résultats obtenus relatifs au mode de déformation et au mode de rupture sont résumés dans le tableau I. Quelques exemples de courbes charge-allongement sont donnés par les figures 1 et 2. Aux températures pas trop basses les éprouvettes se déforment par glissement et l'on note systématiquement un décrochement à la limite élastique.

Le durcissement par écrouissage qu'on observe après le décrochement présente les deux caractéristiques suivantes :

1. Pour les éprouvettes dont l'axe correspond à une direction de traction comprise entre [013] et [011] on observe deux stades de durcissement par

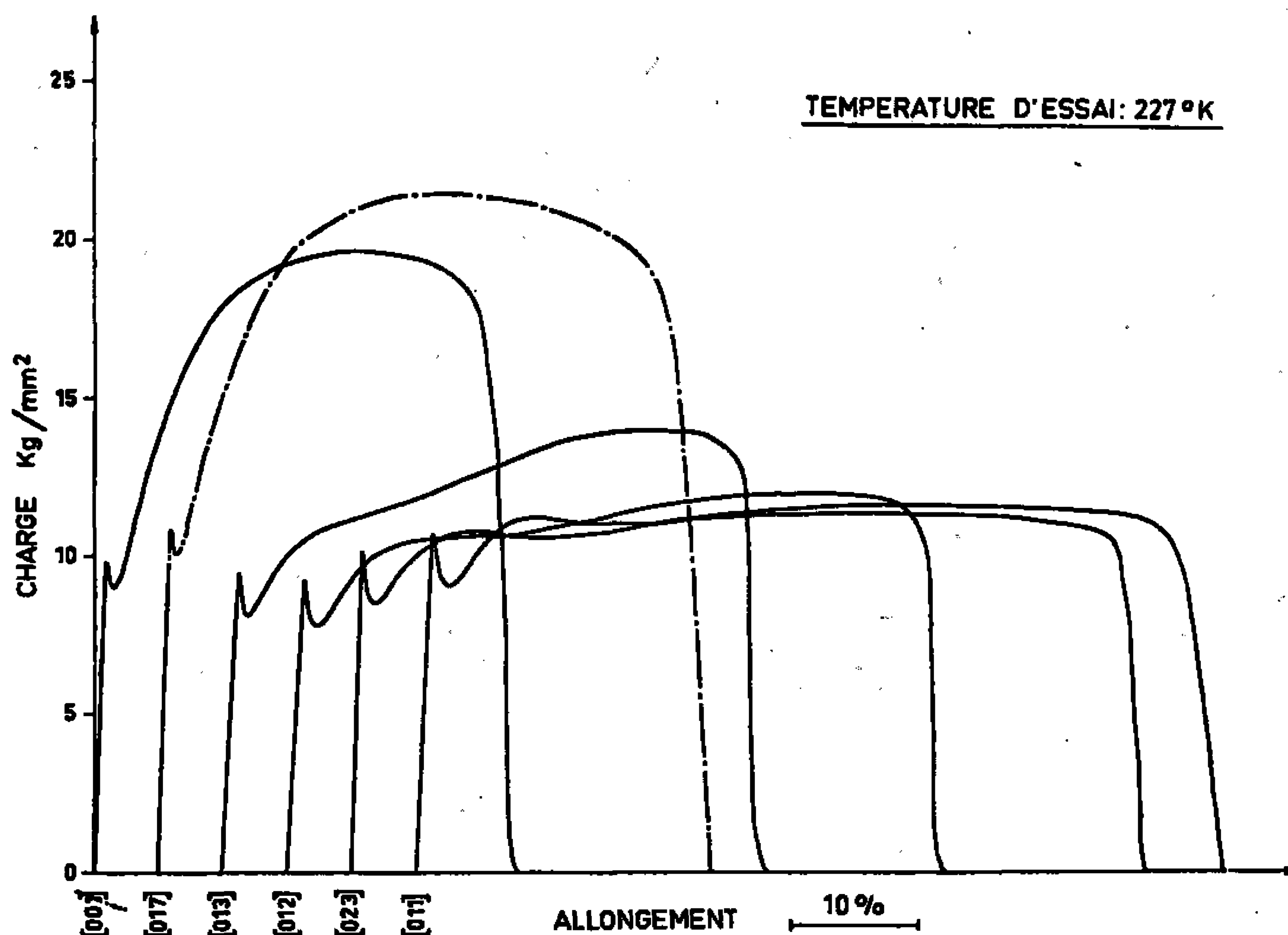


Fig. 1. — Courbes de traction obtenues lors des essais à 227°K.

écrouissage. Ce phénomène dépend de la température : ainsi à 177°K les deux stades apparaissent moins nettement.

2. Plus l'axe de traction est proche de la direction [001], plus le durcissement est important. Lorsque la température baisse, le durcissement diminue.

Si l'on calcule les courbes rationnelles (cission effective en fonction du glissement cristallographique), en tenant compte de la rotation du réseau, on constate que les différences précédentes dans la forme des courbes de traction subsistent et sont donc liées au mécanisme même du durcissement par écrouissage.

Les lignes de glissement à la surface des éprouvettes sont souvent ondulées et peu nettes, surtout à température élevée. Cependant les traces de glissement sur la surface latérale des éprouvettes sont plus nettes et plus droites. Ces aspects ne sont pas simples à interpréter. Pour autant qu'on puisse en juger d'après nos observations, les plans de glissement principaux sont les plans {110} et {112}. Le tableau I montre dans quelles conditions

chacun de ces systèmes est actif. On peut alors calculer la cission critique de glissement dans le cas de chaque éprouvette. On constate qu'elle est plus élevée pour les plans { 112 } que pour les plans { 110 }; plus la température baisse, plus cette différence augmente. Dans le cas de l'alliage de fer à 3 % de silicium on observe un effet analogue avec une différence de cission critique pour les deux systèmes d'environ 18 % (²). Ce fait peut

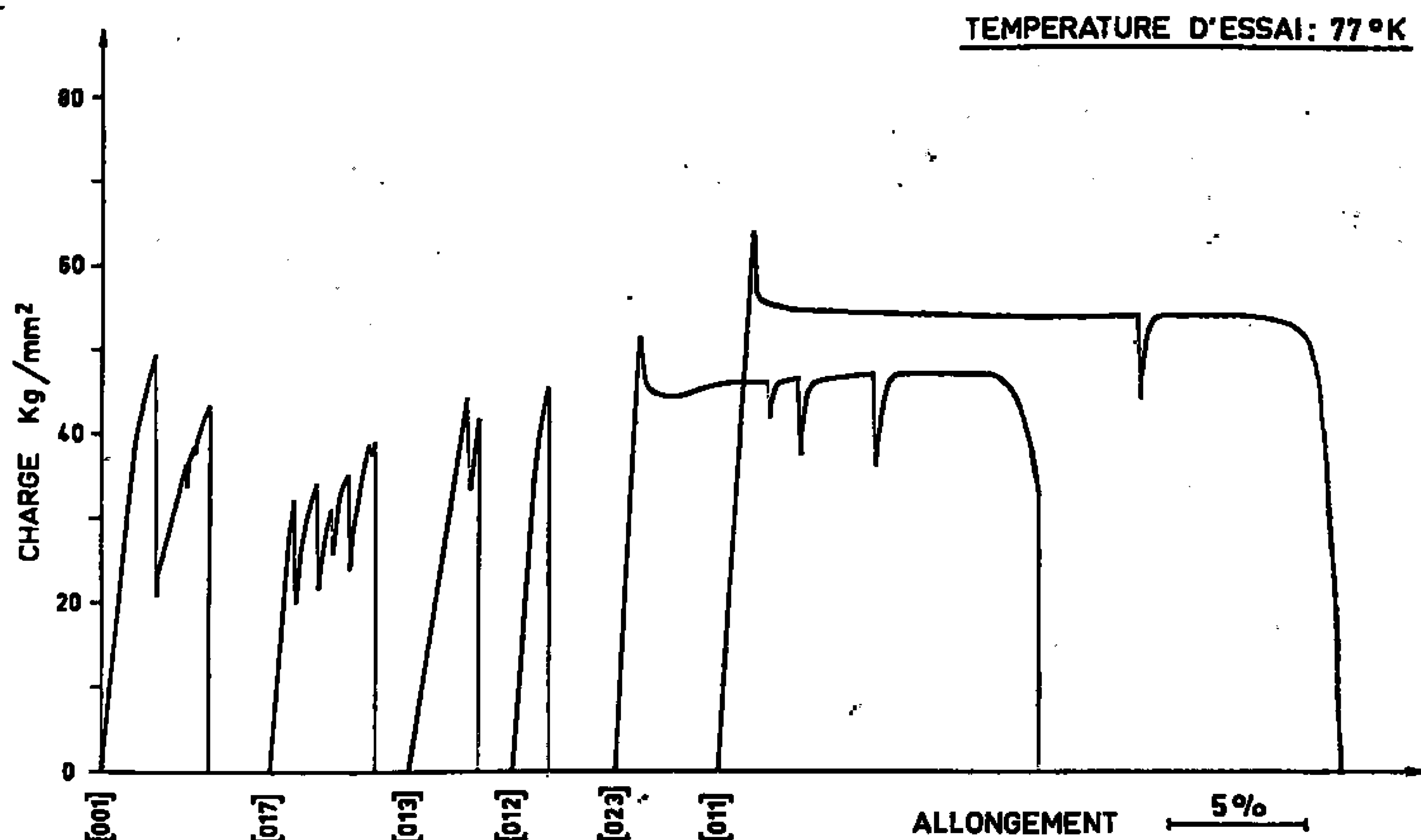


Fig. 2. — Courbes de traction obtenues lors des essais à 77°K.

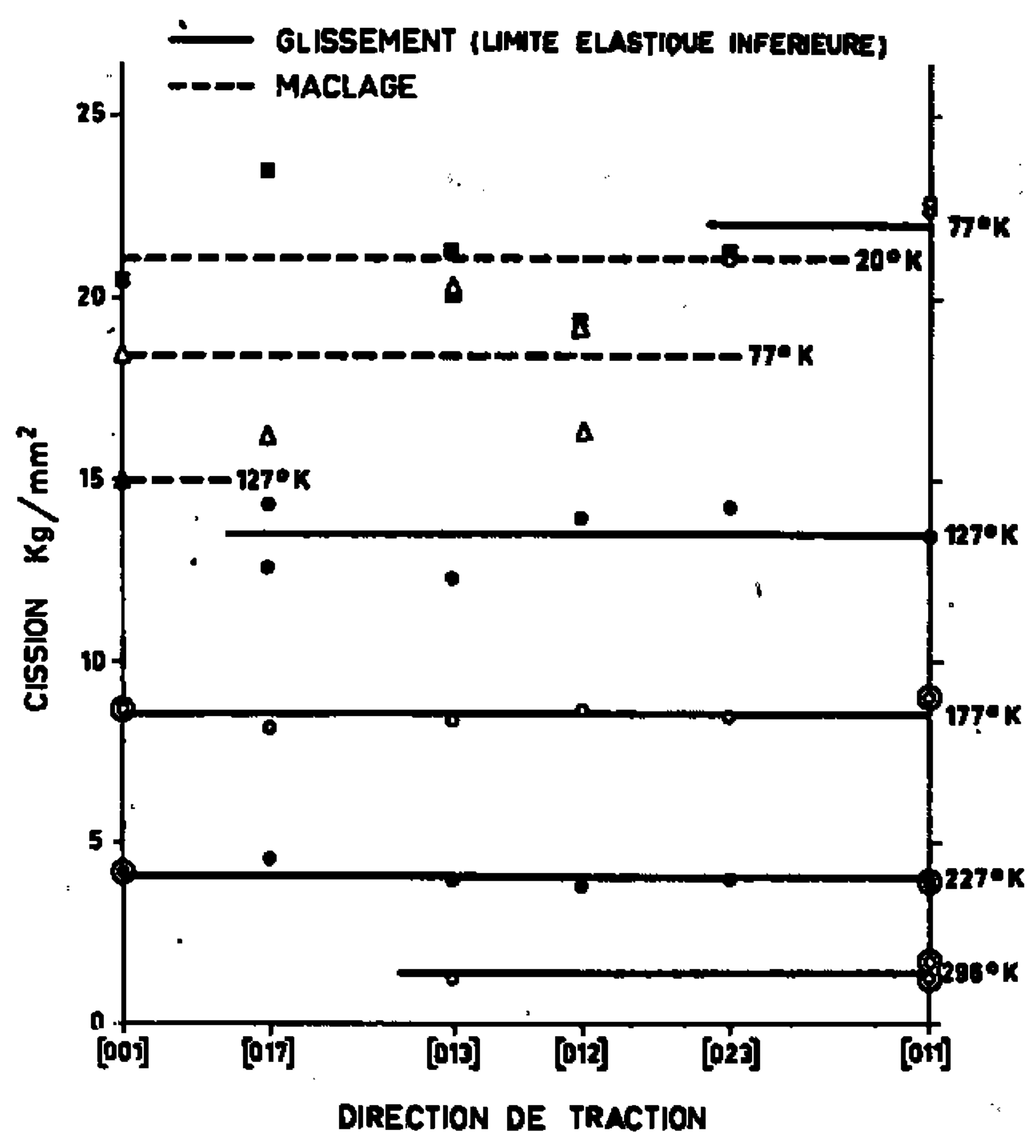


Fig. 3.

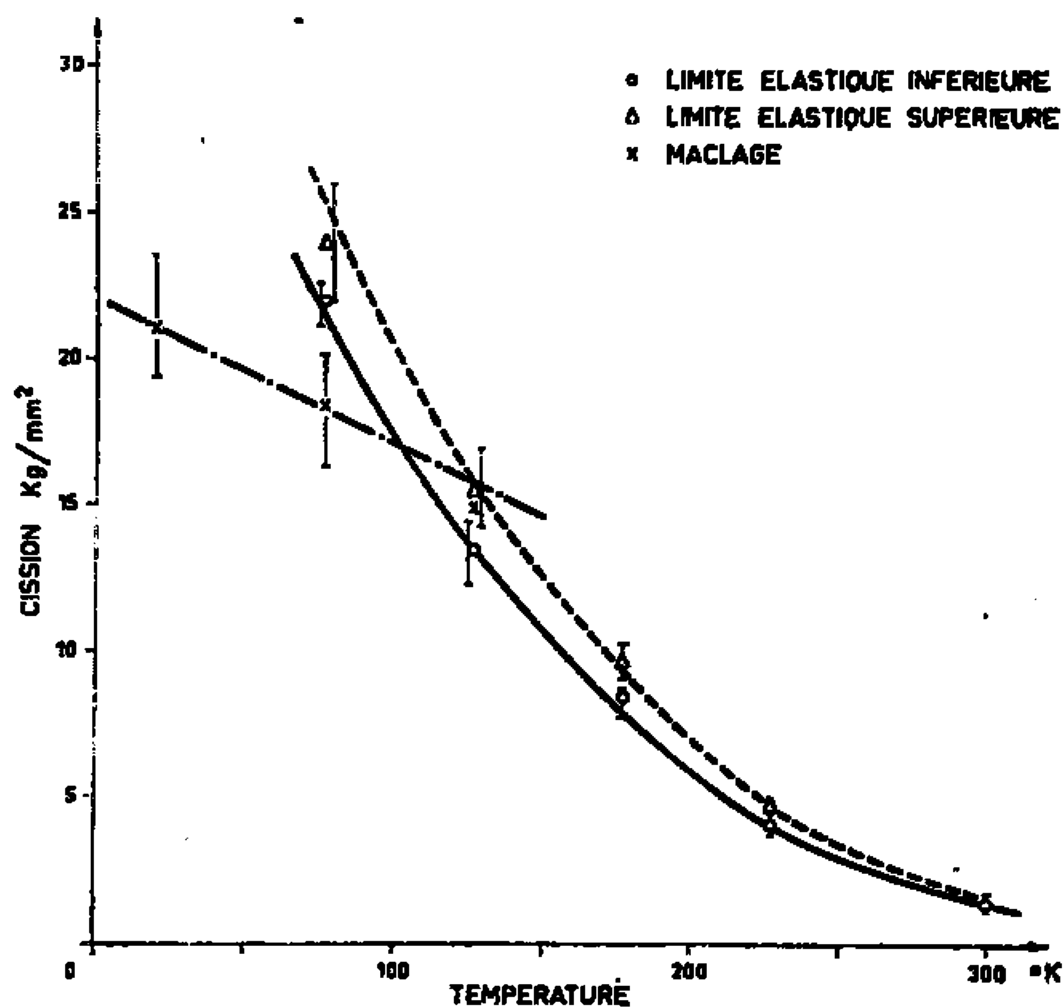


Fig. 4.

Fig. 3. — Variation des cissions critiques de glissement et de maclage en fonction de l'orientation cristallographique de l'axe de traction. Les valeurs de la cission critique de glissement correspondant aux plans { 112 } sont représentées par des points entourés d'un cercle.

Fig. 4. — Variation de la cission critique de maclage et des cissions critiques de glissement (déduites de la limite élastique supérieure et de la limite élastique inférieure) en fonction de la température d'essai.

expliquer que pour certaines orientations une diminution de la température entraîne un changement de système de glissement. En même temps les lignes de glissement deviennent plus nettes et plus rectilignes.

L'observation des macles permet de même de calculer la cission correspondant à leur formation. Dans la figure 3 nous avons représenté les valeurs de la cission critique de glissement et de maclage pour les différentes orientations de l'axe de traction. On remarque qu'aux erreurs expérimentales près les cissions critiques de glissement aussi bien que de maclage ne dépendent pas de l'orientation cristallographique. Sur la figure 4 nous avons représenté la variation de ces deux grandeurs en fonction de la température d'essai en adoptant la valeur moyenne obtenue pour les différentes orientations. La cission critique de maclage devient inférieure à la cission critique de glissement en dessous de 120°K.

En conclusion, nos essais ont permis de mettre en évidence certains caractères du mode de déformation et de durcissement par écrouissage du fer, et de préciser les domaines où l'on observe le glissement et le maclage respectivement. Nos résultats sont compatibles avec l'existence d'une contrainte critique de glissement et d'une contrainte critique de maclage, toutes deux indépendantes de l'orientation cristallographique et dont la variation en fonction de la température a pu être déterminée.

(*) Séance du 19 décembre 1966.

(1) F. Terasaki, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1508.
(2) T. Taoka, *J. Phys. Soc.* (Japan), 19, 1964, p. 701.

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie française,
185, rue Président-Roosevelt, Saint-Germain-en-Laye, Yvelines.*)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude et fractionnement des protéines neutres de l'Orge.* Note (*) de M. **Paul Mazeron**, Mme **Jacqueline Krischer**, MM. **Paul Horn** et **Edmond Urion**, transmise par M. Raymond Cornubert.

Les protéines hydrosolubles neutres de l'orge, préparées par adsorption sur colonne de DEAE-cellulose, comme déjà décrit [1] représentent 51 % en poids du total des protéines hydrosolubles. Elles sont étudiées par électrophorèse, diffusion de lumière, sédimentation (équilibre, vitesse de sédimentation, diffusion, etc.) et sont ensuite fractionnées sur colonne de Sephadex G 100.

1. Électrophorèse. — Nous avons employé la même technique que pour les protéines basiques [2] (microélectrophorèse sur acétate de cellulose). Quatre fractions d'importances quantitatives inégales sont résolues.

2. Diffusion de lumière. — Les protéines neutres ont été dissoutes dans du NaCl 0,2 M et débarrassées des agrégats par ultrafiltration. Le facteur de dissymétrie est alors voisin de 1.

Nous avons constaté que l'intensité de la lumière diffusée était indépendante de l'angle d'observation et que le rapport de la concentration à l'intensité de la lumière diffusée était indépendant de la concentration. Le second coefficient du viriel est donc nul.

La masse moléculaire obtenue, qui est une masse moyenne en poids, est de 88 000 :

$$M_w = 88\,000.$$

3. Sédimentation. — Les mesures ont été effectuées à l'aide de l'ultracentrifugeuse analytique « Beckman », en optique Schlieren.

Coefficient de sédimentation. — La méthode de vitesse de sédimentation fournit les valeurs suivantes pour les protéines neutres de l'orge [3] :

$$s_1 = 2,96\ \mathrm{S}, \qquad s_2 = 5,25\ \mathrm{S},$$

le composé correspondant à s_1 représentant 60 % des protéines neutres. Nous en avons déduit le coefficient de sédimentation moyen en poids s_w :

$$s_w = \frac{c_i s_i}{c_i} \qquad \text{soit} \quad s_w = (0,60 \times 2,96) + (0,40 \times 5,25) = 3,88\ \mathrm{S}.$$

Cette valeur ramenée aux conditions standard devient alors 4,01 S.

D'autre part, des expériences de sédimentation différentielle [4] ont montré que les variations du coefficient de sédimentation avec la concentration étaient trop faibles pour être significatives. Nous admettrons donc que la valeur précédente représente le coefficient de sédimentation en poids, extrapolé à concentration nulle :

$$s_0 = 4,01\ \mathrm{S}.$$

Coefficient de diffusion. — Il a été mesuré à la vitesse de rotation de 7 447 tr/mn, à 18°C. Le solvant utilisé est du NaCl 0,2 M.

Le temps corrigé est de 4,8 mn.

Nous avons constaté que le coefficient de diffusion apparent diminuait pour des temps croissants. Sa valeur extrapolée au temps zéro est

$$(D_{app})_{t=0} = 6{,}40 . 10^{-7}\ cm^2/s.$$

Les corrections de l'effet de dilution et de déplacement du pic sont négligeables.

Ramené aux conditions standard, le coefficient de diffusion prend la valeur suivante :

$$D_{20} = 6{,}88 . 10^{-7}\ cm^2/s.$$

Masse moléculaire $M_{s,D}$. — Elle est déduite de l'équation bien connue de Svedberg.

$$M_{s,D} = 57\,000.$$

(Le volume spécifique partiel des protéines a été pris égal à 0,750 à la température de l'expérience.)

Équilibre de sédimentation. — Les expériences de sédimentation-diffusion ont été effectuées à la vitesse de rotation de 8 225 tr/mn. Nous avons réduit le temps pour atteindre l'équilibre par l'emploi de hauteurs de colonne de 3 mm environ, ce qui permet d'atteindre une précision de 2 à 3 %. Le fond artificiel a été obtenu à l'aide de perfluorotributylamine. La méthode de dépouillement est celle de Scachman. Les conditions expérimentales ont été choisies de telle sorte que le rapport de la concentration au fond et de la concentration au ménisque, à l'équilibre soit de l'ordre de 3.

La masse moléculaire effective réduite [5] varie de 0,350 au ménisque à 1,301 au fond artificiel de la cellule. L'équilibre ayant été atteint, nous en déduisons que l'échantillon examiné est polydispersé.

La masse moléculaire minimale calculée au ménisque est

$$M_{wm} = 45\,700.$$

La masse moléculaire maximale calculée au fond est

$$M_{wf} = 170\,000.$$

La masse moyenne en poids est

$$M_w = 83\,000.$$

(Rappelons que la masse moyenne en poids déduite des expériences de diffusion de lumière est de 88 000, l'accord entre ces deux valeurs est très satisfaisant.) La masse moyenne M_z est 226 000.

Nous constatons donc la polydispersité des protéines hydrosolubles neutres de l'orge.

Quant au second coefficient du viriel de sédimentation $B_{séd}$, nous pouvons le considérer comme nul car celui de la diffusion de lumière B_{diff} est également nul.

4. Fractionnement sur Sephadex G 100. — Nous avons utilisé une colonne de 200 g de Sephadex G 100, de hauteur 90 cm. L'éluant et le solvant sont du NaCl 0,2 M.

Les protéines neutres hydrosolubles de l'orge révèlent six fractions. Elles ont été précipitées à l'aide de sulfate d'ammonium à 0,7 de saturation, dialysées, lyophilisées. Elles seront analysées par la suite.

(*) Séance du 28 novembre 1966.

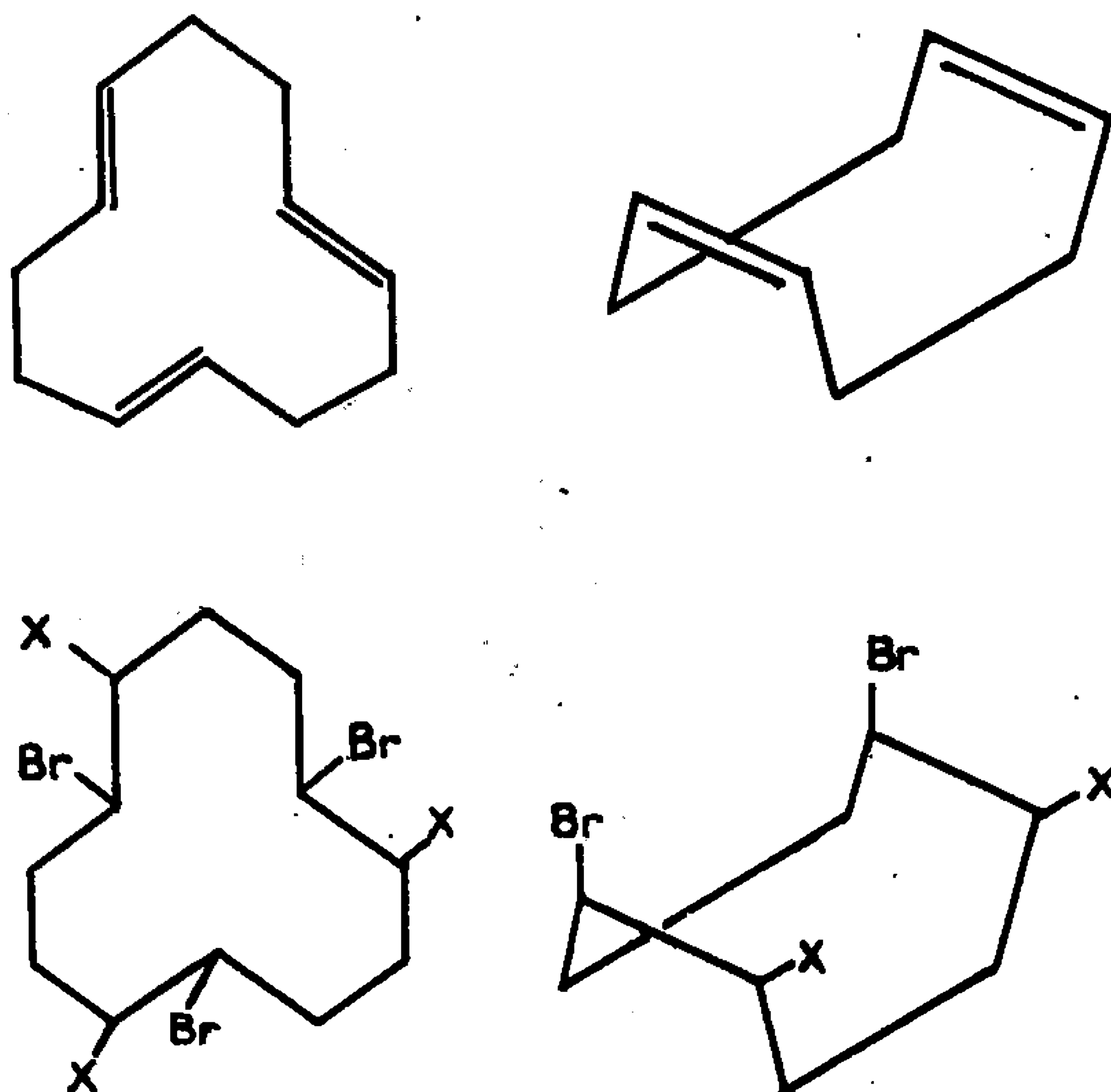
(1) P. Mazeron, J. Krischer et P. Horn, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 48, 1966, p. 2.
(2) P. Mazeron, J. Krischer, P. Horn, M. Metche et E. Urion, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2359.
(3) P. Mazeron, J. Krischer, P. Horn et E. Urion, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1044.
(4) R. Hersh et H. K. Schachman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 5228.
(5) D. A. Yphantis et D. F. Waugh, *J. Phys. Chem.*, 60, 1956, p. 623.

(Laboratoire de Biophysique du Centre de premier cycle, boulevard des Aiguillettes, Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude sur modèles de réactions des* cis *et* trans-1.4 *polybutadiènes. Halogénations et déhydrohalogénations des cyclododécatriènes*-1.5.9. Note (*) de MM. **Christian Pinazzi**, **Alain Pleurdeau** et **Henri Gueniffey**, présentée par M. Georges Champetier.

La principale difficulté rencontrée dans la recherche de molécules susceptibles de servir de modèles pour les réactions des *cis* et *trans*-1.4 polybutadiènes consiste dans l'influence perturbatrice que les groupes terminaux exercent sur les doubles liaisons voisines. Les cyclododécatriènes-1.5.9 (trimères cycliques du butadiène) permettent d'éluder cet obstacle. Les isomères *trans-trans-trans*, *cis-cis-cis* et mixtes ont été séparés; les réactions d'halogénation et d'halogénométhoxylation décrites récemment à propos des polybutadiènes ont été reproduites sur ces modèles ainsi que les déhydrohalogénations correspondantes. Le cas du cyclooctadiène-1.5 (dimère cyclique du butadiène) a été également étudié.

Les cyclododécatriènes-1.5.9 sont obtenus par trimérisation cyclique du butadiène ([1]), les doubles liaisons carbone-carbone sont alternées avec des groupes de deux méthylènes et le cycle à 12 carbones donne à cette structure une mobilité notable quoique inférieure à celle des chaînes linéaires des polybutadiènes; l'absence de groupes terminaux évite toute perturbation des doubles liaisons, ce qui n'est pas le cas jusqu'à présent pour les modèles



X = Br (I), Cl (II), OCH₃ (III); X = Br (IV), Cl (V), OCH₃ (VI).

linéaires. Le dimère du butadiène, le cyclooctadiène-1.5 a été également examiné, cependant, du fait de la relative rigidité du cycle diénique à 8 carbones, ce dernier peut difficilement passer pour un modèle satisfaisant du polybutadiène.

Une méthode de bromation directe du cyclododécatriène-1.5.9 par l'halogène en solution acétique ([2]) existait déjà : la bromation, chloro-

bromation et bromométhoxylation des *cis* et *trans*-1.4 polybutadiènes ont été réalisées [(3), (4)] de façon régulière et complète par l'action des perhalogénures de phényltriméthylammonium (PTT et PTCB) et par le N-bromoacétamide dans le méthanol. En utilisant le trimère cyclique du butadiène, mélange des quatre isomères ou bien l'isomère *trans-trans-trans* pur, il a été possible de vérifier que les réactions d'halogénation et d'halogénométhoxylation décrites à propos des polymères étaient bien reproduites sur modèle : l'hexabromocyclododécane (I), le tribromotrichlorocyclododécane (II) et le tribromotriméthoxycyclododécane (III) ont été obtenus avec des rendements supérieurs à 80 % grâce aux procédures mises au point sur les macromolécules. Ces additions, réalisées sur le cyclooctadiène-1.5, montrent aussi une saturation totale des doubles liaisons et conduisent à l'obtention des tétrabromo (IV), dibromodichloro (V) et dibromodiméthoxycyclooctanes (VI).

Ces substances ont été purifiées et identifiées : les microdéterminations correspondant aux corps (I), (II), (III) sont groupés (tableau I) :

TABLEAU I.

	C %		H %		Br %		Cl %	
	calculé.	trouvé.	calculé.	trouvé.	calculé.	trouvé.	calculé.	trouvé.
(I).....	22,42	22,46	2,86	2,96	74,24	74,30	–	–
(II)....	28,31	28,56	3,54	3,61	47,19	46,61	20,94	20,99
(III)...	36,36	36,50	5,45	5,23	48,18	48,72	–	–

La spectroscopie infrarouge montre la disparition des bandes d'insaturation à 1660 cm^{-1}, le dédoublement du pic des $—CH_2—$ à 1440 cm^{-1} et l'apparition des bandes correspondant aux liaisons C—X à 780-800 cm^{-1} (C—Br), 820 cm^{-1} (C—Cl). Pour les dérivés bromométhoxylés (III) et (VI), la bande de 710-730 cm^{-1} confirme les liaisons C—Br et la bande de 1050 cm^{-1} les liaisons C—O—C. Les bandes correspondant aux halogènes sont facilement exploitables pour les dérivés obtenus à partir de l'isomère *trans-trans-trans* et nettement moins pour les dérivés réalisés avec le mélange des isomères.

La débromhydratation de (I) par l'éthylate de sodium a conduit au tribromo-1.5.9 cyclododécatriène-1.5.9 (2). Les déhydrohalogénations de (I), (II) et (III) obtenues par le réactif DMF-ClLi (5) en atmosphère inerte et à des températures allant de 30 à 100°C donnent des résultats analogues. Dans les conditions voisines de celles utilisées pour la déhydrohalogénation des polybutadiènes (6) (températures comprises entre 40 et 60°C), ce sont des déhydrohalogénations partielles qui ont été obtenues (*cf.* spectroscopie infrarouge, R. M. N. et microdéterminations analytiques). On constate que dans des conditions expérimentales semblables, (I) se débromhydrate plus facilement que (II) et (III), d'autre part, une tempé-

rature plus élevée et un temps de réaction plus long donnent une débromhydratation plus complète. La spectroscopie infrarouge montre la réapparition des bandes d'insaturation à 1660 cm^{-1}, la R. M. N. l'apparition du pic à $\delta = 5,7$ p. p. m. caractéristique des protons vinyliques et l'ultraviolet l'absence d'absorption liée à la conjugaison des doubles liaisons. Les microdéterminations effectuées sur les produits débromhydratés obtenus à partir de (I) et (III) révèlent la présence de chlore en faible quantité. Les substances issues de la débromhydratation de (II) présentent aussi un taux de chlore supérieur à celui prévu. Cette présence d'un excès de chlore s'explique par la formation des triples liaisons carbone-carbone qui fixent HCl libéré, ce qui montre que le réactif (ClLi-DMF) semble pouvoir déclencher une réaction secondaire d'hydrochloruration des systèmes insaturés créés dans le premier stade de la réaction.

Enfin, l'isolement d'un composé à six doubles liaisons conjuguées, que les réactions de déhydrohalogénation réalisées sur les polybutadiènes laissaient prévoir, n'a pu, jusqu'à présent, être mis en évidence, ce qui constitue une différence entre le modèle et le polymère.

La débromhydratation des composés bromométhoxylés (III) et (VI) est en cours par d'autres méthodes telles que l'action du tertioamylate de sodium ou de l'hydrure de sodium dans le DMSO de façon à obtenir les éthers vinyliques purs, puis accéder aux cétones correspondantes.

Il est possible de considérer le cyclododécatriène comme un assez bon modèle des polybutadiènes tout au moins en ce qui concerne les réactions de saturation; pour les déhydrohalogénations, le fait qu'on ne soit pas parvenu à obtenir jusqu'à présent de doubles liaisons conjuguées peut être attribué à la rigidification par conjugaison de six doubles liaisons dans un cycle en C_{12}, et marque une différence sensible entre les cyclododécatriènes et les polybutadiènes. Compte tenu de ces conclusions, la synthèse de modèles plus représentatifs a été réalisée et sera publiée prochainement.

(*) Séance du 7 décembre 1966.

(1) Von H. Breil, P. Heimbach, M. Kroner, H. Muller et G. Wilke, *Makromolekulare Chemie*, 69, 1963, p. 18-40.
(2) K. G. Uncht et D. J. Martin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 3518.
(3) C. P. Pinazzi et H. Gueniffey, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 915.
(4) C. P. Pinazzi et H. Gueniffey, Travaux non publiés.
(5) C. Sadron, J. Parrod et J. P. Roth, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2356.
(6) C. P. Pinazzi, H. Gueniffey et J. Brossas, *Comptes rendus*, 258, 1965, p. 4982.

(*Laboratoire de Chimie Organique macromoléculaire, Collège Scientifique Universitaire, route de Laval, Le Mans, Sarthe.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation de quelques polytéréphtalamides.* Note (*) de Mme **Geneviève Roques** et M. **Jean Néel**, présentée par M. Georges Champetier.

Des polytéréphtalamides ont été préparés par réaction entre des chlorures d'acides téréphtaliques différemment substitués et l'hexaméthylène diamine, la pipérazine et diverses diamines aromatiques. Les polycondensations ont été successivement effectuées par la méthode interfaciale et en opérant en solution à basse température.

1. Introduction. — La condensation de diamines et de chlorures de diacides aromatiques conduit à la formation de polyamides doués d'une haute stabilité thermique mais qui se caractérisent aussi par une température de fusion élevée et une faible solubilité dans les solvants organiques usuels. La zone de ramollissement de ces polycondensats se situant souvent au-dessus de leur température de décomposition commençante, il n'est pas possible de les obtenir par fusion d'un mélange équimoléculaire du diacide et de la diamine. Les seuls procédés utilisables sont donc la méthode interfaciale et la polycondensation en solution. Cette dernière voie exige qu'on puisse dissoudre les deux réactifs de départ dans un solvant commun et que le polyamide formé demeure assez soluble pour atteindre un poids moléculaire suffisant. Cet impératif nous a conduits à opérer avec des dérivés téréphtaliques substitués par des halogènes et avec des diamines particulières.

2. Monomères utilisés. — Nous avons employé les composés rassemblés sur la liste qui suit :

	Chlorures d'acide.		Diamines.
A.........	Téréphtalique	*a*.....	Hexaméthylènediamine
B.........	Monochlortéréphtalique	*b*.....	Pipérazine
C.........	Dichlor-2.5 téréphtalique	*c*.....	Paraphénylènediamine
D.........	Monobromtéréphtalique	*d*.....	Diamino-4.4′ diphénylméthane
E.........	Dibrom-2.5 téréphtalique	*e*.....	Diamino-4.4′ diphénylsulfone.

Les acides halogénotéréphtaliques ont été préparés par action de l'oxygène, à 90°C, sur une solution, dans l'acide acétique, des halogénoxylènes correspondants. L'oxydation est accélérée par un catalyseur constitué par de l'acétate de cobalt (Co^{2+}) et de la méthyléthylcétone (1). Les rendements sont voisins de 75 %. Les diacides sont ensuite traités par le chlorure de thionyle en présence de diméthylformamide et ainsi transformés en chlorures d'acides qui peuvent être caractérisés par leur température d'ébullition et par le point de fusion des esters correspondants :

B. $É_{10}$ 144°C, $É_{16}$ 150°C. Diester méthylique, F 59°C;

C. $É_{13}$ 162°C, F 80-81°C. Diester méthylique, F 130-132°C;

TABLEAU I.

Viscosité intrinsèque de polytéréphtalamides obtenus par polycondensation interfaciale.

Mesures faites à 25°C, en solution dans le métacrésol, le diméthylsulfoxyde (valeurs soulignées) ou l'acide sulfurique (valeurs soulignées deux fois).

Solvant du dichlorure d'acide (entre parenthèses le coefficient de partage $K = \frac{C_{eau}}{C_s}$ de l'hexaméthylène-diamine).	Nature du polyamide. Viscosité intrinsèque ($ml.g^{-1}$) des produits obtenus par polycondensation interfaciale.																								
	A*a*.	B*a*.	C*a*.	D*a*.	E*a*.	A*b*.	B*b*.	C*b*.	D*b*.	E*b*.	A*c*.	B*c*.	C*c*.	D*c*.	E*c*.	A*d*.	B*d*.	C*d*.	D*d*.	E*d*.	A*e*.	B*e*.	C*e*.	D*e*.	E*e*.
CCl_4 (98)...	–	–	–	43	$\underline{\underline{22}}$	–	–	–	–	–	–	$\underline{\underline{65}}$	–	–	–	–	$\underline{18}$	–	$\underline{20}$	–	–	–	–	–	–
p-xylène (35)...	–	55	–	58	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Benzène (32)...	–	58	53	44	$\underline{\underline{39}}$	53	41	$\underline{\underline{13}}$	20	–	$\underline{\underline{20}}$	$\underline{\underline{51}}$	–	47	–	$\underline{\underline{18}}$	$\underline{18}$	$\underline{\underline{12}}$	$\underline{\underline{13}}$	–	–	–	–	–	–
$CHCl=CCl_2$.........	–	–	–	50	$\underline{\underline{47}}$	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
CH_2Cl-CH_2Cl (12,6).	–	125	–	50	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
CH_2Cl_2 (4,6).	$\underline{\underline{86}}$	160	130	132	$\underline{\underline{70}}$	43	43	–	62	38	–	$\underline{\underline{56}}$	$\underline{\underline{30}}$	–	$\underline{\underline{31}}$	–	$\underline{31}$	–	$\underline{30}$	$\underline{\underline{19}}$	$\underline{9}$	$\underline{\underline{10}}$	$\underline{16}$	$\underline{\underline{10}}$	$\underline{\underline{14}}$
$CHCl_3$ (1,4).	–	131	–	113	$\underline{\underline{59}}$	78	86	–	110	42	–	–	–	–	–	–	$\underline{26}$	–	–	–	–	–	–	–	–
$CHCl_2-CHCl_2$ (0,7).	–	112	–	86	$\underline{\underline{39}}$	119	112	$\underline{\underline{32}}$	67	$\underline{\underline{36}}$	–	$\underline{\underline{48}}$	–	–	–	–	$\underline{38}$	–	$\underline{31}$	–	–	–	–	–	–

D. $\acute{E}_{11}$ 158°C. Diester méthylique; F 53°C;

E. $\acute{E}_2$ 127°C, F 80-81°C { Diester méthylique, F 144°C; Diester éthylique, F 124°C.

3. POLYCONDENSATION INTERFACIALE. — Les réactions interfaciales ont été conduites de façon classique en mettant en contact, à 25°C, une solution ou une suspension alcaline aqueuse de la diamine (0,1 M en diamine, 0,2 M en soude) et un volume équivalent d'une solution organique 0,1 M du chlorure d'acide. Les polyamides ainsi obtenus ont été lavés à l'eau et à l'alcool et séchés sous vide avant toute étude ultérieure. Après vérification de leur composition élémentaire, on a mesuré leur viscosité intrinsèque [η] (tableau I).

Il apparaît que des produits de poids moléculaire élevé peuvent être obtenus, par la méthode interfaciale, dans le cas de l'hexaméthylènediamine (*a*) et de la pipérazine (*b*) ou en associant la *p*-phénylènediamine (*c*) aux dérivés téréphtaliques halogénés. Par contre, ce procédé semble mal adapté aux cas des diamines *d* et *e*.

4. POLYCONDENSATION EN SOLUTION. — Les polyhalogénotéréphtalamides du diamino-4.4′ diphénylméthane et de la diamino-4.4′ diphénylsulfone étant solubles dans les solvants basiques (amides N-disubstitués, diméthylsulfoxyde), nous avons repris des essais de polycondensation en solution dans des milieux de ce type comme la N-méthylpyrrolidone. La réaction est effectuée, à basse température (0°C), dans un solvant constitué par de la N-méthylpyrrolidone contenant de 3 à 5 % de chlorure de lithium anhydre. A la fin de l'opération, on précipite le polyamide par l'eau. Ce dernier procédé nous a permis d'obtenir, dans le cas des diamines *d* et *e*, des produits de poids moléculaires nettement supérieurs à ceux qui avaient été atteints par la méthode interfaciale (tableau II).

TABLEAU II.

Viscosité intrinsèque (en ml.g^{-1}) *de polytéréphtalamides obtenus par polycondensation (dichlorure d'acide + diamine) en solution (N-méthylpyrrolidone + chlorure de lithium).*

Mesures faites à 25°C dans le diméthylsulfoxyde.

	Diacide.				
Diamine.	A.	B.	C.	D.	E.
d.............	–	39	13	51	36
e.............	23	37	23	37	27

5. CONCLUSION. — La méthode interfaciale permet de préparer des polytéréphtalamides de poids moléculaire élevé dans le cas de l'hexaméthylènediamine et de la pipérazine. Si l'on désire remplacer ces deux

dernières par des diamines aromatiques comme le diamino-4.4′ diphénylméthane ou la diamino-4.4′ diphénylsulfone, il est préférable d'opérer en solution dans la N-méthylpyrrolidone en présence d'une petite quantité de chlorure de lithium anhydre.

(*) Séance du 19 décembre 1966.

(1) H. WAHL et M. CACHIA, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1958, p. 1418; W. F. BRILL, *Ind. Eng. Chem.*, 52, n° 10, 1960, p. 837.

(Laboratoire de Chimie industrielle organique, E.N.S.I.C., Faculté des Sciences de Nancy, 1, rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Comparaison thermogravimétrique des réactions de polycondensation des sels d'ammonium diamine-diacide et diamine-diacide dihydroxylé de même nombre d'atomes de carbone.* Note (*) de

M. Kanji G. Ashar, présentée par M. Georges Champetier.

Les pertes en poids observées au cours de la polycondensation à 200° des sels des diverses diamines de l'acide octadécanediol-9.10 dioïque ne sont pas supérieures à celles constatées avec des sels des mêmes diamines et de l'acide octadécanedioïque. En conséquence, la formation de polyamides hydroxylés *ramifiés* paraît plus probable que celle de groupements éther-oxyde entre les chaînes macromoléculaires pour expliquer la variation de viscosité en fonction du temps au cours de la polycondensation.

La polycondensation de l'acide octadécanediol-9.10 dioïque et de l'hexanediamine-1.6 conduit, lorsque la réaction est prolongée quelques heures, à un polyamide hydroxylé insoluble et infusible par suite de réactions secondaires dues à la présence des hydroxyles. L'existence de ces réactions secondaires est mise en évidence par le changement d'allure de la courbe représentant la viscosité intrinsèque en fonction de la durée de la réaction (1).

Par ailleurs, dans le cas du polyhexaméthylène α, α'-dihydroxyadipamide, l'existence de quelques ponts entre les chaînes macromoléculaires, alors que le polyamide est encore soluble, et la formation d'un gel tridimensionnel insoluble et infusible par traitement thermique prolongé, sont attribuées aux groupements éther-oxyde dus à la déshydratation entre les oxydriles portés par les chaînes macromoléculaires adjacentes (2).

L'étude thermogravimétrique de la polycondensation des sels d'ammonium de diverses diamines et de l'acide octadécanediol-9.10 dioïque effectuée en vue de déterminer la quantité d'eau éventuellement en excès par rapport à l'eau dégagée par la polyamidation, excès dû à la formation des ponts éther-oxyde, présente quelques difficultés. Il se produit notamment une légère sublimation du produit, lorsque la polycondensation est réalisée à la pression atmosphérique; en conséquence, l'étude thermogravimétrique comparée de la polycondensation des sels de diverses diamines de l'acide octadécanediol-9.10 dioïque et de l'acide octadécane dioïque pouvait donner des renseignements utiles.

Les polycondensations ont été effectuées en utilisant une thermobalance à 200°C ± 2 (à 220°C ± 2 pour les sels d'éthylènediamine) sur une millimole de sel, en maintenant identiques, autant que possible, les conditions expérimentales. Afin de réduire au maximum les pertes par sublimation, elles étaient commencées à une température inférieure de 20 à 30° à la température de polycondensation suivant les cas, puis la température était élevée progressivement pour atteindre celle-ci.

Diamines.	Température (°C).	Durée (h.)	Pertes en poids % Taux de la réaction (2 mol H_2O). — Diacides: Octadécane-dioïque.	Octadécane-diol-9.10 dioïque.
Éthylènediamine.........	220 ± 2	4–45	108	106
Butanediamine-1.4.......	200 ± 2	4–25	107	107
Pentanediamine-1.5.......	200 ± 2	3–40	114	113
Hexanediamine-1.6.......	200 ± 2	4–30	105	103

Dans tous les cas, la perte en poids est supérieure à celle provenant de la seule réaction de polyamidation, ce qui peut être attribué à la sublimation au début de la réaction. Cependant les pertes d'eau observées dans le cas de la formation des polyamides hydroxylés sont du même ordre de grandeur que celles constatées pour la formation de polyamides non hydroxylés à partir d'un diacide de même longueur de chaîne. Il semble même, que ces derniers donnent une perte de poids très légèrement plus élevée. La précision qui est au maximum de ± 1 mg, soit 2,8 %, n'autorise pas une interprétation plus poussée sur la perte réelle en eau [3]. Dans certains cas, la sublimation se manifeste par un léger dépôt de produit sur la paroi froide du tube enfermant la nacelle contenant le sel soumis à la polycondensation.

Afin d'éliminer l'erreur due à la sublimation, une série d'expériences a été effectuée avec le sel de l'hexanediamine-1.6 et l'acide octadécanediol-9.10 dioïque, en opérant en deux stades : d'abord en tube scellé, puis à la pression atmosphérique. Bien qu'une quantité plus importante de matière, de l'ordre de 3 mmoles, ait été mise en œuvre, les diverses opérations imposées par cette méthode, conduisent à une précision du même ordre que précédemment (2,5 à 3,4 %). Le produit est polycondensé d'abord en tube scellé à 200° durant 3 h et la réaction est ensuite poursuivie à la même température durant 16 h en vase ouvert. La perte totale en poids représente un excès de 2,4 % par rapport à la perte théorique en eau correspondant à la réaction de polyamidation.

Il est à remarquer, d'autre part, que l'acide octadécanediol-9.10 dioïque est capable de se polycondenser seul sous l'action de la chaleur par suite de réactions d'estérification inter- et intramoléculaire en donnant un polymère insoluble et infusible. Cette polyestérification qui a lieu à une température un peu supérieure à celle de la fusion de l'acide (F 123°,5-124°,5) est plus lente que la polyamidation, mais elle n'en existe pas moins.

Au cours de la polycondensation à 200° d'un sel d'ammonium de diamine et d'acide octadécanediol-9.10 dioïque, il paraît donc plausible d'envisager que la réaction principale de polyamidation s'accompagne de réactions accessoires, notamment d'une polyestérification due à l'acide hydroxylé

Durée (mn).	Pertes en poids %. Taux de la réaction à 200°C. Acide octadécanediol-9.10 dioïque.	Sel de l'hexane-diamine-1.6 et l'acide octadécane dioïque.	Sel de l'hexane-diamine-1.6 et l'acide octadécanediol-9.10 dioïque.
30	29	89	
60	47	99	96

seul et d'une amidation à partir de groupements ester formés et éventuellement d'une réaction d'éthérification entre les hydroxyles.

Cependant, la probabilité de réaction d'amidation à partir de groupements ester va en diminuant au fur et à mesure que la masse moléculaire croît.

Le changement d'allure de la courbe représentant la viscosité intrinsèque en fonction de la durée de la polycondensation à 200° [1] paraît être dû aux réactions accessoires qui provoquent des cycles inter- et intramoléculaires et des ramifications donnant des chaînes macromoléculaires plus ou moins enchevêtrées.

(*) Séance du 19 décembre 1966.

(1) K. G. Ashar et G. Champetier, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1555.

(2) G. Beauvalet et G. Champetier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1949, p. 636.

(3) Les réactions secondaires qui ont lieu au cours de la formation des polyamides normaux (avec dégagement de CO_2 NH_3, etc.) ne sont pas considérées ici.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire,*
École Supérieure de Physique et de Chimie,
10, *rue Vauquelin, Paris,* 5e.)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Étude théorique des spectres électroniques de transitions* $\pi \rightarrow \pi^*$, *en solution diluée, de la naphtoquinone-1.4 et de l'anthraquinone-1.4 par la méthode de Pariser-Parr-Pople.* Note (*) de MM. **Claude Leibovici** et **Jean Deschamps**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les spectres théoriques des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ de la naphtoquinone-1.4 et de l'anthraquinone-1.4 calculés par la méthode de Pariser-Parr-Pople sont repris en tenant compte de la solvatation des molécules. L'introduction de cette correction rend, pour l'ensemble des deux spectres considérés, très satisfaisant l'accord entre les données expérimentales et les résultats théoriques.

Dans une publication précédente ([1]), nous avions exposé les résultats des calculs des spectres électroniques des quatre premières *p*-quinones polynucléaires « linéaires » par la méthode semi-empirique de Pariser-Parr-Pople [([2]), ([3])] compte tenu de l'interaction de toutes les configurations monoexcitées (états singulets).

Comme le montre le tableau comparatif ci-dessous, relatif aux spectres de transitions de type $\pi \rightarrow \pi^*$ de la naptoquinone-1.4 et de l'anthraquinone-1.4 (toutes deux de symétrie moléculaire C_{2v}), l'accord entre les prévisions théoriques et les données expérimentales en solution n'est pas excellent (surtout pour la bande intense de la plus basse énergie) quoique, dans la série homogène précédemment étudiée ([1]), l'évolution de la position des maximums d'absorption soit correctement reproduite.

Composé.	ΔE^0 théorique (eV).	ΔE expérimental (eV) dans		
		C_7H_{16} ([4]).	$CHCl_3$ ([5]).	$C_4H_8O_2$ ([6]).
Naphtoquinone-1.4.....	4,23	3,78	3,70	3,79
	4,26	–	–	–
	5,00	5,06	4,78	–
	5,36	5,18	4,93	4,98
	5,56	–	5,02	–
	6,26	6,40	–	–
	6,28	–	–	–
Anthraquinone-1.4.....	3,70	3,14	2,99	3,06
	3,88	3,21	–	3,45
	–	–	–	3,61
	4,60	4,17	4,13	4,22
	4,74	4,33	4,29	4,35
	5,02	4,86	4,92	4,77
	5,38	5,04	5,25	–
	5,56	5,34	–	–
	5,83	5,51	–	–

Nous avons tenté d'améliorer nos résultats en y incluant l'effet théorique du solvant tel que l'a étudié Julg [7]; ce dernier a montré qu'en première approximation le passage de la molécule isolée (état gazeux) à la molécule en solution diluée se traduisait par un déplacement du maximum de la bande d'absorption proportionnel à la différence des moments dipolaires associés aux états électroniques entre lesquels s'effectue la transition.

Après interaction des configurations, les résultats précédemment obtenus [1] pour les énergies des premières transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ à partir de l'état fondamental, la force oscillatrice théorique associée à chaque transition, et le moment dipolaire associé à chaque état électronique, sont :

Naphtoquinone-1.4 :

ΔE^0_{eV}.	Symétrie.	f.	μ (debyes).
0,000........	A_1	Référence	1,200
4,229........	B_2	0,034	6,872
4,257........	A_1	0,091	9,135
5,002........	B_2	0,362	—1,471
5,358........	A_1	0,313	5,406
5,558........	B_2	0,368	5,798
6,264........	B_2	0,202	5,613
6,281........	A_1	0,064	2,323
....	..	.....	.....

Anthraquinone-1.4 :

ΔE^0_{eV}.	Symétrie.	f.	μ (debyes).
0,000........	A_1	Référence	2,003
3,700........	A_1	0,149	13,338
3,882........	B_2	0,030	7,209
4,599........	A_1	0,423	8,694
4,743........	B_2	0,042	8,163
5,024........	B_2	0,218	3,377
5,377........	B_2	0,804	5,532
5,560........	A_1	0,475	7,577
5,829........	A_1	0,421	7,037
....	..	.....	.....

Compte tenu de la forte différence de force d'oscillateur des deux premières transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ du spectre théorique de l'anthraquinone-1.4, nous avons supposé que la bande d'intensité moyenne située expérimentalement aux environs de 3 eV était due à la première transition ${}^1A_1 \leftarrow {}^1A_1$; les constantes de proportionnalité k_s, relatives aux solvants utilisés ($CHCl_3$, C_7H_{16} et $C_4H_8O_2$), définies par

$$\Delta E^s_{i \rightarrow j} = \Delta E^0_{i \rightarrow j} + k_s (\mu_j - \mu_i)$$

ont été calculées avec

$$\Delta E^0_{i \rightarrow j} = 3{,}700 \text{ eV}, \qquad \mu_j - \mu_i = 11{,}335 \text{ debyes},$$

$$\Delta E^{C_7H_{16}}_{i \rightarrow j} = 3{,}14 \text{ eV}, \qquad \Delta E^{CHCl_3}_{i \rightarrow j} = 2{,}99 \text{ eV}, \qquad \Delta E^{C_4H_8O_2}_{i \rightarrow j} = 3{,}06 \text{ eV};$$

d'où

$$k_{C_7H_{16}} = -0{,}049 \text{ eV/D}, \qquad k_{CHCl_3} = -0{,}062 \text{ eV/D}, \qquad k_{C_4H_8O_2} = -0{,}056 \text{ eV/D}.$$

Les nouvelles énergies théoriques de transitions électroniques ainsi obtenues sont reproduites ci-après et comparées aux spectres expérimentaux.

Anthraquinone-1.4 :

Solvant C_7H_{16}.		Solvant $CHCl_3$.		Solvant $C_4H_8O_2$.	
ΔE_{eV} théorique.	ΔE_{eV} expérimental (4).	ΔE_{eV} théorique.	ΔE_{eV} expérimental (5).	ΔE_{eV} théorique.	ΔE_{eV} expérimental (6).
(3,14)	3,14	(2,99)	2,99	(3,06)	3,06
3,62	3,71	3,56	–	3,59	3,61
4,27	4,17	4,18	4,13	4,22	4,22
4,44	4,33	4,36	4,29	4,40	4,35
4,95	4,86	4,94	4,92	4,95	4,77
5,21	5,04	5,16	–	5,18	–
5,28	5,34	5,21	5,25	5,25	–
5,58	5,51	5,52	–	5,55	–

Naphtoquinone-1.4 :

Solvant C_7H_{16}.		Solvant $CHCl_3$.		Solvant $C_4H_8O_2$.	
ΔE_{eV} théorique.	ΔE_{eV} expérimental (4).	ΔE_{eV} théorique.	ΔE_{eV} expérimental (5).	ΔE_{eV} théorique.	ΔE_{eV} expérimental (6).
3,87	3,78	3,76	3,70	3,81	3,79
3,95	–	3,88	–	3,91	–
5,13	5,06	5,10	4,78	5,12	4,98
5,15	–	5,17	4,93	5,15	–
5,33	5,18	5,27	5,02	5,30	–
6,04	–	5,99	–	6,02	–
6,22	6,40	6,21	–	6,22	–

Les résultats ainsi obtenus sont, pour l'ensemble des spectres, en accord très satisfaisant avec les données expérimentales.

A la lumière de ce travail, il semble donc difficile de pouvoir systématiquement comparer les valeurs théoriques des énergies de transitions électroniques de composés n'ayant pas de centre de symétrie aux données relatives aux spectres en solution, les écarts constatés pouvant en grande partie provenir de fortes différences entre les moments dipolaires de la molécule étudiée dans ses états fondamental et excités.

(*) Séance du 19 décembre 1966.

(1) C. Leibovici et J. Deschamps, *Theor. Chim. Acta*, 4, 1966, p. 321.
(2) R. Pariser et R. .G Parr, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 466 et 767.
(3) J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.*, 49, 1953, p. 1375.
(4) Résultats obtenus au laboratoire non publiés.
(5) B. Poquet, *Thèse de 3e cycle*, Bordeaux, 1958.
(6) H. Hartmann et E. Lorenz, *Z. Naturforsch.*, 7 *a*, 1952, p. 360.
(7) A. Julg, *J. Chim. Phys.*, 1957, p. 493.

(Laboratoire de Chimie structurale du Collège Scientifique Universitaire de Pau, Chemin Philippon, Pau, Basses-Pyrénées.)

STÉRÉOCHIMIE. — *Sur la configuration absolue des acides-alcools.* Note (*) de M. **Jacques Bolard**, présentée par M. René Lucas.

Freudenberg ([1]) a établi par des méthodes chimiques que la configuration absolue est la même (*d*) pour la série suivante d'acide-alcools : (—)-glycérique, (—)-lactique, (+)-malique, (+)-tartrique. On voit que le signe du pouvoir rotatoire pour la raie D n'est pas le même pour les acides de même configuration. Par contre on a été amené à penser que si l'on pouvait observer un effet Cotton dans une région d'absorption des acides, son signe resterait toujours le même pour une configuration donnée.

Jusqu'à présent la plupart des spectropolarimètres ne permettent pas une mesure de la dispersion rotatoire vers 220 mμ, région de la première bande d'absorption des acides-alcools; malgré tout on a récemment montré [([2]), ([3])] que l'acide *l* (+)-lactique, l'acide *l* (—)-tartrique et l'acide *l* (+)-mandélique avaient un effet Cotton positif vers 215 mμ. De toute façon on peut remédier à cette insuffisance technologique en étudiant des dérivés d'acides-alcools absorbant dans une région accessible aux appareils. C'est ainsi que les xanthates des acides *l* (+)-lactique, *l* (—)-malique et *l* (+)-mandélique donnent un effet Cotton positif vers 375 mμ [([4]), ([5])].

De notre côté nous avons préparé les complexes *cis* diacido et acidoaquo-tétrammine de Co (III), de la forme $[Co(NH_3)_4(H_2O)Ac](ClO_4)_2$ et $[Co(NH_3)_4(Ac)]_2ClO_4$, ainsi qu'un complexe chélaté de l'acide lactique $[Co(NH_3)_4L]SO_4$.

Ces dérivés absorbent dans le visible et leur effet Cotton n'est dû qu'à un effet vicinal ce qui ne serait pas le cas des dérivés di (éthylènediammine). Les acides utilisés étaient les suivants :

		$[\alpha]_D^{20}$.	
Acide glycérique	*l* (+).................	+ 4°,35	GH
» lactique	*l* (+).................	+ 2,5	LH
» malique	*l* (—).................	— 2,3	MH_2
» tartrique	*d* (+).................	≃ 20	TH_2
» mandélique	*d* (—).................	—138	mand H

Méthodes de préparation. — Le composé $[Co(NH_3)_4L]SO_4$ a été préparé par action de 3 moles d'acide lactique sur une mole de *cis* $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]_2(SO_4)_3$ dissous dans 1,4 l d'eau, à 80°C à reflux pendant 1 h. Lavage à l'éther, recristallisation.

Pour les autres corps nous avons utilisé la méthode employée par Linhard et Weigel ([6]) pour préparer les complexes tétrammine des acides aliphatiques. Seuls les composés aquolactato et dimandelato ont été

isolés à l'état cristallin en partant de leurs sels de sodium dissous dans la quantité stœchiométrique de solution aqueuse de $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2](ClO_4)_3$ (3 cm³ pour 2 g) et chauffant 30 mn à 55°C. Lavage à l'alcool, recristallisation dans l'eau. Tous les autres corps ont été obtenus à partir des sels de potassium des acides-alcools en chauffant 1 h à 60°C puis desséchant sous vide et redissolvant dans l'alcool pour éliminer le ClO_4K insoluble. Une nouvelle dessiccation donnait des laques non cristallisées; le composé dilactato est très hygroscopique.

Spectres électroniques. — Les complexes octaédriques de Co (III) à spins appariés ont deux transitions électroniques *d-d* : la première dans le visible correspond à la transition $^1T_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}$, la seconde dans l'ultraviolet à $^1T_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g}$. Comme dans les composés préparés par Linhard et Weigel, nous avons observé que les diacido sont plus violets que les aquoacido. Les premiers absorbent vers 520-523 mμ et 350-362 mμ, les seconds vers 506-519 et 340-368 mμ.

Dispersion rotatoire. — Les mesures ont été effectuées soit sur le spectropolarimètre de Billardon soit sur celui de Plicque. Les solutions, bien que diluées (0,5 g/l) ne montrent pas d'hydrolyse appréciable pendant la mesure bien qu'il y ait décomposition au bout de 24 h. La figure 1 donne les courbes relatives aux trois composés de l'acide lactique étudiés, allure qu'on retrouve dans les autres composés. Le tableau I donne les grandeurs des rotations spécifiques observées.

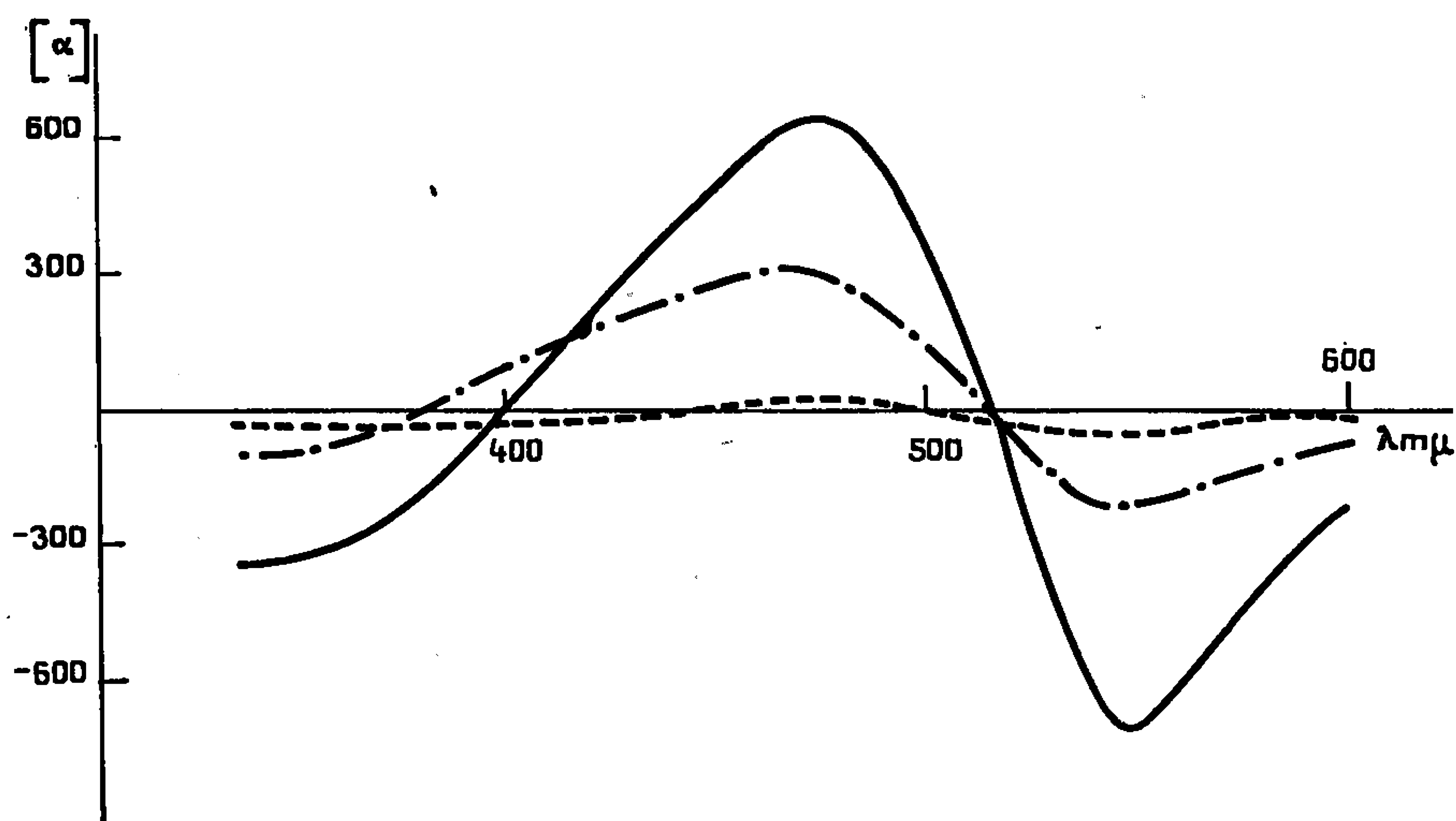
TABLEAU I.

	1er pic.			2e pic.	
	λ.	[α].	λ de [α] = 0.	λ.	[α].
(H_2O) 1 G	550	— 27,4	520	475	+ 32,7
1 G_2	550	— 21,5	527	475	+ 40,5
(H_2O) 1 L	548	— 15,3	497	470	+ 2,9
1 L_2	548	—201	514	470	+301
1 L	550	—654	515	475	+618
(H_2O) 1 MH	552	—117	517	475	+105
1 $(MH)_2$	552	— 96	515	475	+ 76
d $(TH)_2$	560	+114	–	480	+ 9,4
d T	555	+ 80	503	478	— 27,6
(H_2O) *d* mand	550	+219	516	470	—183
d $(mand)_2$	550	+ 15	530	460	— 82

On sait que dans les composés octaédriques de Co (III), la première bande de transition *d-d*, dans le visible, est optiquement active alors que la seconde, dans l'ultraviolet ne l'est pas ou l'est faiblement. C'est ce que

nous observons ici où la dispersion n'est anormale qu'aux environs de 500 mμ. Remarquons toutefois que l'effet Cotton semble simple alors que lorsque la symétrie baisse de O_h à C_2 ou C_1, ce qui est le cas ici, on doit observer plusieurs effets superposés dus à la séparation des niveaux $^1T_{1g}$.

En tout cas le résultat important est que l'effet Cotton est toujours positif dans les composés des acides-alcools de configuration *d* et négatif dans ceux de configuration *l*. Quant à la grandeur des rotations observées, elles confirment dans le cas des composés de l'acide lactique les observations d'autres auteurs sur des complexes comparables : le composé chélaté



possède le plus fort effet Cotton ([7]) alors que le composé acidoaquo ne montre presque pas d'anomalie ([8]). Les complexes acidoaquo des autres acides-alcools étudiés ne vérifient pas cette règle; un composé chélaté de l'acide tartrique obtenu à partir du tartrate de sodium, ne diffère guère des deux autres composés obtenus à partir du tartrate acide et donne la même dispersion que le complexe [Co $(NH_3)_4$dT] ClO_4 préparé par Albinak et coll. ([9]).

Comparaison avec les acides aminés. — La configuration des acides aminés a pu être reliée à celle des acides-alcools par voie chimique ([10]). De plus les complexes tétrammine de Co (III) et de la *l*-leucine, *l*-glycine, *l*-alanine et *l*-phénylalanine ont été étudiés [([8]), ([11]), ([12])]; un effet Cotton négatif prédominant s'y manifeste vers 500 mμ.

Nous voyons donc que tous les complexes tétrammine des acides-alcools et des acides aminés de configuration *l* montrent un effet

Cotton négatif dans la région d'absorption correspondant à la transition $^1T_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}$.

(*) Séance du 28 novembre 1966.

(1) K. Freudenberg, *Chem. Ber.*, 47, 1914, p. 2027.
(2) I. P. Dirkx et F. L. J. Sixma, *Rec. Trav. Chim.*, 83, 1964, p. 522.
(3) D. W. Urry et H. Eyring, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 4574.
(4) A. Fregda, *Svensk Kem. Tidskr*, 54, 1942, p. 26; *Arkiv Kemi, Mineral. Geol.*, 14 B, 1941, p. 27.
(5) C. Djerassi, H. Wolf et E. Brunnenberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 4552.
(6) M. Linhard et M. Weigel, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 260, 1949, p. 65.
(7) Kirschner et Pearson, *Inorg. Chem.*, n° 5, 9, 1966, p. 1615.
(8) J. Fujita, T. Yasui et Y. Shimura, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 38, 1965, p. 654.
(9) M. J. Albinak, D. C. Bhatnagar, S. Kirschner et A. J. Sonnessa, *Canad. J. Chem.*, 39, 1961, p. 2360.
(10) K. Freudenberg, *Stereochemie*, Deuticke, Leipzig, 1932, p. 682.
(11) Y. Shimura, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 31, 1958, p. 315.
(12) Chong Tan Liu et B. E. Douglas, *Inorg. Chem.*, 3, 1964, p. 1356.

(*Laboratoire des Recherches physiques, Faculté des Sciences, 9, quai Saint-Bernard, Paris, 5e.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Préparation de cibles minces pour analyse par diffusion de particules chargées.* Note (*) de MM. **François Luthereau** et **Jean Tousset**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'analyse par diffusion élastique de particules chargées peut être généralisée par l'emploi de cibles minces dont nous proposons un mode de fabrication. Le dépôt homogène des éléments d'une solution est assuré par l'usage de l'alcool polyvinylique.

La diffusion de particules chargées peut être envisagée comme méthode d'analyse ainsi que A. Turkevich (1), P. Marmier (2), M. Peisach [(3), (4), (5)], J. H. Patterson [(6), (7)], O. U. Anders (8) l'ont montré.

Marmier a utilisé cette méthode avec des films très minces nécessaires à une bonne résolution mais avec des applications limitées. Turkevich, Peisach, Patterson et Anders ont montré l'application de cette méthode à l'analyse de couches superficielles. Nous nous proposons de la généraliser à l'analyse d'un échantillon quelconque pouvant être mis en solution. Son intérêt réside dans la possibilité quasi-égale d'analyse des éléments quelles que soient leurs propriétés physicochimiques. Elle semble pouvoir prétendre, contrairement à d'autres méthodes nucléaires, à une bonne précision sinon à une excellente sensibilité.

Selon la théorie classique de la diffusion élastique de E. Rutherford (9), l'énergie de la particule diffusé dans un angle donné est une fonction de la masse de l'atome cible. Sa mesure constitue le principe même de la méthode. La sélectivité sera d'autant plus grande que la particule incidente sera plus lourde et son énergie plus élevée. Elle sera encore améliorée en choisissant un angle de diffusion le plus proche possible de 180° et surtout en limitant les diffusions multiples et la dégradation d'énergie dans la cible.

Cette dernière considération nous a amenés à étudier plus particulièrement le problème des cibles qui doivent être, de ce fait, très minces.

C'est pourquoi l'analyse de couches superficielles ou d'éléments déposés sur un support épais est facilitée par la présence d'une matrice ou d'un support de masse atomique plus faible que celles des matériaux étudiés. Ainsi, un support de beryllium ou de matière plastique est conseillé.

Les différentes techniques habituellement utilisées permettant difficilement le dépôt d'un mélange complexe quelconque, nous proposons l'addition d'une solution saline à la solution aqueuse d'un polymère qui, par évaporation, conduit à l'obtention d'un film mince. Nous avons choisi l'alcool polyvinylique qui a l'avantage d'avoir une bonne solubilité dans l'eau et de n'introduire, comme éléments supplémentaires, que du carbone et de l'oxygène.

Il est généralement facile d'obtenir un film mince en décollant sur l'eau la pellicule qui recouvre une lame de verre préalablement trempée dans la solution d'un polymère. Toutefois, l'alcool polyvinylique étant soluble dans l'eau, l'emploi d'un support insoluble est nécessaire; le formvar, par exemple, convient parfaitement.

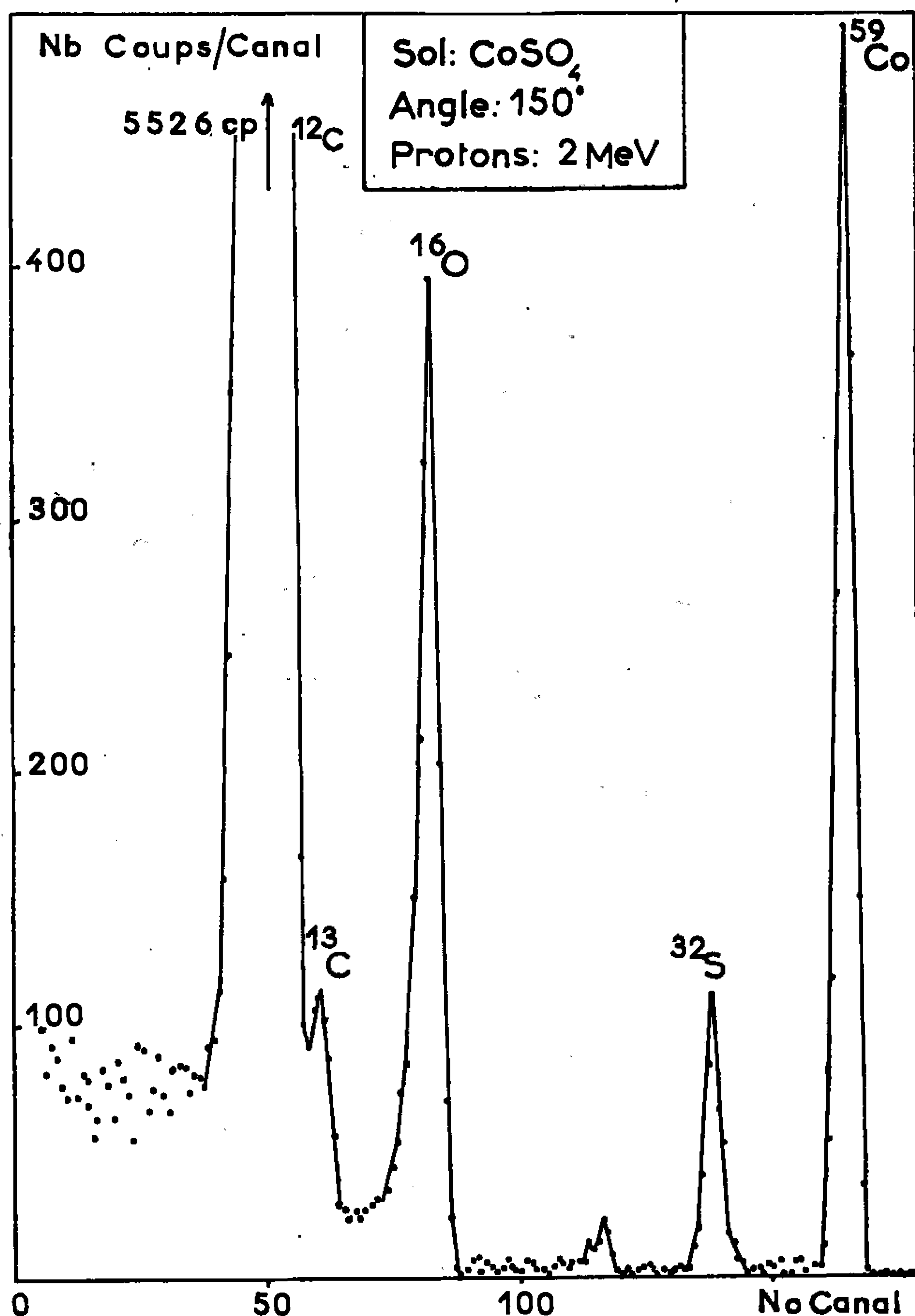


Fig. 1.

Nous avons obtenu des cibles correctes de la manière suivante : un film mince de formvar est déposé sur une plaque de verre polie bien propre, suivant la technique utilisée et améliorée par A. Juillard [10] en évitant cependant, malgré un décollement plus laborieux, le traitement par la soude qui laisse toujours des traces de sodium. Cette plaque est alors imprégnée, suivant le même procédé, de la solution à analyser additionnée d'alcool polyvinylique. Le film obtenu peut alors être décollé sur l'eau

en prenant soin que celle-ci ne vienne pas au contact de l'alcool polyvinylique. Les cibles ainsi obtenues à partir de solutions diverses ont des épaisseurs variant entre 2 000 et 4 000 Å; leur qualité est illustrée par des spectres de diffusion du type de ceux représentés figures 1 et 2.

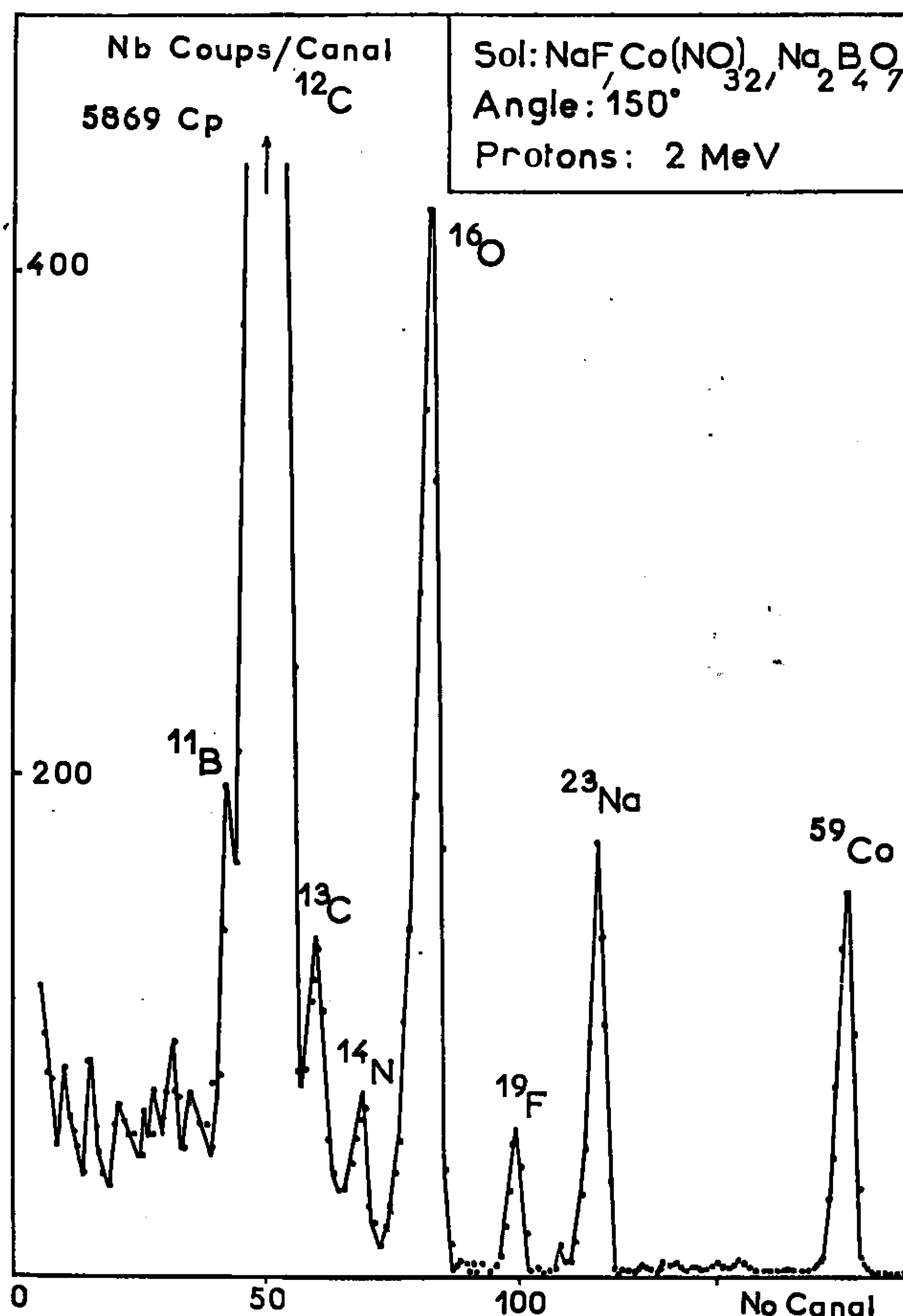


Fig. 2.

Ces derniers ont été obtenus au moyen de protons de 2 MeV du Van de Graaff du Centre. La chaîne de détection utilisée comprend une jonction Ortec SBBJ 007.60 μ, un système amplificateur à bas bruit Ortec, modèle 101-102 et un sélecteur Intertechnique SA. 40.

Le problème n'a été jusqu'ici envisagé que sous un angle qualitatif mais cette mise au point dans la fabrication de cibles autorise l'étude sur le plan quantitatif. Nos travaux en cours confirment tout à fait cette

possibilité d'analyse au moins dans le cas des éléments de masse atomique inférieure à celle du calcium.

(*) Séance du 7 décembre 1966.
(1) A. Turkevich, *Science*, 134, 1961, p. 672-674.
(2) P. Marnier, 3e *Colloque international de Biologie*, Saclay, septembre 1963.
(3) M. Peisach et D. O. Poole, *Proc.* 1965 *Internat. Conference on Modern Trends in Activation Analysis*, College Station, Texas (U. S. A.), April 19-22, 1965, p. 206-211.
(4) M. Peisach et D. O. Poole, *J. South-Africa Chem. Inst.*, 18, octobre 1965, p. 61-70.
(5) M. Peisach et D. O. Poole, *Anal. Chem.*, 38, 1966, p. 1345-1350.
(6) J. H. Patterson, A. L. Turkevich et E. Franzgrote, *J. Geophys. Res.*, 70, 1965, p. 1311-1337.
(7) J. H. Patterson, A. L. Turkevich et E. Franzgrote, *Radioisotopes Instruments in Industry and Geophysics*, vol. 1, I. A. E. A., Vienne, 1966, p. 337-345.
(8) O. U. Anders, *Anal. Chem.*, 38, nº 11, 1966, p. 1442-1452.
(9) E. Rutherford, *Phil. Mag.*, 21, 1911, p. 669-688.
(10) A. Juillard, *Ann. l'Univ. Lyon*, 1957, p. 115.

(*Institut de Physique nucléaire de Lyon,*
Faculté des Sciences,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918, *Villeurbanne, Rhône.*)

CATALYSE ORGANIQUE. — *Mécanisme d'oxydation déshydrogénante d'une paraffine.* Note (*) de MM. **Pierre Boutry, Jean-Claude Daumas** et **Roger Montarnal**, présentée par M. Paul Pascal.

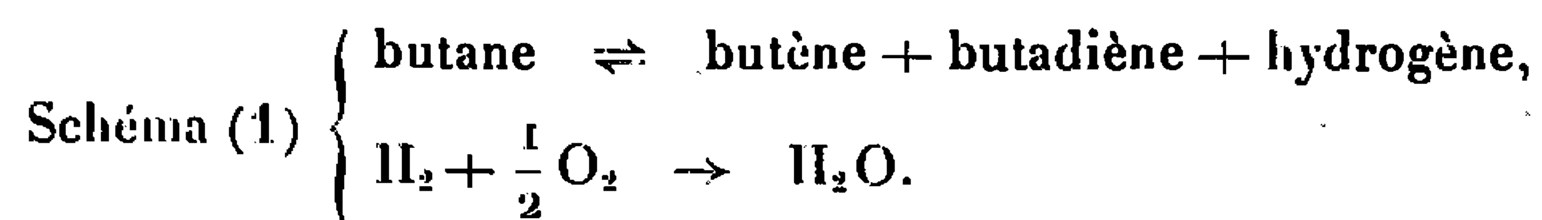
La réaction catalytique de formation du butadiène à partir de mélanges butane-oxygène a lieu, sur molybdate de cobalt, avec des performances très supérieures à celles que fournit la déshydrogénation simple dans les mêmes conditions. Nous avons pu montrer, en suivant l'évolution d'hydrogène introduit dans la charge, que le mécanisme de réaction impliquait une oxydation directe de la paraffine.

Pour des raisons thermodynamiques, la déshydrogénation catalytique d'une paraffine ne peut s'effectuer, avec un rendement satisfaisant en dioléfine correspondante, que dans le domaine des faibles pressions et des températures élevées. Ces conditions entraînent, malheureusement, une désactivation rapide des catalyseurs utilisés; aussi, a-t-on cherché à déplacer l'équilibre, qui régit la réaction, par élimination de l'hydrogène formé.

Le moyen le plus économique consiste évidemment à introduire de l'oxygène dans le mélange réactionnel pour capter l'hydrogène sous forme d'eau, fournir ainsi l'enthalpie réactionnelle et, éventuellement, permettre une régénération permanente *in situ* du catalyseur. Une telle solution est très souvent impossible à mettre en œuvre si, par exemple, le catalyseur perd toute activité déshydrogénante en présence d'oxygène ou s'il apparaît une réaction parasite notable de combustion; elle s'est révélée efficace dans le cas de l'emploi de molybdate de cobalt en utilisant 5 à 10 % d'oxygène avec le réactif *n*-butane; on a ainsi pu obtenir une concentration en butadiène supérieure à celle correspondant à la déshydrogénation simple.

Ceci montre l'intérêt pratique éventuel de l'emploi de l'oxygène; en ce qui concerne son mode d'intervention, on peut invoquer :

— soit un couplage entre la déshydrogénation simple et l'oxydation sélective de l'hydrogène selon



$$\text{Schéma (1)}\quad \begin{cases} \text{butane} \rightleftharpoons \text{butène} + \text{butadiène} + \text{hydrogène}, \\ H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O. \end{cases}$$

Le déplacement de l'équilibre étant ainsi obtenu par élimination de l'hydrogène;

— soit un mécanisme, que nous appellerons d'oxydation déshydrogénante, par lequel certains hydrogènes de la paraffine sont oxydés directement, sans apparition d'hydrogène moléculaire :



$$\text{Schéma (2) :}\quad \text{butane} + \text{oxygène} \rightarrow \text{butène} + \text{butadiène} + \text{eau}.$$

Réaction dont l'avancement thermodynamique est pratiquement total.

Le travail présenté permet de choisir entre les deux types de mécanisme.

L'expérimentation a été menée dans les conditions suivantes :

— température de réaction : 420°C;
— pression totale : 1 atm;
— pression partielle de butane normal : ∼ 0,9 atm;
— temps de contact des réactifs sur le catalyseur (T. P. N.) : 1 s.

Catalyseur :

— Quantité : 10 ml dilués dans 10 ml de quartz de même granulométrie;
— Nature : molybdate de cobalt;
— Caractéristiques : rapport atomique Mo/Co : 1,25; surface spécifique : 13,2 m²/g; volume poreux total : 0,66 ml/g; densité structurale : 4,27 g/ml.

Le réacteur était entièrement garni d'un remplissage de quartz.

Résultats expérimentaux.

	Composition de la charge.					Performances.				
		$P_{C_4H_{10}}$.	P_{O_2}.	P_{H_2}.	P_{N_2}.	A.	$R_{C_4H_8}$ (a).	$R_{C_4H_6}$.	A en O_2 (b).	% H_2 transformé (c).
1.....	Catalyseur	0,90	0,00	0,00	0,10	0,10	0,09	0,01	0,0	–
2.....	»	0,90	0,10	0,00	0,00	4,26	1,89	0,80	75,5	–
3.....	Remplissage de quartz	0,90	0,10	0,00	0,00	0	0	0	0	–
4.....	Catalyseur	0,88	0,10	0,00	0,02	4,40	1,92	0,83	76,0	–
5.....	»	0,88	0,10	0,02	0,00	4,21	1,90	0,78	76,5	0
6.....	»	0,81	0,09	0,00	0,10	4,10	1,88	0,68	75,0	–
7.....	»	0,81	0,09	0,10	0,00	4,06	1,84	0,66	75,5	0

(a) $R_{C_4H_8}$ est calculé en faisant la somme des rendements obtenus pour chacun des butènes.

(b) $A(O_2)$ est l'avancement calculé par rapport à l'oxygène présent dans la charge.

(c) Ces résultats ne concernent évidemment que les expériences où l'on introduit l'hydrogène avec les réactifs.

Les performances obtenues (*voir* tableau) ont été calculées d'après les résultats de l'analyse chromatographique de la charge et de l'effluent, selon les définitions suivantes :

Avancement :

$$A = \frac{\text{quantité de butane transformé}}{\text{quantité de butane introduit}} \times 100.$$

Rendement en produit *i* :

$$R = \frac{\text{quantité de butane transformé en produit } i}{\text{quantité de butane introduit}} \times 100.$$

L'expérience 1 qui correspond à la déshydrogénation catalytique simple, en absence d'oxygène, a été effectuée à titre de référence; comme on

pouvait le prévoir, à cette température, l'avancement, essentiellement dû à la formation de butènes, est très faible. L'introduction d'oxygène (expérience 2) provoque une forte augmentation d'activité : exaltation de 43 pour l'avancement, de 21 pour la formation de butènes et de 80 pour celle de butadiène; le rendement en butadiène est particulièrement caractéristique, car la thermodynamique de la déshydrogénation simple ne permet d'obtenir, dans ces conditions, qu'un rendement de 0,08 %, tandis qu'on obtient 0,8 % en présence d'oxygène; par ailleurs, on ne décèle aucune trace d'hydrogène dans l'effluent de l'expérience 2; ces résultats s'interprètent par l'un ou l'autre des deux mécanismes présentés.

Pour choisir entre ces deux possibilités nous avons étudié le comportement de l'hydrogène introduit avec les réactifs. Auparavant, l'expérience 3, effectuée avec de l'oxygène en absence de catalyseur et dans laquelle on ne constate aucune transformation, nous a permis de nous assurer que les effets observés étaient bien de nature catalytique. Dans les expériences 5 et 7, nous avons introduit des quantités d'hydrogène soit comparables à celles qui seraient fournies par une déshydrogénation simple (expérience 5), soit nettement supérieures (expérience 7) et constaté que, dans les deux cas, l'hydrogène ne subit aucune transformation.

La similitude des performances obtenues avec des charges comprenant de l'azote (expériences 4 et 6) ou de l'hydrogène (expériences 5 et 7), toutes choses égales par ailleurs, confirme l'inertie réactionnelle de l'hydrogène moléculaire. L'intervention du schéma (1) est donc éliminée.

La « déshydrogénation » du butane sur molybdate de cobalt en présence d'oxygène a donc lieu selon un processus d'oxydation directe sans apparition d'hydrogène moléculaire.

Par analogie avec les conclusions d'Adams [1], qui observe le même résultat dans l'oxydation du butène en butadiène en présence de molybdate de bismuth, il faut donc supposer que l'oxygène réagit directement, sur le catalyseur, avec les atomes d'hydrogène, formés par suite de l'adsorption dissociative de la paraffine sur le catalyseur; les ions OH ainsi apparus se réarrangent sous forme d'eau qui se désorbe. La difficulté d'abstraction d'un atome d'hydrogène est évidemment plus grande dans le cas de la paraffine que dans celui de l'oléfine, ne serait-ce qu'en raison de la différence des énergies de liaison et permet d'expliquer que les performances réactionnelles soient beaucoup plus faibles pour le butane que pour le butène.

(*) Séance du 19 décembre 1966.

[1] C. R. Adams, *Proceedings 3d Intern. Congress on Catalysis*, North. Holland Publ. Cie, Amsterdam, 1965, p. 240.

(*Institut Français du Pétrole,*
1 et 4, *avenue de Bois-Préau, Rueil-Malmaison, Hauts-de-Seine.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le système alumine-oxyde de plomb*. Note (*) de Mlles **Andrée Harari** et **Jeanine Théry**, transmise par M. Georges Chaudron.

Dans le système alumine-protoxyde de plomb on rencontre trois composés : $Pb_2Al_2O_5$, cubique, $PbAl_2O_4$, orthorhombique et $PbAl_{12}O_{19}$, hexagonal. Leurs domaines de stabilité sont précisés. Une phase vitreuse est mise en évidence à haute température.

Nous avons étudié dans plusieurs publications précédentes quelques systèmes formés par l'alumine avec des oxydes volatils de métaux bivalents [(1), (2), (3)]. Nous nous proposons dans cette Note de décrire les phases formées par l'alumine avec l'oxyde de plomb PbO.

Trois composés et une phase vitreuse apparaissent dans le système Al_2O_3-PbO :

1° L'aluminate le plus riche en oxyde de plomb a pour formule $Pb_2Al_2O_5$ ou Al_2O_3, 2PbO. C'est un composé nouveau. Nous le préparons par réaction à l'état solide entre l'alumine et l'oxyde PbO en proportions convenables. L'aluminate commence à se former à 700° si l'on utilise l'alumine γ et seulement à 850° si l'alumine se trouve sous forme α. Il peut être obtenu dès 600° par traitement thermique du produit formé par précipitation d'une solution de sels de plomb et d'aluminium. Nous avons pu interpréter toutes les interférences du diagramme de Debye-Scherrer de l'aluminate $Pb_2Al_2O_5$ (*fig.* 1) en admettant l'existence d'une maille cubique de paramètre $a = 13{,}24$ Å. L'aluminate est stable jusqu'à 1000°C. Il se décompose au-delà de cette température pour donner naissance à un mélange d'aluminate $PbAl_{12}O_{19}$ et d'oxyde de plomb qui se sublime au cours de la décomposition.

Ces différents résultats sont tout à fait en accord avec les résultats publiés récemment par Torkar et ses collaborateurs (4).

2° L'aluminate $PbAl_2O_4$ ou Al_2O_3, PbO est connu depuis les travaux de Geller et Buntig (5). Néanmoins ces auteurs n'ont pas déterminé la structure de ce composé.

Nous le préparons par chauffage à 730° d'un mélange équimoléculaire d'alumine γ et de protoxyde de plomb. Le diagramme de Debye-Scherrer de l'aluminate $PbAl_2O_4$ ressemble à celui de l'aluminate $BaAl_2O_4$, composé bien connu dont la structure hexagonale est de type tridymite β (6). Cependant on observe certaines différences, en particulier le dédoublement de raies de forte intensité. Ce diagramme peut être interprété si l'on admet l'existence d'une maille orthorhombique de type $C(h + k = 2n)$ et de paramètres

$$a = 9{,}23\ \text{Å},\qquad b = 5{,}08\ \text{Å},\qquad c = 8{,}45\ \text{Å}.$$

Cette structure orthorhombique résulte de la très légère déformation d'une structure hexagonale de type $BaAl_2O_4$:

$PbAl_2O_4$ Maille hexagonale déformée.	$BaAl_2O_4$ Maille hexagonale.
$a' = \frac{1}{2}\sqrt{a^2+b^2} = 5,27$ Å	$a' = 5,21$ Å
$c' = c = 8,45$ Å	$c' = 8,76$ Å
$\alpha = 122°22'$	$\alpha = 120°$

Torkar et coll. proposent une maille monoclinique de paramètres (4) :

$$a_T = 5,27\ \text{Å},\quad b_T = 5,07\ \text{Å},\quad c_T = 8,46\ \text{Å};\quad \nu = 118°48'.$$

On remarque que cette maille monoclinique peut être construite à partir de la maille orthorhombique que nous avons décrite précédemment (*fig.* 2).

Le domaine de stabilité de l'aluminate $PbAl_2O_4$ s'étend jusqu'à 800°.

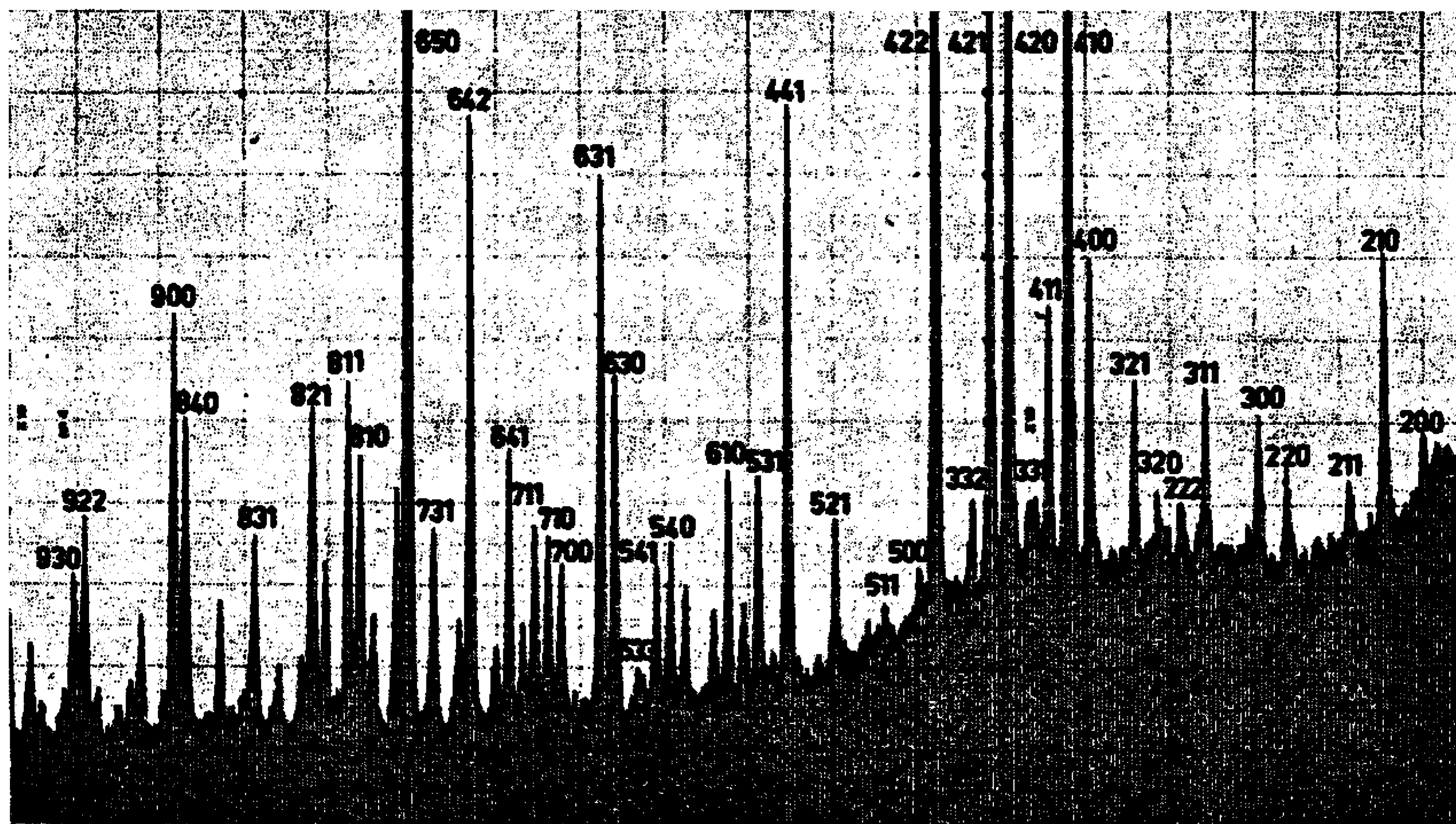


Fig. 1. — Diagramme de Debye-Scherrer de l'aluminate Al_2O_3, 2 PbO. (Rayonnement monochromatique λK_α Co.)

3° Le composé le plus riche en alumine est l'aluminate $PbAl_{12}O_{19}$ ou 6 Al_2O_3, PbO connu depuis longtemps (7). Nous le préparons par chauffage prolongé à 1000° des composés plus riches en oxyde de plomb; celui-ci se sublime au cours du traitement thermique. La structure de l'aluminate est de type alumine β. Les paramètres de la maille hexagonale élémentaire sont $a = 5,57$ Å et $c = 22,23$ Å. Il se décompose au-dessus de 1150° pour donner naissance à l'alumine Al_2O_3 α. Il est donc le plus stable des composés du système.

4° Nous avons mis en évidence dans le système Al_2O_3-PbO l'existence d'une phase vitreuse. Elle contient 50 molécules pour 100 environ d'alumine.

Elle est obtenue par fusion instantanée au four à image soit de mélanges d'alumine et d'oxyde de plomb, soit de l'aluminate $PbAl_2O_4$ lui-même. Le traitement thermique très bref, évite une perte massive d'oxyde de plomb. Les échantillons sont trempés à l'eau. Le diagramme de Debye-Scherrer de la masse fondue obtenue ne présente aucune interférence. Par chauffage à basse température ($\theta < 1000°C$) la phase vitreuse recris-

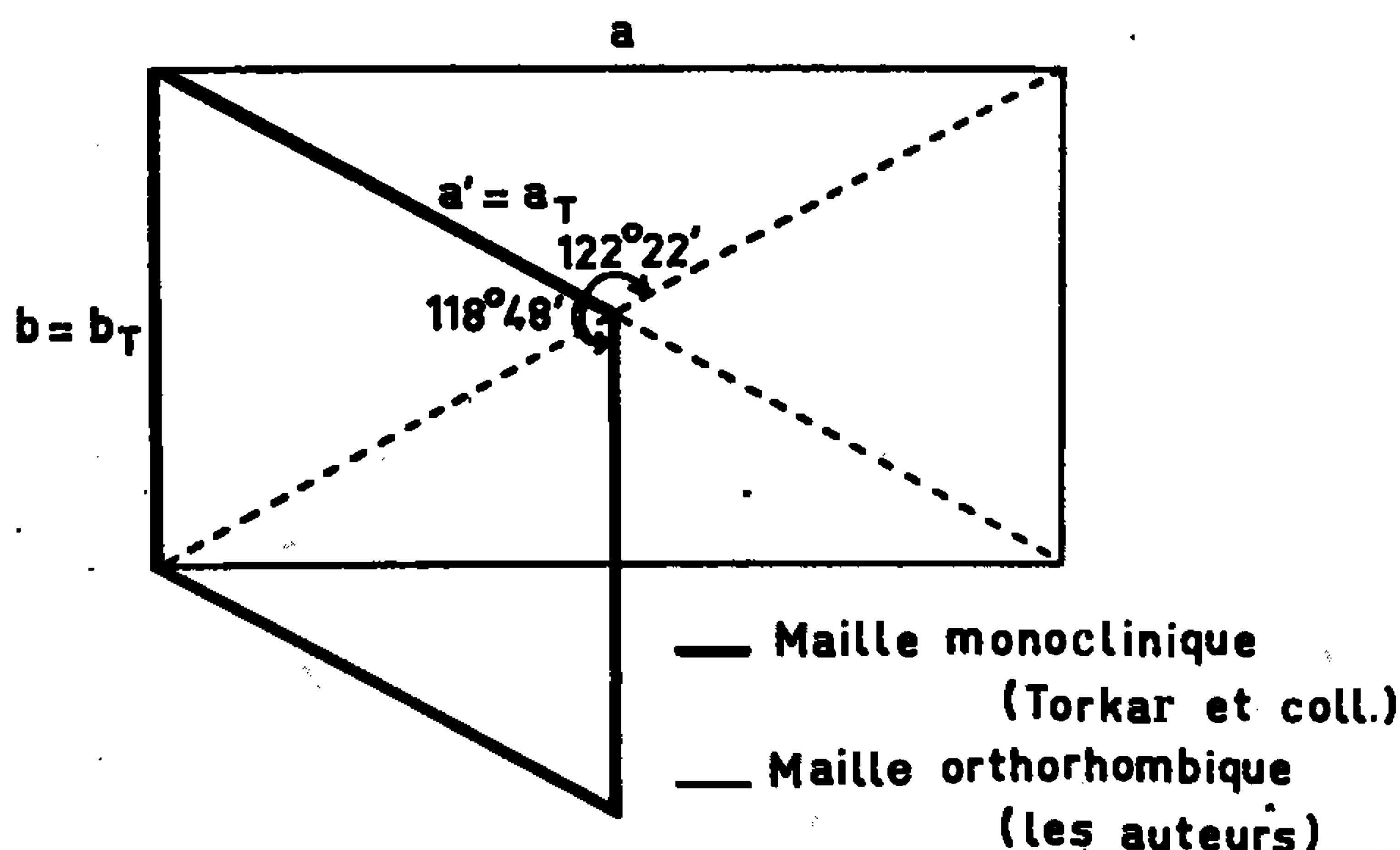


Fig. 2. — Relations dimensionnelles entre les deux mailles proposées pour l'aluminate $PbAl_2O_4$.

tallise. La vitesse de recristallisation et la nature des composés obtenus dépendent de la température du traitement thermique et de l'histoire thermique de l'échantillon.

L'étude des propriétés de cette phase vitreuse fera l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 7 décembre 1966.

(1) F. Colin et J. Théry, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3141.
(2) J. Théry et F. Colin, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3826.
(3) F. Colin et J. Théry, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1220.
(4) K. Torkar, H. Krischner et H. Moser, *Ber, Dtsch. Keram. Ges.*, 43, n° 4, 1966, p. 259-263.
(5) R. F. Geller et E. N. Buntig, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 31, 1943, R. P. 1564, p. 255.
(6) F. P. Glasser et L. S. Dent Glasser, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 46, 1963, p. 377.
(7) A. B. Chase et G. M. Wolten, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 48, 1965, p. 276.

(Centre d'Études de Chimie métallurgique,
15, *rue Georges Urbain, Vitrg-sur-Seine, Val-de-Marne.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'élaboration de monocristaux d'oxyde de calcium au four à plasma.* Note (*) de MM. **François Galtier** et **Robert Collongues**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des monocristaux d'oxyde de calcium ont été préparés par la méthode de Verneuil adaptée au four à plasma. Leurs dimensions atteignent 7 mm de diamètre et dépassent 20 mm de longueur. Ils sont parfaitement transparents et présentent une remarquable inertie chimique.

Les principes de fonctionnement du four à plasma à courants inductifs haute fréquence ont été décrits dans deux publications précédentes [(1), (2)]. Les caractéristiques de cet appareil paraissent bien adaptées à la préparation de monocristaux par la méthode de Verneuil [(3), (4)]. Les recherches poursuivies dans différents laboratoires ne semblent cependant pas jusqu'à ce jour avoir permis l'obtention de monocristaux de matériaux ultraréfractaires.

Nous nous proposons dans cette Note de décrire l'étude qui a abouti pour la première fois à la préparation, par la méthode de Verneuil de monocristaux de grandes dimensions d'un matériau de température de fusion supérieure à 2 500°C : l'oxyde de calcium CaO (t. f. = 2 600°C).

Nous décrirons tout d'abord les différents éléments de l'appareillage dont chacun a fait l'objet d'une étude détaillée.

1° *Distributeur de poudres.* — Les meilleurs résultats ont été obtenus avec des distributeurs discontinus à tamis et à percussion.

2° *Injecteur de poudres.* — Il est constitué de trois tubes concentriques en acier inoxydable et terminé par une buse en cuivre. Les deux couronnes externes servent à la circulation de l'eau de refroidissement, le canal central à l'injection des poudres dans le plasma. Le diamètre extérieur est égal au diamètre apparent du plasma, soit 16 mm. La buse de l'injecteur est placée au niveau de la première spire de l'inducteur.

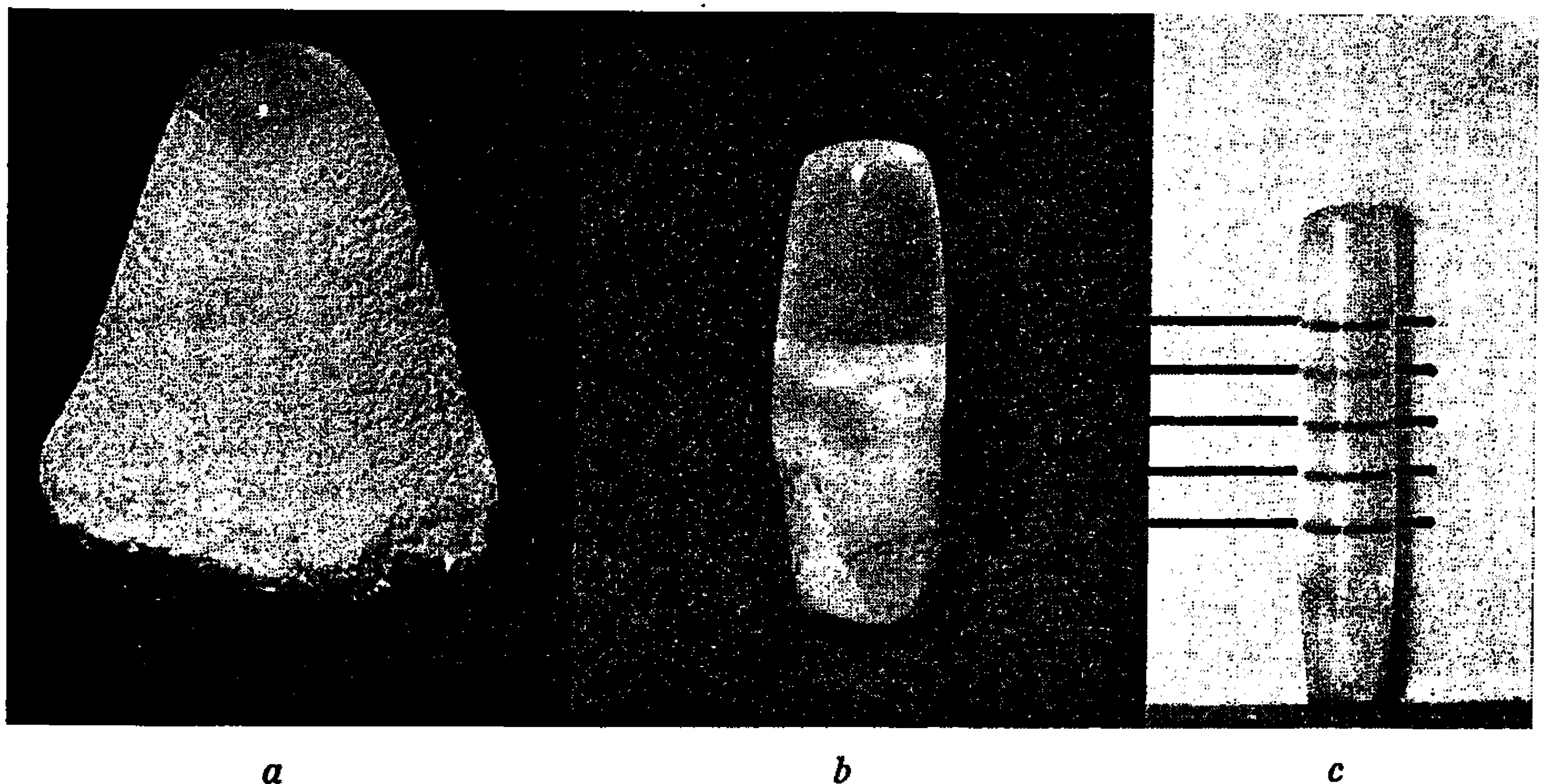
Une fraction de la poudre qui traverse le plasma est entraînée par le fluide et se dépose sur la buse de l'injecteur. Au cours d'une opération de longue durée, l'accumulation de la poudre entraîne une perturbation de la stabilité du plasma. Pour éviter la formation de ce dépôt, l'injecteur est soumis à une vibration ultrasonore de fréquence 20 kc/s.

3° *Enceinte de décharge.* — La puissance haute fréquence dégradée au sein du plasma étant relativement faible (10 kW), nous avons choisi comme enceinte un tube de silice vitreuse transparente de 26 mm de diamètre intérieur et 30 mm de diamètre extérieur. Le refroidissement de l'enceinte est uniquement assuré par les mouvements de convection

du gaz plasmagène. L'injecteur et l'enceinte doivent être parfaitement coaxiaux. Dans ces conditions toute la poudre injectée traverse le plasma et après plusieurs centaines d'heures de fonctionnement le tube reste parfaitement transparent.

4° *Support du cristal.* — Il est constitué par un tube en cuivre fermé à son extrémité supérieure, refroidi par circulation d'eau et mis en place par un dispositif de centrage par vis. Ce support est animé d'un mouvement de rotation variable entre 0,2 et 2 tr/s et d'un mouvement de translation verticale variable entre 1 et 10 mm/h. Le déplacement du cristal par rapport au plasma est repéré au dixième de millimètre près, au moyen d'une lentille qui projette sur un écran l'image du plasma et du cristal.

5° *Alimentation en fluides.* — Toutes les expériences ont été réalisées



a *b* *c*

Fig 1

Monocristaux de chaux : (*a*) après élaboration au four à plasma : le monocristal enrobé dans une enveloppe polycristalline; (*b*) après élimination de l'enveloppe; (*c*) après polissage (distance entre deux traits = 3 mm).

en utilisant l'oxygène comme gaz plasmagène et l'argon comme gaz vecteur de poudre. La pression des gaz est réglée par des détendeurs à membrane, et le débit contrôlé par rotamètres.

	Débit (l/mn).	Pression amont (bars).
O_2..................	35	0,35
A..................	5	3

Par suite de la sensibilité de l'oxyde de calcium sous forme pulvérente à l'action de l'humidité la distribution régulière de la poudre est très délicate. Nous avons choisi comme matériau de départ le carbonate de calcium pur. La granulométrie est comprise entre 1 et 10 μ. La détermination de la vitesse optimale de croissance a fait l'objet de nombreux essais. Elle dépend

de multiples paramètres (puissance utilisée, débits gazeux, quantité de poudre injectée, perfection du centrage, distance du cristal au cœur du plasma). Dans les conditions définies précédemment, les vitesses maximales tolérables sont de l'ordre de 2,5 mm/h.

A la fin de l'opération, le monocristal apparaît enrobé dans une enveloppe polycristalline (*fig.* 1 *a*) qu'il convient d'éliminer par abrasion (*fig.* 1 *b*).

Les monocristaux obtenus sont des cylindres de 7 mm de diamètre et de 20 mm au moins de hauteur. Ils sont parfaitement transparents (*fig.* 1*c*) et présentent une remarquable inertie chimique : ils peuvent être conservés plusieurs semaines dans l'eau sans altération notable. L'étude de leurs propriétés est en cours.

(*) Séance du 7 décembre 1966.

(1) R. Collongues et F. Leprince-Ringuet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 522.
(2) F. Galtier, F. Leprince-Ringuet, J. Reboux, R. Collongues et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2539.
(3) A. Verneuil, *Comptes rendus*, 135, 1904, p. 791.
(4) T. B. Reed, *J. Appl. Phys.*, 32, n° 12, 1961, p. 2534.

(Laboratoire des Hautes Températures du Centre d'Études de Chimie Métallurgiques, Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Les fluorures doubles des éléments alcalins et du gallium, de rapport molaire* $MF/GaF_3 < 3$. Note (*) de M. **Jean Chassaing**, présentée par M. Georges Chaudron.

Quatre types de fluorures doubles peuvent être obtenus par réaction dans l'état solide, si les conditions sont convenablement fixées : GaM_2F_5 (M = K, Rb), $Ga_3M_5F_{14}$ (M = Na), $GaMF_4$ (M = Na, K, Rb, Cs), et $Ga_5M_2F_{17}$ (M = K, Rb). Tous ces composés sont à fusion non congruente; $GaKF_4$, présente une transformation allotropique. Seuls, des neuf composés identifiés ici, GaK_2F_5, $GaRbF_4$, et $GaCsF_4$ avaient été préparés antérieurement par déshydratation d'un hydrate correspondant, obtenu en milieu aqueux ([1]). Les spectres Debye-Scherrer sont indiqués.

1. Tout mélange des deux fluorures simples MF et GaF_3 donne tout d'abord le fluorure double de rapport molaire 3, dont la formation est particulièrement facile. Le type GaM_2F_5 est rencontré pour le potassium et le rubidium; les deux composés sont très analogues :

Leur formation est lente, il faut chauffer le mélange $GaF_3 + 2MF$ pendant 48 h à 570°C pour K et à 550°C pour Rb, pour éliminer toutes traces de GaM_3F_6. Leur spectre Debye-Scherrer est très complexe.

Ils sont à fusion incongruente, avec formation du fluorure double de rapport molaire 3 :



$$GaM_2F_5 \rightleftharpoons GaM_3F_6 + \text{liquide} \quad (\text{points péritectiques : 41,5 moles } GaF_3\ \%),$$

l'équilibre de transition a lieu à 600°C pour le composé du potassium, et à 565°C pour celui du rubidium.

2. Le type $Ga_3M_5F_{14}$ est obtenu pour le sodium. Le composé correspondant de l'aluminium est connu : c'est la chiolite $Al_3Na_5F_{14}$, espèce minéralogique. $Ga_3Na_5F_{14}$ se forme facilement; 6 h à 650°C suffisent pour le produire exempt de $GaNa_3F_6$; son spectre Debye-Scherrer présente des analogies avec celui de la chiolite. Il se décompose à 665°C par réaction péritectique (point péritectique : 38,5 moles GaF_3 %) en abandonnant $GaNa_3F_6$ cristallisé, réaction analogue à celle que donne GaM_2F_5, moins facile cependant.

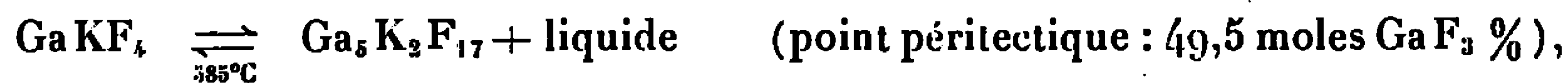
3. Le type $GaMF_4$ est après GaM_3F_6, le plus fréquent. Je l'ai obtenu pour tous les alcalins, sauf le lithium.

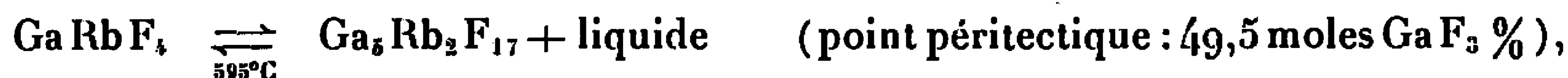
Le composé du sodium est le plus difficile à obtenir pur, il faut maintenir le mélange $GaF_3 + NaF$ 36 h à 550°C; ceux du potassium, rubidium, et césium sont obtenus après 6 h à 570°C et 4 h à 570 et 510°C respectivement.

$GaKF_4$ présente une transformation polymorphique à 530°C; elle est réversible, mais la forme « haute température » se conserve difficilement par trempe. Le spectre de cette dernière forme est peu net et ne présente que quelques raies faibles.

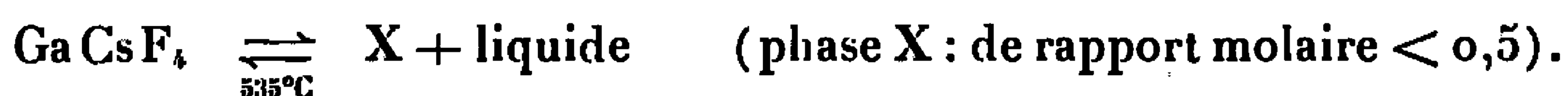
Les quatre composés $GaMF_4$ donnent un équilibre péritectique, mais la phase solide engendrée distingue le composé du sodium et celui du

césium : c'est le fluorure de gallium pour le premier et un fluorure double de faible rapport molaire pour le second. Par contre la phase formée par transition est du même type pour le composé du potassium et celui du rubidium : rapport molaire $MF/GaF_3 = 0,4$.


$GaNaF_4 \underset{600°C}{\rightleftharpoons} GaF_3 +$ liquide,

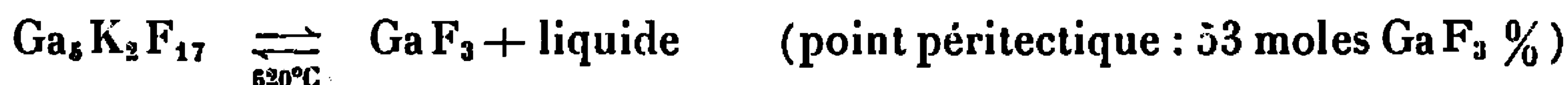

$GaKF_4 \underset{585°C}{\rightleftharpoons} Ga_5K_2F_{17} +$ liquide (point péritectique : 49,5 moles GaF_3 %),

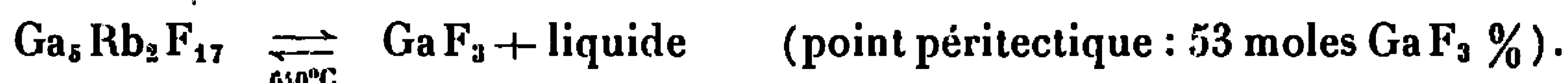
$GaRbF_4 \underset{595°C}{\rightleftharpoons} Ga_5Rb_2F_{17} +$ liquide (point péritectique : 49,5 moles GaF_3 %),


$GaCsF_4 \underset{535°C}{\rightleftharpoons} X +$ liquide (phase X : de rapport molaire $< 0,5$).

4. Le type $Ga_5M_2F_{17}$ (M = K, Rb) est le seul type riche en fluorure de gallium rencontré. Les composés correspondants $Ga_5K_2F_{17}$ et $Ga_5Rb_2F_{17}$ sont formés dans l'état solide après 24 h à 580°C.

Ils se décomposent par réaction péritectique en abandonnant GaF_3 cristallisé.


$Ga_5K_2F_{17} \underset{620°C}{\rightleftharpoons} GaF_3 +$ liquide (point péritectique : 53 moles GaF_3 %)


$Ga_5Rb_2F_{17} \underset{610°C}{\rightleftharpoons} GaF_3 +$ liquide (point péritectique : 53 moles GaF_3 %).

Les données relatives aux spectres Debye-Scherrer des neuf composés identifiés dans ce travail sont rassemblées dans le tableau suivant :

d.	I.	*d.*	I.	*d.*	I.	*d.*	I.	*d.*	I.	*d.*	I.
					GaK_2F_5.						
6,40	m	3,483	f	3,038	F	2,642	m	2,239	f	1,941	F
6,12	m	3,431	f	2,989	TF	2,576	f	2,181	F	1,894	f
5,45	F	3,339	f	2,896	F	2,492	f	2,083	m	1,866	ttf
5,09	f	3,212	F	2,823	tf	2,396	f	2,056	m	1,848	f
4,37	TF	3,170	f	2,763	tf	2,351	f	2,025	tf	1,797	f
4,177	TF	3,151	f	2,688	F	2,293	m	2,004	tf	1,771	ttf
3,927	f	3,124	f	2,661	ttf	2,271	m	1,965	f		
					$GaRb_2F_5$.						
7,21	tf	3,223	m	2,653	m	2,215	tf	1,986	F	1,768	m
6,36	f	3,173	m	2,553	f	2,166	f	1,905	m	1,734	m
5,96	f	3,143	F	2,501	f	2,137	F	1,873	f	1,713	m
4,91	f	3,045	F	2,452	F	2,118	f	1,836	tf	1,697	f
3,64	f	3,010	tf	2,339	F	2,073	tf	1,826	tf	1,682	f
3,577	m	2,882	F	2,276	m	2,047	f	1,816	tf	1,654	f
3,398	f	2,786	F	2,246	m	2,028	tf	1,802	tf	1,647	f
3,276	TF	2,732	F	2,232	tf	2,017	m	1,789	m	1,638	m
					$Ga_3Na_5F_{14}$.						
5,93	F	2,94	TF	2,336	tf	2,072	f	1,80	F	1,607	m
5,17	F	2,58	m	2,29	tf	2,00	f	1,79	m	1,589	f
5,09	f	2,537	m	2,274	tf	1,98	f	1,749	tf	1,576	m
3,594	F	2,49	ttf	2,215	m	1,955	f	1,719	f	1,558	m
3,408	ttf	2,467	ttf	2,166	f	1,903	ttf	1,704	ttf	1,548	m
3,23	ttf	2,366	tf	2,108	ttf	1,848	ttf	1,689	f	1,54	m
3,064	m	2,351	tf	2,09	f	1,817	m	1,647	f	1,531	m
2,976	m										

d.	I.	*d.*	I.	*d.*	I.	*d.*	I.	*d.*	I.	*d.*	I.
					$GaNaF_4$.						
7,59	F	3,087	TF	2,325	f	1,961	f	1,725	f	1,647	f
4,177	TF	2,663	m	2,288	f	1,894	m	1,711	tf	1,589	m
3,795	F	2,526	f	2,228	f	1,847	F	1,689	f	1,530	f
3,594	TF	2,421	f	2,137	f	1,766	tf	1,679	tf	1,518	f
3,411	m	2,354	f	2,113	f	1,733	f	1,665	f		
					$GaKF_4$.						
6,15	m	3,061	m	2,558	tf	2,036	f	1,807	f	1,596	f
4,779	f	2,986	tf	2,381	tf	2,008	f	1,789	m	1,587	f
3,759	m	2,919	tf	2,316	f	1,935	tf	1,702	f	1,543	f
3,648	F	2,838	f	2,180	ttf	1,912	m	1,665	m	1,529	tf
3,282	m	2,790	f	2,125	ttf	1,875	m	1,639	m		
3,198	F	2,616	F	2,062	m	1,822	f	1,619	f		
					$GaRbF_4$.						
6,25	tf	3,299	m	2,544	m	2,210	f	1,888	tf	1,650	tf
5,115	ttf	3,200	TF	2,434	m	2,131	f	1,866	TF	1,614	F
4,792	ttf	3,143	m	2,402	f	2,092	tf	1,826	F	1,603	m
4,329	m	2,947	ttf	2,359	f	2,018	m	1,789	tf	1,568	f
3,775	m	2,900	ttf	2,315	f	1,935	tf	1,729	tf	1,523	ttf
3,728	tf	2,638	F	2,287	f	1,92	tf	1,700	tf	1,484	f
					$GaCsF_4$.						
6,48	f	3,311	TF	2,722	F	2,084	m	1,784	f	1,620	m
4,965	f	3,241	F	2,561	f	2,013	tf	1,722	f	1,586	f
3,927	tf	3,108	tf	2,513	m	1,927	F	1,704	f	1,520	m
3,852	tf	3,038	f	2,481	m	1,884	F	1,691	f	1,498	f
3,608	f	2,986	tf	2,386	f	1,846	tf	1,664	F		
3,552	tf	2,938	tf	2,360	f	1,831	f	1,654	F		
					$Ga_5K_2F_{17}$.						
9,43	m	3,386	m	2,773	tf	2,143	f	1,903	ttf	1,624	tf
7,15	f	3,299	ttf	2,684	f	2,116	ttf	1,889	tf	1,614	tf
6,21	F	3,235	m	2,547	m	2,090	tf	1,810	F	1,601	m
5,09	tf	3,134	F	2,348	m	2,058	f	1,785	F	1,595	tf
4,67	tf	3,097	F	2,249	f	2,025	f	1,776	tf	1,561	F
3,705	F	2,864	f	2,225	f	2,000	f	1,753	ttf	1,548	f
3,648	m	2,799	f	2,202	tf	1,981	tf	1,737	f	1,539	f
					$Ga_5Rb_2F_{17}$.						
12,62	tf	3,270	f	2,687	tf	2,179	f	1,838	F	1,587	TF
6,32	F	3,173	TF	2,579	m	2,113	tf	1,826	f	1,573	m
5,18	ttf	3,082	TF	2,526	f	2,002	f	1,811	f	1,543	ttf
3,674	m	2,905	f	2,307	f	1,985	f	1,765	f		
3,524	f	2,773	f	2,279	f	1,941	f	1,741	f		

(*) Séance du 19 décembre 1966.
(¹) W. Pugh, *J. Chem. Soc.*, 1937, p. 1046.

(Sorbonne, Chaire de Chimie minérale,
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du système uranium-hydrogène aux pressions élevées.* Note (*) de MM. **Jacques Chevallier**, **Jean Spitz** et **Pierre L. Blum**, transmise par M. Louis Néel.

Les équilibres pression-température-concentration du système U-H sont étudiés jusqu'à 150 atm et 860°C. Sous une pression de 83 atm et une température d'environ 820°C, l'hydrure UH_{3-x} et la solution solide d'hydrogène dans l'uranium γ deviennent miscibles en une solution d'uranium et d'hydrogène de rapport atomique H/U voisin de 0,7.

Le système uranium-hydrogène comprend trois solutions solides associées aux trois variétés allotropiques du métal et l'hydrure d'uranium UH_3. A chaque température correspond une pression de dissociation de l'hydrure

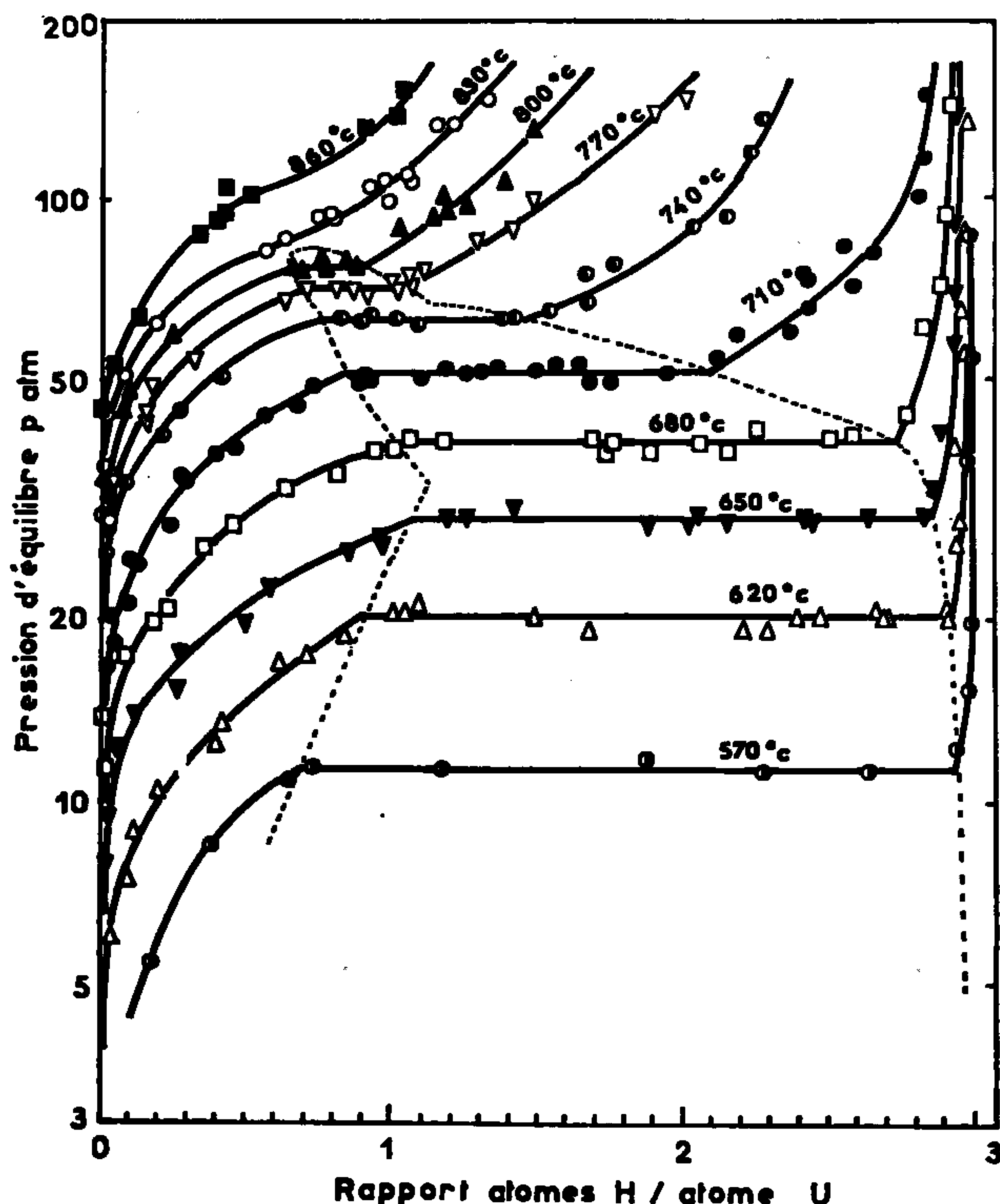
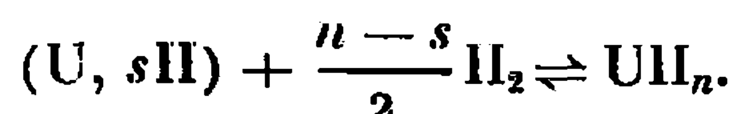


Fig. 1.

pour laquelle deux phases solides sont en équilibre avec l'hydrogène : la solution solide (U, H), saturée en hydrogène et l'hydrure sous-stœchiométrique UH_{3-x}. Si l'on désigne par *s* et *n* les valeurs respectives du

rapport H/U exprimées en atomes de ces deux phases, l'équilibre correspondant peut être représenté par la relation suivante :



$$(\mathrm{U}, s\mathrm{H}) + \frac{n-s}{2}\mathrm{H}_2 \rightleftharpoons \mathrm{UH}_n.$$

Libowitz et Gibb [1] et plus récemment Besson et Chevallier [2] ont étudié cet équilibre dans l'intervalle de température compris entre 200

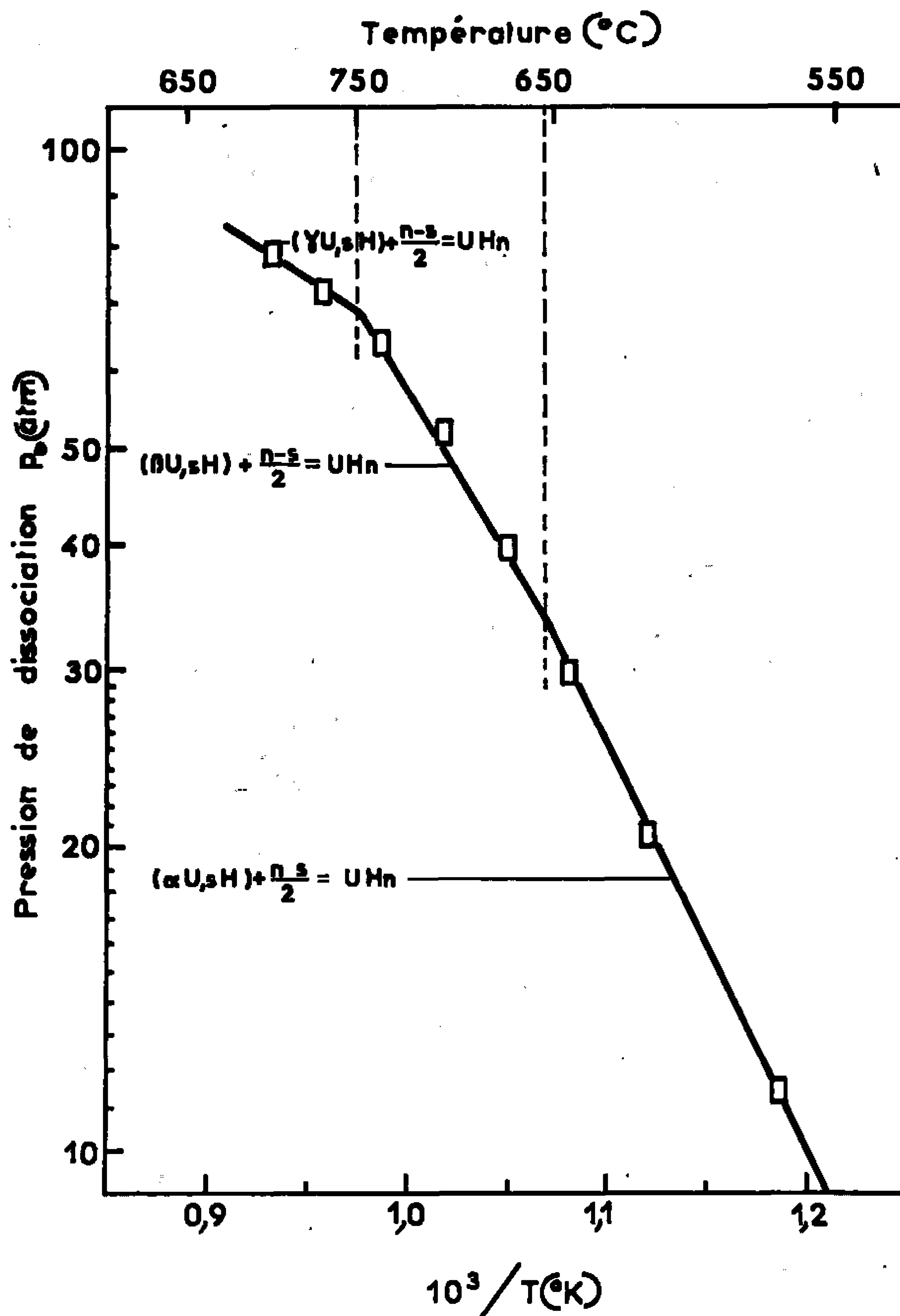


Fig. 2.

et 650°C. Par ailleurs les recherches d'un certain nombre d'auteurs et plus particulièrement de Mallett et Trzeciak [3], ont contribué à préciser la solubilité de l'hydrogène dans l'uranium jusqu'à sa température de fusion mais seulement sous des pressions voisines de l'atmosphère. Nous avons donc été conduits à poursuivre cette étude sous des pressions notablement plus élevées.

Les expériences ont été faites dans un autoclave d'une capacité de 0,5 l permettant d'opérer jusqu'à 900°C et 150 atm. Le chauffage de l'échan-

tillon est assuré par une résistance en nickel-chrome disposée à l'intérieur même de l'enceinte. Grâce à l'emploi d'écrans en molybdène la température de l'échantillon, dont la masse est généralement de 140 g, a pu être définie à ± 5°C près. La technique opératoire utilisée est sensiblement la même que celle décrite précédemment (2).

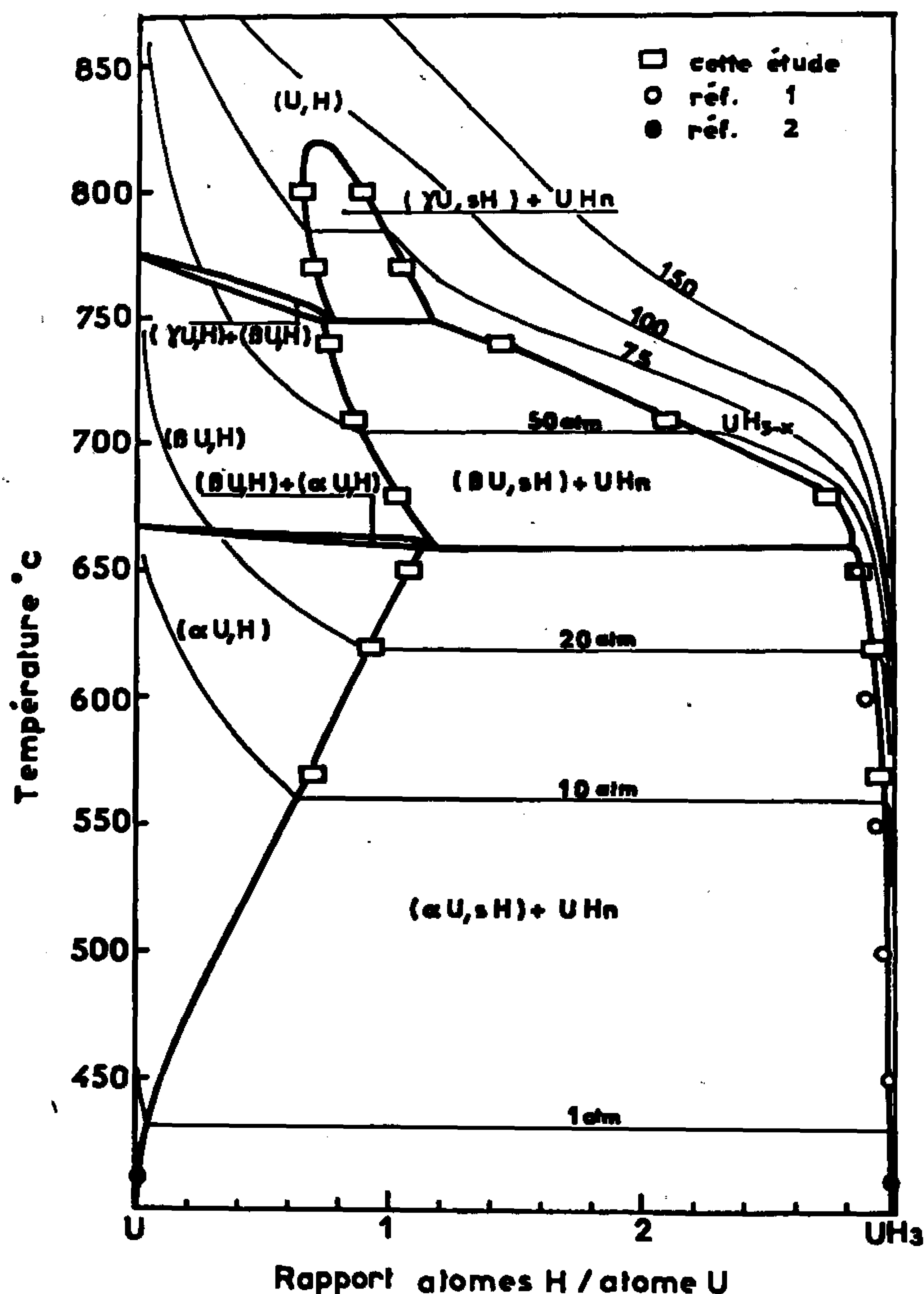


Fig. 3.

La figure 1 représente les courbes isothermes $p_{(H_2)} = f(H/U)$ obtenues entre 570 et 860°C. On remarque que la variation de la limite de solubilité de l'hydrogène en fonction de la température présente deux points anguleux, l'un à 660°C ($s \simeq 1,15$) et l'autre à 750°C ($s \simeq 0,75$). Ces points correspondent aux températures de transformation allotropique des solutions solides saturées.

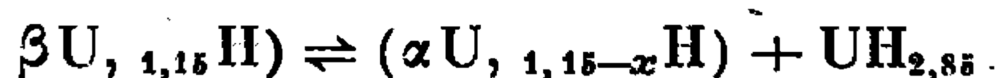
On remarque également que l'écart à la stœchiométrie sous la pression de dissociation augmente notablement avec la température. A 820 ± 5°C et pour $p_{(H_2)} = 83 \pm 3$ atm n devient égal à s, le rapport atomique H/U

étant alors voisin de 0,7. A partir de cette température les deux phases (U, *s* H) et UH_n deviennent miscibles et ne forment plus qu'une seule phase solide (U, H).

Pour chaque variété allotropique, la pression de dissociation de l'hydrure varie en fonction de la température suivant une relation du type $\log p_{0(H_2)} = B - (A/T)$ ainsi que le montre la figure 2.

L'ensemble des résultats obtenus permet d'établir le diagramme pression-température-concentration du système uranium-hydrogène. La figure 3 représente la projection de la surface d'équilibre dans le plan température-concentration et révèle l'existence :

— d'une transformation eutectoïde à 660°C suivant



$$\beta U,\ _{1,15}H) \rightleftharpoons (\alpha U,\ _{1,15-x}H) + UH_{2,85}.$$

— et d'une transformation monotectoïde à 750°C suivant



$$(\gamma U,\ _{0,75}H) \rightleftharpoons (\beta U,\ _{0,75-x}H) + UH_{1,15}.$$

Le produit obtenu par hydruration sous pression et à plus de 700°C se présente en général sous la forme de grains sensiblement équiaxes et d'aiguilles de taille suffisamment importante pour lui ôter tout caractère pyrophorique.

Les détails expérimentaux et l'exploitation thermodynamique des équilibres pression-température-concentration seront publiés par ailleurs.

(*) Séance du 7 décembre 1966.

(1) G. G. Libowitz et T. R. P. Gibb, *J. Phgs. Chem.*, 61, 1957, p. 793.

(2) J. Besson et J. Chevallier, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5888 et J. Chevallier, *Thèse*, Grenoble, 1965; Rapport C. E. A.-R 2777, 1965.

(3) M. W. Mallett et M. J. Trzeciak, dans D. H. Hugues, *Problems in nuclear engineering*, Pergamon Press, New-York, 1, 1957, p. 168 et *Trans. Amer. Soc. Metals*, 50, 1958, p. 981.

(*Centre d'Études nucléaires de Grenoble, Section de Métallurgie,* B. P. n° 269, *Grenoble, Isère.*)

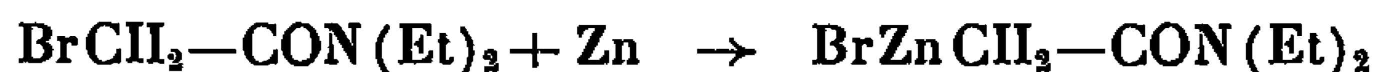
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation, la structure et la réactivité du complexe de Reformatsky issu du N-diéthylbromacétamide.* Note (*) de Mme JACQUELINE CURÉ et M. MARCEL GAUDEMAR, présentée par M. Georges Champetier.

Par action du zinc au sein du méthylal le N-diéthylbromacétamide conduit à un organozincique parfaitement stable auquel une structure O-métallée est attribuée. L'étude de la réactivité est abordée.

Nous avons signalé dans une Note précédente (1) l'intérêt que pouvait présenter la décomposition de la synthèse de Reformatsky en ses deux phases fondamentales : préparation du complexe intermédiaire et condensation ultérieure de dérivés carbonylés.

Dans le cadre d'une étude d'ensemble de l'action du zinc sur les éthers halohydriques porteurs en α d'une fonction trivalente nous présentons ici les résultats obtenus à partir du N-diéthylbromacétamide. Il est à signaler que la littérature ne mentionne que peu d'exemples de condensations classiques suivant Reformatsky entre dérivés carbonylés et amides α-bromés [(2), (3)].

La méthode que nous avons proposée pour le bromacétate d'éthyle est parfaitement transposable aux amides α-bromés. Nous avons constaté que dans le méthylal anhydre la réaction



$$BrCH_2{-}CON(Et)_2 + Zn \rightarrow BrZnCH_2{-}CON(Et)_2$$

est rigoureusement stœchiométrique. Après hydrolyse et traitements usuels l'acétamide est obtenu avec un rendement de 81 % sans queue de distillation. On peut donc admettre que l'organométallique se forme presque quantitativement; en effet, un peu d'amide est évidemment perdu au cours des traitements; de plus, la consommation du métal en quantité théorique et l'absence de queue de distillation signifient que la réaction de Würtz est inexistante et que, dans nos conditions opératoires, le métallique ne réagit pratiquement pas sur lui-même.

Cet organozincique est un excellent agent de synthèse des β-hydroxyamides. Voici l'ensemble de nos résultats (tableau I).

La pureté des produits a été vérifiée par analyse carbone-hydrogène et par spectrographie infrarouge.

Le zincique issu du bromamide semble moins réactif que celui préparé à partir du bromacétate d'éthyle. Nous n'avons obtenu des rendements convenables que dans le cas où la condensation du dérivé carbonylé est faite en présence d'hexaméthylphosphotriamide (H. M. P. T.) suivant la technique indiquée par H. Normant [(4), (5)] à propos de la réaction des organomagnésiens saturés sur les bromures saturés et les bromoacétylé-

TABLEAU I.

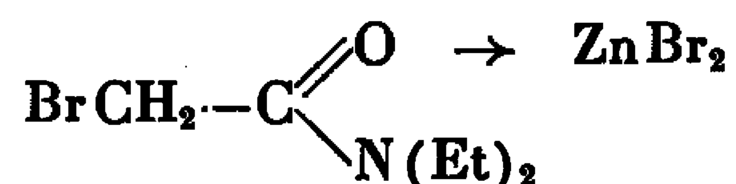
β-hydroxyamide.	Rapport dérivé C=O. — Bromamide (%).	Rdt (%). Dérivé C=O.	Brom-amide.	É (°C/mm Hg). Trouvé.	Littérature.
$C_3H_7CHOHCON(Et)_2$......	85	69	59	$147\text{-}148/_{15}$	–
$C_6H_5CHOHCON(Et)_2$......	85	78	67	$155\text{-}158/_{1,2}$	$137\text{-}138_{0,1}$ ([2])
$(CH_3)_2CH—C(CH_3)OHCON(Et)_2$..	85	58	50	$128\text{-}130/_{16}$	$74\text{-}75_{0,1}$ ([2])
$(C_6H_5)(CH_3)COHCON(Et)_2$......	85	75	64	$145\text{-}148/_{0,15}$	–
$(CH_2)_4C(OH)CON(Et)_2$.........	85	48	41	$115/_{0,5}$	$94\text{-}95_{0,1}$ ([2])

niques. De plus notre réactif paraît sans action sur l'acétate d'éthyle et sur l'anhydride acétique.

En ce qui concerne l'analyse infrarouge le spectre du zincique présente dans la région 1800-1550 cm^{-1} deux bandes intenses à 1600 et 1584 cm^{-1}. Si l'on se réfère au bromamide de départ on constate que :

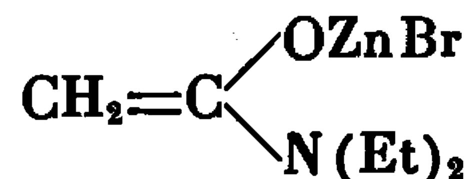
1° le N-diéthylbromacétamide absorbe à 1645 cm^{-1} (plus un point d'inflexion vers 1653 cm^{-1});

2° l'abaissement dans une structure du type



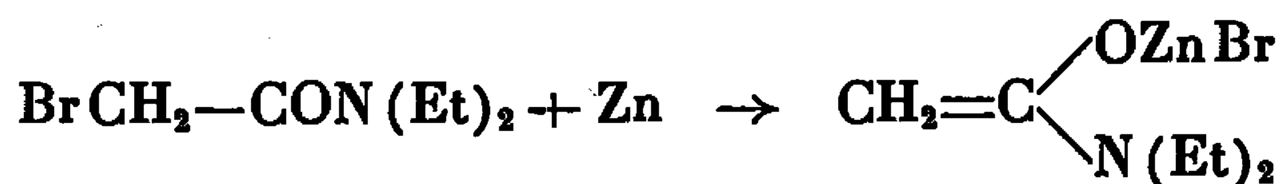
ne doit être que de quelques cm^{-1} ([6]) contrairement à ce que nous pensions initialement ([1]).

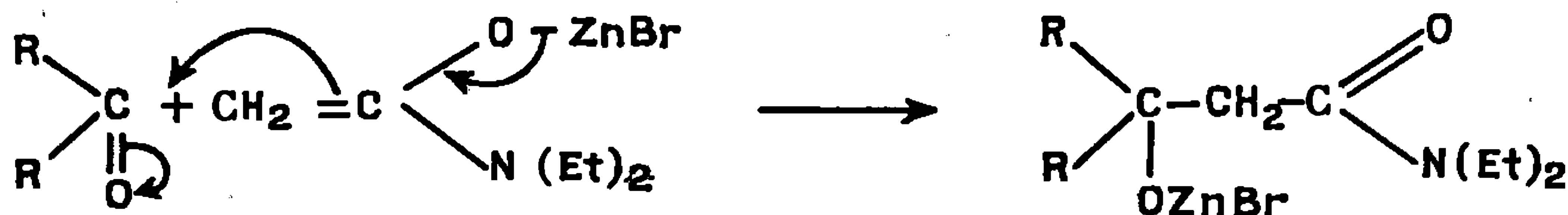
En conséquence les valeurs trouvées pour le métallique sont beaucoup plus compatibles avec une structure énolique



qu'avec une structure C-métallée.

L'ensemble de la réaction devrait donc se formuler ainsi :





Peut-être le transfert est-il circulaire ?

En conclusion les points que nous dégagerons sont les suivants :

1° Possibilité d'étude du métallique intermédiaire, c'est-à-dire possibilité de proposer plus tard un mécanisme réactionnel valable.

2° Amélioration substantielle des rendements : pour ne citer qu'un exemple Drake et coll. ([2]) préparent au moyen de la technique classique l'hydroxy-1 N-diéthylacétamido-1 cyclopentane avec un rendement de 13,5 %, alors que notre méthode permet de relever ce rendement à 48 %.

(*) Séance du 2 novembre 1966.

(1) M. GAUDEMAR et J. CURÉ, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 213.

(2) N. L. DRAKE, C. M. EAKER et W. SHENK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 677.

(3) A. V. SIVERTSEVA, *C. A.*, 60, 1964, 15-771 *e* et 15-769 *g*.

(4) H. NORMANT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1888.

(5) T. CUVIGNY et H. NORMANT, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1964, p. 2000.

(6) M. GAUDEMAR, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(*Faculté des Sciences, Laboratoire de Synthèse organométallique,* Bâtiment F, 9, *quai Saint-Bernard, Paris,* 5e.)

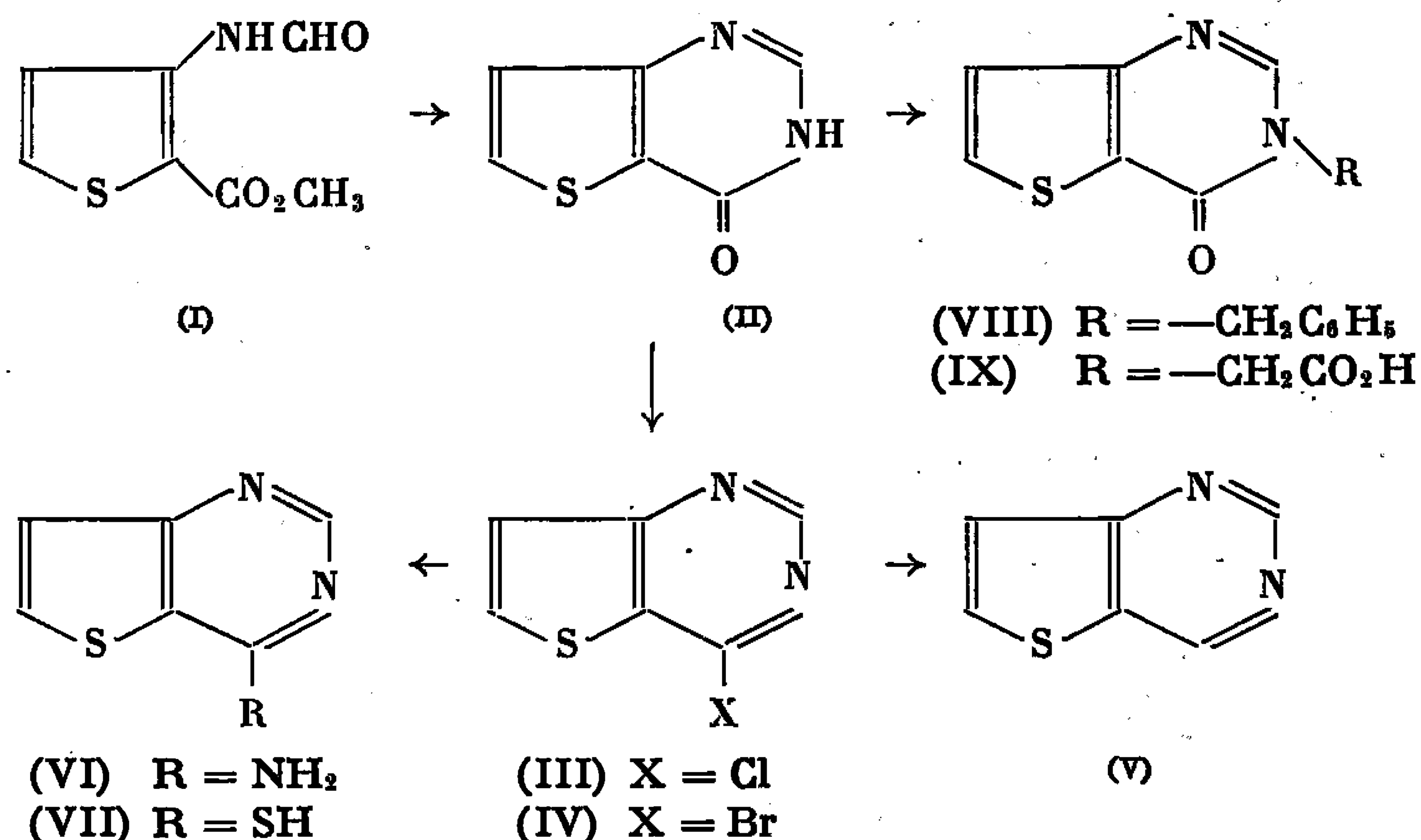
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de la thiéno-[3.2-d] pyrimidine et de quelques dérivés.* Note (*) de M. **Max Robba**, Mme **Jeanne-Marie Lecomte** et M. **Michel Cugnon de Sevricourt**, présentée par M. Georges Champetier.

Synthèse de thiéno-[3.2-d] pyrimidines substituées en 4 à partir de l'oxo-4 dihydro-3.4 thiéno-[3.2-d] pyrimidine obtenue par cyclisation du carbométhoxy-2 formamido-3 thiophène.

Les analogues thiophéniques de la quinazoline ont été peu étudiées jusqu'ici [(1), (2), (3)]; nous décrivons dans cette Note les premiers résultats obtenus dans l'étude de l'un d'entre eux, la thiéno-[3.2-d] pyrimidine (V). L'oxo-4 dihydro-3.4 thiéno-[3.2-d] pyrimidine (II), matière première des thiéno-[3.2-d] pyrimidines substituées en 4, résulte de la cyclisation du carbométhoxy-2 formamido-3 thiophène (I) par chauffage avec une solution méthanolique d'ammoniac à 120° en autoclave ou avec le formiate d'ammonium dans le formamide à 140°; elle vient d'être préparée également (3) par condensation du carbométhoxy-2 amino-3 thiophène avec le formamide; cristaux blancs, F 223°, litt. F 218-220° (3), soluble dans l'éthanol, sublimable à 200° sous 0,3 mm. Analyse ($C_6H_4N_2OS$) : calculé %, C 47,35; H 2,65; N 18,41; S 21,07; trouvé %, C 47,68; H 2,62; N 18,33; S 21,12; spectre infrarouge (nujol) : bande CO à 1675 cm^{-1} et bande NH à 3160 cm^{-1}. La dérivé (I) est préparé par formylation du carbométhoxy-2 amino-3 thiophène avec l'acide formique à 95° en présence d'acétate de sodium; cristaux jaune pâle, F 82°, soluble dans l'acétone et le chloroforme, sublimable à 150° sous 0,2 mm. Analyse ($C_7H_7NO_3S$) : calculé %, C 45,39; H 3,81; N 7,56; S 17,31; trouvé %, C 45,65; H 3,98; N 7,49; S 17,11; spectre infrarouge (KBr) : bandes CO à 1695 et 1720 cm^{-1}, bande NH à 3 345 cm^{-1}. La synthèse du carbométhoxy-2 amino-3 thiophène est faite par cyclisation de l'α, β-dichloropropionitrile avec le thioglycolate de méthyle (4) ou par aromatisation de l'oxime de l'oxo-3 carbométhoxy-2 thiophane (5).

Le dérivé (II) se prête à des réactions d'halogénodéshydroxylation et permet ainsi d'accéder à la thiéno-[3.2-d] pyrimidine (V); par chauffage à 100° avec l'oxybromure de phosphore, il est transformé en bromo-4 thiéno-[3.2-d] pyrimidine, (IV), cristaux blancs, F 145°, soluble dans le chloroforme et l'éther, sublimable à 150° sous 0,5 mm. Analyse ($C_6H_3BrN_2S$) : calculé %, C 33,50; H 1,40; N 13,02; S 14,91; Br 37,15; trouvé %, C 33,73; H 1,54; N 12,83; S 15,03; Br 37,20. Par chauffage au reflux avec l'oxychlorure de phosphore en présence de pyridine, on obtient la chloro-4 thiéno-[3.2d] pyrimidine (III) décrite récemment (3), aiguilles blanches, F 127°, litt. F 125-126° (3), sublimable à 110° sous 0,5 mm. Analyse ($C_6H_3ClN_2S$) : calculé %, C 42,23; H 1,77; N 16,42; Cl 20,79; trouvé %,

C 42,32; H 1,99; N 16,34; Cl 20,80. La déshalogénation catalytique de ce dérivé à la pression et à la température ordinaires en présence de palladium à 10 % sur charbon et d'oxyde de magnésium conduit à la thiéno-[3.2-*d*] pyrimidine (V), cristaux blancs, F 83°, soluble dans l'acétone, l'éthanol et l'eau, sublimable à 120° sous 0,5 mm. Analyse ($C_6H_4N_2S$) : calculé %, C 52,92; H 2,96; N 20,57; S 23,55; trouvé %, C 52,96; H 3,12; N 20,43; S 23,49.



L'attaque du dérivé chloré (III) par les réactifs nucléophiles permet d'aboutir à des thiéno-[3.2-*d*] pyrimidines substituées en 4 : phénoxy-4 thiéno-[3.2-*d*] pyrimidine, par chauffage avec le phénate de sodium à 100° dans le phénol, cristaux blancs, F 62° cristallisable dans l'eau. Analyse ($C_{12}H_8N_2OS$) : calculé %, C 63,14; H 3,53; N 12,27; S 14,04; trouvé %, C 63,37; H 3,22; N 12,51; S 13,90. Thio-4 thiéno-[3.2-*d*] pyrimidine (VII) par chauffage avec la thiourée dans l'éthanol au reflux, cristaux jaunes, F 310° (méthanol), litt. F 300° (par action du pentasulfure de phosphore sur II) [3]. Analyse ($C_6H_4N_2S_2$) : calculé %, C 42,83; H 2,40; N 16,65; S 38,12; trouvé %, C 42,75; H 2,30; N 16,65; S 37,92. Amino-4 thiéno-[3.2-*d*] pyrimidine (VI), par réaction à 100° en autoclave avec une solution méthanolique d'ammoniac, cristaux blancs, F 226°, soluble dans le chloroforme et le méthanol, sublimable à 220° sous 0,3 mm. Analyse ($C_6H_5N_3S$) : calculé %, C 47,66; H 3,33; N 27,79; S 21,21; trouvé %, C 47,78; H 3,22; N 27,74; S 21,24; spectre infrarouge (KBr) : bandes NH à 3 315 et 1680 cm^{-1}. Hydrazino-4 thiéno-[3.2-*d*] pyrimidine par réaction avec l'hydrazine, cristaux jaunes, F 250°, litt. F 246-248° [3]; chauffé au reflux dans l'acide formique ce dérivé est cyclisé en *s*-triazolo-[*c*] thiéno-[3.2-*d*] pyrimidine, cristaux blancs, F 177°, cristallisable dans le mélange benzène-méthanol, soluble dans le chloroforme et l'eau, sublimable à 250° sous 0,5 mm. Analyse ($C_7H_4N_4S$) : calculé %, C 47,71; H 2,28; N 31,79; S 18,19; trouvé %, C 47,57; H 2,25; N 31,71; S 18,02.

D'autre part, l'attaque du groupement lactame de l'oxo-4 dihydro-3.4 thiéno-[3.2-*d*] pyrimidine permet d'obtenir des oxo-4 dihydro-3.4 thiéno-[3.2-*d*] pyrimidines substituées sur l'azote 3; l'oxo-4 dihydro-3.4 benzyl-3 thiéno-[3.2-*d*] pyrimidine (VIII) est préparée par chauffage du dérivé (II) avec l'éthylate de sodium et le chlorure de benzyle dans l'éthanol au reflux pendant 9 h; cristaux blancs, F 100°, soluble dans le chloroforme, sublimable à 220° sous 0,5 mm. Analyse ($C_{13}H_{10}N_2OS$), calculé % : C 64,44; H 4,16; N 11,56; S 13,23; trouvé %, C 64,66; H 4,32; N 11,82; S 13,52; spectre infrarouge (KBr) : bande CO à 1680 cm^{-1}. L'oxo-4 dihydro-3.4 carboxyméthyl-3 [thiéno-3.2-*d*] pyrimidine (IX) est obtenue par chauffage au reflux du dérivé (II) avec l'acide monochloracétique dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium 2 N; cristaux blancs, F 263°, cristallisable dans l'eau, soluble dans le méthanol. Analyse ($C_8H_6N_2O_3S$) : calculé %, C 45,70; H 2,87; N 13,33; S 15,25; trouvé %, C 45,56; H 2,91; N 13,25; S 15,30; spectre infrarouge (KBr) : bande OH à 3 400 cm^{-1}, bandes CO à 1719 cm^{-1} (acide) et à 1685 cm^{-1} (lactame).

(*) Séance du 4 janvier 1967.

(1) B. R. Baker, J.-P. Joseph, R. E. Schaub, F. J. Mc Evoy et J. H. Williams, *J. Org. Chem.*, 18, 1953, p. 138.

(2) A. M. Chacko, Univ. Microfilms (Ann Arbor, Mich.) order n° 65-14230; *Dissert. Abstr.*, 26 (7), p. 3627.

(3) Brevet spécial de médicament n° 4321 M, 1er août 1966 (Société dite : Dr Karl Thomae G. m. b. H.) P. V. 8069.

(4) H. Fiesselmann, *Angew. Chem.*, 71, 1959, p. 377.

(5) R. B. Woodward et R. H. Eastman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 2229.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Polytechnique, 17, rue Descartes, Paris, 5e.*)

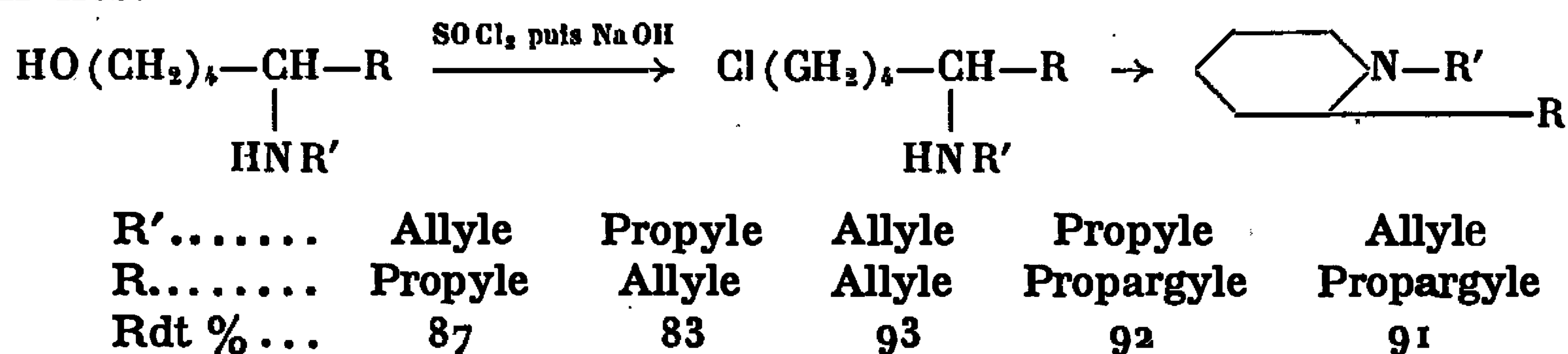
CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de pipéridines non saturées.* Note (*) de MM. **Charles Glacet** et **Gérard Bécue**, présentée par M. Georges Champetier.

Les pipéridines substituées en 1 ou (et) 2 par un reste allyle ou propargyle sont facilement obtenues par cyclisation de Gabriel d'amines secondaires δ-halogénées.

Les alcools primaires aminés en 5 et non saturés sont maintenant facilement accessibles [(1) à (4)]; nous avons utilisé quelques-uns de ces composés à fonction amine secondaire pour préparer des pipéridines substituées en 1 ou (et) 2 par les radicaux allyle ou propargyle.

L'hydrogénation en dipropyl-1.2 pipéridine, facile à identifier par son chloroaurate (3), vérifie les positions des substituants du cycle pipéridinique; les spectres infrarouges permettent d'affirmer que les fonctions non saturées sont bien situées en bout de chaînes.

Les aminoalcools utilisés sont trop fragiles pour être déshydratés sur alumine, il nous a paru préférable d'employer la cyclisation de Gabriel de leurs aminoesters halohydriques; la fonction alcool des matières premières étant primaire est facilement estérifiée par le chlorure de thionyle. La cyclisation de Gabriel des amines γ ou δ-halogénées est une réaction d'Hofmann intramoléculaire, elle ne présente aucune difficulté lorsque l'halogène est primaire et les rendements en pipéridines sont toujours excellents.



R'.......	Allyle	Propyle	Allyle	Propyle	Allyle
R........	Propyle	Allyle	Allyle	Propargyle	Propargyle
Rdt %...	87	83	93	92	91

Les aminoesters chlorhydriques ont été obtenus par addition à 15-25° d'un excès (10 à 20 %) de chlorure de thionyle à la solution toluénique de l'aminoalcool; la distillation sous vide partiel de la moitié du toluène élimine l'excès de $SOCl_2$. On ajoute au résidu 1 l d'un mélange de toluène et d'éther par mole d'amine halogénée, ainsi qu'un excès de lessive de soude; on porte à reflux jusqu'à ce qu'un échantillon de phase organique ne donne plus de précipité par chauffage au point d'ébullition du toluène. La durée de la réaction est d'environ 80 h à 40° ou 20 h à 65°. On sépare la phase organique, sèche et distille; s'il reste un peu de sels d'amines en fin de distillation — ce qui signale une réaction incomplète — on ajoute de la lessive de soude, distille et décante la pipéridine entraînée à la vapeur.

Les aminoesters chlorhydriques qui possèdent une fonction acétylénique vraie ont été cyclisés en l'absence de base minérale, afin de ne pas courir le risque d'une transposition; la formation d'un abondant précipité de sels d'amines n'est gênante qu'en fin de réaction et celle-ci est un peu plus lente.

La propyl-1 propargyl-2 pipéridine et l'allyl-1 propargyl-2 pipéridine contenaient 5 % de dérivés alléniques; ces impuretés proviennent des aminoalcools utilisés, elles sont éliminées par chauffage en présence d'amidure de sodium selon Bouis ([5]).

Les dosages d'azote ont été effectués par protométrie; les indices d'hydrogène par semi-microhydrogénation à l'aide de nickel de Raney. Le produit d'hydrogénation nous a toujours fourni 92 à 98 % de chloroaurate de dipropyl-1.2 pipéridine, F 84-84°,5 ([3]).

Allyl-1 *propyl*-2 *pipéridine*, $C_{11}H_{21}N$: $É_{11}$ 83,5-84°; $n_D^{15,5}$ 1,4675, $d_4^{15,5}$ 0,859. R. M. 54,09 (calculé 54,27). N % : calculé, 8,37; trouvé, 8,34. Indice d'hydrogène : calculé, 133,9; trouvé, 135. Spectre infrarouge : 912 cm^{-1} TF, 996 cm^{-1} F et leur fréquence de combinaison à 1835 cm^{-1} f; 1648 cm^{-1} F.

Picrate d'allyl-1 *propyl*-2 *pipéridine*, $C_{17}H_{24}N_4O_7$: F_{inst} 80° (de l'alcool absolu). N % : calculé, 14,13; trouvé, 14,26.

Propyl-1 *allyl*-2 *pipéridine*, $C_{11}H_{21}N$: $É_{13}$ 85,2-85°,4; $n_D^{24,5}$ 1,4643, $d_4^{24,5}$ 0,851. R. M. 54,28 (calculé, 54,27). N % : calculé, 8,37; trouvé, 8,36. Indice d'hydrogène : calculé, 133,9; trouvé, 134. Spectre infrarouge : 909 cm^{-1} TF, 996 cm^{-1} F et leur fréquence de combinaison à 1828 cm^{-1} f; 1648 cm^{-1} F.

Picrate de propyl-1 *allyl*-2 *pipéridine*, $C_{17}H_{24}N_4O_7$: F_{inst} 97° (de l'alcool absolu). Acide picrique % : calculé, 57,71; trouvé, 57,94 par protométrie en solution pyridinique.

Diallyl-1.2 *pipéridine*, $C_{11}H_{19}N$: $É_{10}$ 82,5-83°; n_D^{17} 1,4794, d_4^{17} 0,874. R. M. 53,66 (calculé, 53,80). N % : calculé, 8,47; trouvé, 8,45. Indice d'hydrogène : calculé, 271,2; trouvé, 267,3. Spectre infrarouge : 913 cm^{-1} TF, 997 cm^{-1} TF et leur fréquence de combinaison à 1835 cm^{-} f; 1949 cm^{-1} AF.

Picrate de diallyl-1.2 *pipéridine*, $C_{17}H_{22}N_4O_7$: Rdt 92 %, de l'alcool à 80 %; F 96°,5 (bloc Maquenne ou tube capillaire). N % : calculé, 14,21; trouvé, 14,23.

Propyl-1 *propargyl*-2 *pipéridine*, $C_{11}H_{19}N$: Le propylamino-5 octyne-7 ol-1, souillé d'un peu de dérivé allénique, fournit 92 % de propyl-1 propargyl-2 pipéridine contenant 5 % de dérivé allénique; le rapport des densités optiques des bandes d'absorption infrarouge 1954 cm^{-1} (allénique) et 2 123 cm^{-1} (acétylénique vraie) est de 22/100.

Il serait possible d'isoler le composé acétylénique par distillation car la fraction de tête est enrichie en allénique. Nous avons préféré trans-

poser selon Bouis ([5]) le dérivé allénique par action de l'amidure de sodium; on obtient ainsi, avec un rendement de 82 %, un produit dans lequel la spectrographie infrarouge ne permet pas de déceler d'impureté allénique, même dans les têtes du distillat.

$É_{12,5}$ 89°,8; n_D^{21} 1,4737, d_4^{21} 0,884; R. M. 52,52 (calculé, 52,74). N % : calculé, 8,48; trouvé, 8,44. Indice d'hydrogène : calculé, 271; trouvé, 270,5. Fonction acétylénique vraie pour 100 g : calculé, 0,605; trouvé, 0,608 par la méthode de Miocque et Gautier ([6]); la thymolphtaléine vire bien avant l'addition de la quantité théorique de soude méthanolique, mais il est possible de suivre le dosage par potentiométrie. Spectre infrarouge : 2 123 cm^{-1} F, 3 315 cm^{-1} TF.

Picrate de propyl-1 *propargyl*-2 *pipéridine*, $C_{17}H_{22}N_4O_7$: Isolé à partir de sa solution alcoolique avec un rendement de 98 %. F_{inst} 121°. Acide picrique % : calculé, 58,09; trouvé, 57,96 par protométrie en milieu anhydre.

Allyl-1 *propargyl*-2 *pipéridine*, $C_{11}H_{17}N$: Elle a été obtenue avec un rendement de 91 % à partir de l'allylamino-5 octyne-7 ol-1; le dosage de fonction acétylénique vraie indique la présence de 5 % d'allénique que caractérise la fréquence 1962 cm^{-1} du spectre infrarouge. Par action de l'amidure de sodium on obtient 70 % de produit pur.

$É_{10,2}$ 93°; $n_D^{20,5}$ 1,4893; $d_4^{20,5}$ 0,911; R. M. 52,36 (calculé, 52,27). N % : calculé, 8,58; trouvé, 8,59. Indice d'hydrogène : calculé, 412; trouvé, 409. Fonction acétylénique vraie pour 100 g : calculé, 0,612; trouvé, 0,609. Spectre infrarouge : fonction acétylénique vraie : 2125 cm^{-1} af, 3315cm^{-1} F. Fonction éthylénique primaire-secondaire : 920 cm^{-1} TF, 1000 cm^{-1} AF et leur fréquence de combinaison à 1850 cm^{-1} tf; 1650 cm^{-1} af.

Picrate d'allyl-1 *propargyl*-2 *pipéridine*, $C_{17}H_{20}N_4O_7$: Rdt 86 %, de l'alcool. F_{inst} 119°. Acide picrique % : calculé, 58,38; trouvé, 57,93 par protométrie en solution pyridinique.

(*) Séance du 19 décembre 1966.

([1]) J. FICINI et H. NORMANT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1957, p. 1454.
([2]) C. GLACET et R. COUPÉ. *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 476.
([3]) C. GLACET et R. COUPÉ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2464 et 2468.
([4]) C. GLACET et É. Kopka, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1255; 261, 1965, p. 5528.
([5]) M. BOUIS, *Ann. Chim.*, [10], 9, 1928, p. 460.
([6]) M. MIOCQUE et J. A. GAUTIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1958, p. 467.

(*Laboratoire de Chimie organique* 1, *Faculté des Sciences*,
B.P. n° 36, *Lille distribution, Nord.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude de l'oxydation ménagée d'amines primaires aromatiques substituées.* Note (*) de MM. **Mir Hedayatullah**, **Claude Ollé** et **Léon Denivelle**, présentée par M. Georges Champetier.

Étude des produits d'oxydation ménagée de la dichloro-2.4, de la dichloro-2.6 nitro-4, de la pentachloro- et de la pentabromoaniline. Mécanisme de l'oxydation par l'acide trifluoroperacétique.

Le comportement des amines aromatiques primaires substituées, vis-à-vis des agents oxydants est en relation étroite avec leur basicité qui dépend, elle-même, de la nature et de la position des substituants.

Les amines très basiques, porteuses d'atomes ou de groupes d'atomes à effets inducteur et mésomère positifs sont facilement attaquées par les oxydants, alors que les amines peu basiques, possédant des substituants à effets inducteur et mésomère négatifs, sont plus résistantes à l'oxydation.

Nous avons donné précédemment les résultats essentiels d'une première étude qui a porté sur les anilines halogénées, alkylées et arylées [1]. La poursuite de ces recherches nous a conduits à examiner des amines de la série benzénique renfermant seulement des substituants qui réduisent la basicité, atomes de chlore ou de brome et groupe nitro, il s'agit de la dichloro-2.4, de la dichloro-2.6 nitro-4, de la pentachloro- et de la pentabromoaniline.

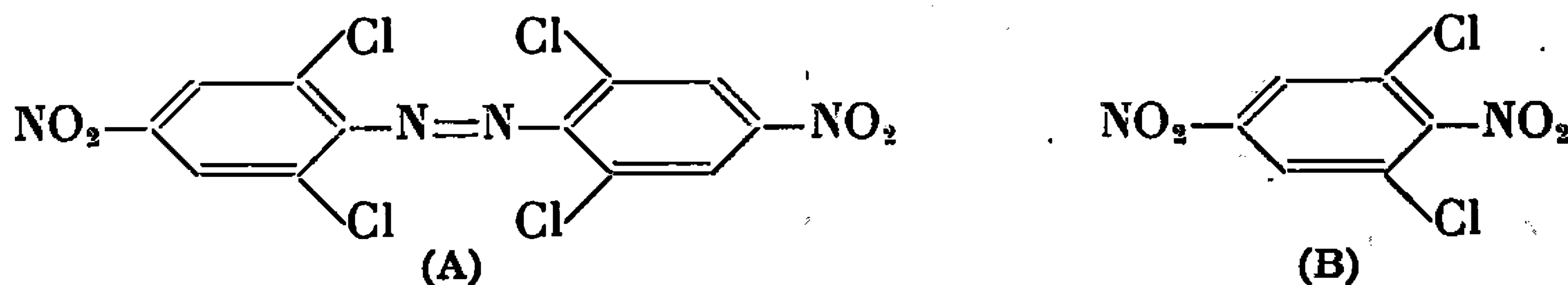
La dichloro-2.4 aniline résiste à l'action prolongée du bioxyde de plomb en milieu benzénique à ébullition. Par contre, soumise à l'action du tétraacétate de plomb en milieu benzénique à température ordinaire, du permanganate de potassium en milieu de pyridine et d'eau à 75°, de l'acide chromique en solution acétique et du ferricyanure de potassium en milieu alcalin, à température ordinaire, de l'hypochlorite de sodium en solution aqueuse à 24° chlorométriques, à 80°, elle est oxydée avec formation d'un seul produit aromatique, le tétrachloro-2.2'.4.4' azobenzène; les rendements ne dépassent guère 50 % dans les conditions optimales de concentration, température, durée et ils diminuent lorsqu'on modifie ces conditions.

Par ailleurs, l'acide trifluoroperacétique, aux environs de 50°, conduit au dichloro-2.4 nitrobenzène, avec un rendement de 83 %.

La dichloro-2.6 nitro-4 aniline, dont le pKa est très inférieur à celui de la dichloro-2.4 aniline, présente une résistance à l'oxydation nettement plus grande que cette dernière, puisque le tétraacétate de plomb, le ferricyanure de potassium, l'acide chromique et le permanganate de potassium, la laissent inaltérée dans les conditions où ils oxydent la dichloro-2.4 aniline avec formation du dérivé azoïque à côté des produits de destruction du cycle aromatique. Toutefois, elle cède aussi à l'action de l'hypochlorite de sodium et de l'acide trifluoroperacétique qui permettent d'isoler respec-

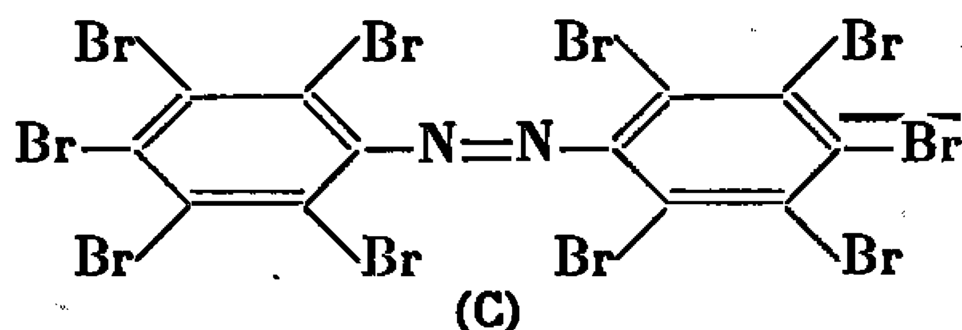
tivement le tétrachloro-2.2'.6.6' dinitro-4.4' azobenzène (A) (Rdt 49 %) et le dichloro-2.6 dinitro-1.4 benzène (B) (Rdt 78 %).

Le dérivé azoïque, jusqu'ici inconnu, se présente sous la forme de cristaux rose violet fondant à 228°.



Analyse pour (A) : calculé %, C 35,12; H 15,67; Cl 34,63; trouvé %, C 35,43; H 15,50; Cl 34,23.

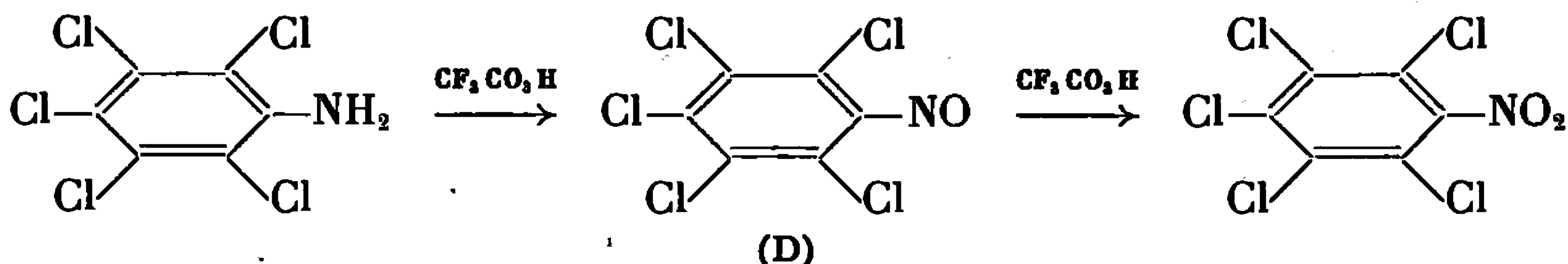
L'étude de l'action des oxydants sur la pentachloro- et sur la pentabromoaniline nous a conduits aux résultats suivants : le ferricyanure de potassium laisse ces amines inaltérées lorsqu'elles sont mises en œuvre dans les mêmes conditions que la dichloro-2.4 aniline; l'acide chromique permet d'isoler, dans le cas de la pentachloroaniline, un mélange de décachloroazobenzène et de tétrachloroparabenzoquinone alors que dans le cas de la pentabromoaniline on n'isole que le décabromoazobenzène (C). Les résultats sont inversés en employant comme oxydant le tétraacétate de plomb qui conduit, respectivement, au décachloroazobenzène et à un mélange de décabromoazobenzène et de tétrabromoparabenzoquinone où ce dernier composé domine. Enfin, le permanganate de potassium et l'hypochlorite de sodium donnent naissance aux deux dérivés azoïques sans formation concomitante des tétrahalogénoquinones.



Le décabromoazobenzène qui, à notre connaissance, n'est pas décrit dans la littérature, se présente sous la forme de cristaux rose violet fondant à 382°.

Analyse pour (C) : calculé %, C 14,82; Br 82,3; N 2,88; trouvé %, C 14,71; Br 82,7; N 2,87.

Quant à l'action de l'acide trifluoroperacétique, qui laisse la pentabromoaniline inaltérée, elle nous a permis d'isoler, dans le cas de la pentachloroaniline, le pentachloronitrosobenzène (D) (Rdt 72 %). Ce composé, jusqu'alors inconnu, se présente sous la forme de cristaux jaune pâle, fondant à 184° en un liquide bleu, qui, par action ultérieure de l'acide trifluoroperacétique se transforme en pentachloronitrobenzène (F 144°).



Le pentachloronitrosobenzène est réduit en pentachloroaniline par le fer et l'acide chlorhydrique.

Analyse pour (D) : calculé %, C 25,75; Cl 63,50; N 5,01; trouvé %, C 25,86; Cl 63,58; N 5,13.

Le spectre d'absorption dans l'infrarouge du pentachloronitrosobenzène présente la vibration caractéristique du groupe —NO à 6,55 μ.

Nous rappellerons que l'oxydation d'amines primaires aromatiques en dérivés nitrés semble avoir été signalée pour la première fois, dans le cas de l'aniline, par O. Fischer et J. Trost ([2]) qui employaient comme oxydant le peroxyde de sodium. Ultérieurement, E. Bamberger, F. Tschirmer et R. Seligman [([3]), ([4])] en employant l'acide de Caro, puis F. P. Greenspan ([5]) l'acide peracétique, aboutirent au même résultat; toutefois, l'oxydation en dérivés nitrés ne se produit qu'avec des amines suffisamment basiques et les rendements ne dépassent guère 10 %. Le remplacement de l'acide peracétique par l'acide trifluoroperacétique a permis, par contre, à W. D. Emmons ([6]) d'oxyder en composés nitrés, avec de bons rendements, des amines aromatiques peu basiques qui résistent à l'action de l'acide peracétique.

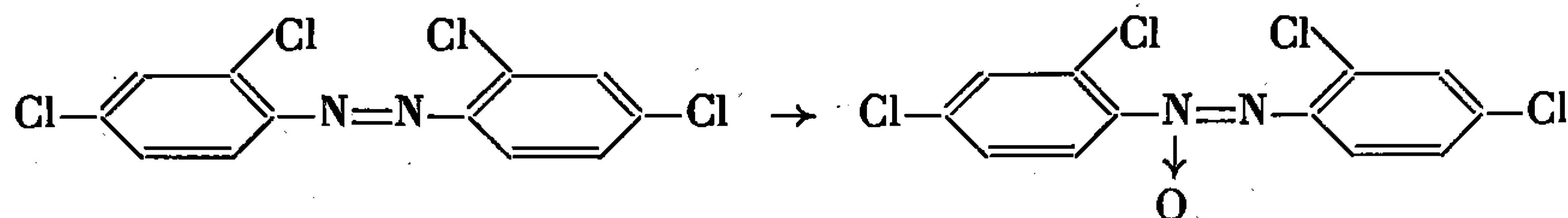
L'isolement du pentachloronitrosobenzène formé intermédiairement dans l'oxydation de la pentachloroaniline par l'acide trifluoroperacétique montre que le mécanisme de l'oxydation correspond, dans ce cas, au schéma suivant :


$$Ar—NH_2 \rightarrow [Ar—NH—OH] \rightarrow Ar—NO \rightarrow Ar—NO_2.$$

On doit donc rejeter l'hypothèse de la formation intermédiaire de composés azoïques :


$$[2Ar—NH_2 \rightarrow Ar—N=N—Ar \rightarrow 2Ar—NO_2].$$

Nous avons contrôlé d'ailleurs que l'acide trifluoroperacétique laisse le décachloroazobenzène inaltéré après un temps de contact prolongé à 75°, et qu'en agissant dans les mêmes conditions sur le tétrachloro-2.2'.4.4' azobenzène, il conduit au composé azoxy correspondant qui résiste à toute oxydation ultérieure par le même réactif :



(*) Séance du 19 décembre 1966.

([1]) M. Hedayatullah et L. Denivelle, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5467.
([2]) O. Fischer et J. Trost, *Chem. Ber.*, 26, 1893, p. 3083.
([3]) E. Bamberger et F. Tschirmer, *Ber.*, 32, 1899, p. 1675.
([4]) E. Bamberger et R. Seligman, *Ber.*, 35, 1902, p. 4293.
([5]) F. P. Greenspan, *Ind. Eng. Chem.*, 39, 1947, p. 847.
([6]) W. D. Emmons, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 3470 ; 79, 1957, p. 5528.

*(Laboratoire de Chimie tinctoriale,
Conservatoire national des Arts et Métiers,
292, rue Saint-Martin, Paris, 3e.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de nitriles et d'acides δ-éthyléniques.* Note (*) de M. **Olivier Riobé**, présentée par M. Georges Champetier.

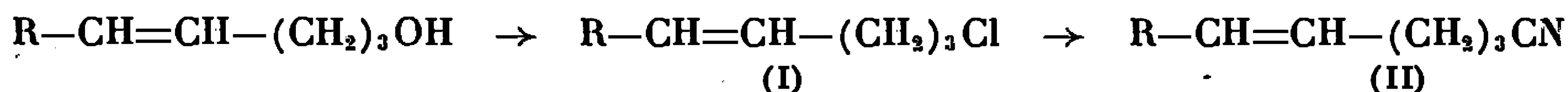
Des nitriles et des acides δ-éthyléniques sont préparés à partir d'alcools primaires γ-éthyléniques, par l'intermédiaire des dérivés chlorés de ces alcools. Les meilleures conditions de réactions sont analysées. Le phényl-5 pentène-4 ol-1 permet de synthétiser le phényl-6 pentène-5 al-1.

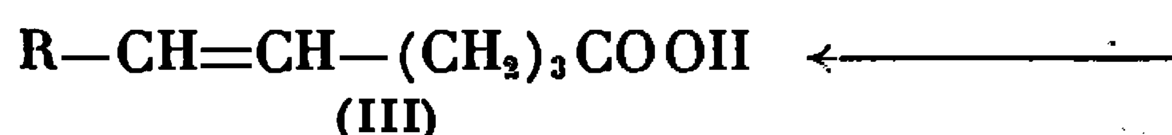
Un Mémoire assez récent [1] décrit une élégante méthode de préparation de nitriles δ-éthyléniques, en appliquant la réaction de Prins entre les carbures éthyléniques et le nitrile acrylique.


$$R-CH_2-CH=CH_2 + CH_2=CH-CN \rightarrow R-CH=CH-(CH_2)_3-CN$$

Ayant préparé depuis longtemps [2] un de ces nitriles par une autre voie, nous avons observé quelques différences dans les constantes de ces composés. Ceci nous a conduit à synthétiser des homologues de ces dérivés pour comparer les résultats.

Les nitriles δ-éthyléniques sont obtenus à partir d'alcools primaires γ-éthyléniques. Ces alcools existent sous forme *trans* [3], bien qu'ils soient préparés par action du sodium sur un mélange d'alcoyl (ou aryl)-2 chloro-3 tétrahydropyrannes stéréoisomères [4]. Les réactions successives n'affectant que l'oxydrile assez éloigné de la liaison éthylénique, ne modifient en rien la structure *trans*, ce que confirme d'ailleurs la spectrographie infrarouge de tous les produits : $\nu_{CH\,trans} \# 970\ cm^{-1}$.


$$R-CH=CH-(CH_2)_3OH \rightarrow \underset{(I)}{R-CH=CH-(CH_2)_3Cl} \rightarrow \underset{(II)}{R-CH=CH-(CH_2)_3CN}$$


$$\underset{(III)}{R-CH=CH-(CH_2)_3COOH} \leftarrow (II)$$

A. *Les chlorures* (I) sont préparés avec des rendements de 70 à 80 %, par action du chlorure de thionyle sur les alcools, en présence de diméthylaniline. La difficulté de la réaction croît avec l'augmentation de la masse moléculaire du radical. L'obtention du dérivé halogéné pose un sérieux problème qui exige, soit un entraînement à la vapeur d'eau, soit une extraction à l'éther du milieu réactionnel. Dans le cas du radical aromatique ($R = C_6H_5$), il faut, pour avoir un rendement convenable, opérer sans dépasser 120°; autrement, le rendement est abaissé à 5 % par polymérisation.

Ces chlorures donnent aisément des dérivés magnésiens. En particulier, la magnésien du phényl-5 pentène-4 chloro-1 condensé avec l'orthoformiate d'éthyle conduit à l'*acétal diéthylique du phényl-6 hexène-5 al-1*

$R—CH=CH—(CH_2)_3Cl$ *trans* (I).

R.	Formule brute.	É (°C/mm Hg).	n_D^t.	d_4^t.	Cl % calculé.	Cl % trouvé.
C_2H_5	$C_7H_{13}Cl$	158/760	$1,4430^{20}$	$0,897^{20}$	26,79	26,50
C_3H_7	$C_8H_{15}Cl$	183/760	$1,4458^{18}$	$0,895^{18}$	24,23	24,40
C_4H_9	$C_9H_{17}Cl$	196/700	$1,4490^{17}$	$0,888^{17}$	22,12	22,10
C_6H_5	$C_{11}H_{13}Cl$	143/14	$1,5525^{17}$	$1,042^{16}$	19,67	19,50

$R—CH=CH—(CH_2)_3CN$ *trans* (II).

R.	Formule brute.	É (°C/mm Hg).	n_D^t.	d_4^t.	Analyse. C % calc.	tr.	H % calc.	tr.	N % calc.	tr.
C_2H_5	$C_8H_{13}N$	89/16	$1,4392^{18}$	$0,842^{18}$	78,05	77,90	10,56	10,55	11,38	11,40
C_3H_7	$C_9H_{15}N$	104/16	$1,4407^{22}$	$0,846^{17}$	78,83	78,45	10,95	10,80	10,22	10,20
C_4H_9	$C_{10}H_{17}N$	124/21	$1,4461^{17}$	$0,843^{17}$	79,47	79,50	11,26	11,10	9,27	9,20
C_6H_5	$C_{12}H_{13}N$	188-190/20	$1,5508^{21}$	$0,983^{20}$	84,21	82,70	7,60	7,35	8,19	8,10
	Méthode au tosylate	186-192/19	$1,5501^{18}$	$0,989^{18}$	—	—	—	—	—	—

Pour tous ces nitriles : infrarouge $\nu_{C\equiv N} = 2\,250\ cm^{-1}$; $\nu_{CH\,trans} = 971\ cm^{-1}$.

$R—CH=CH—(CH_2)_3COOH$ *trans* (III).

R.	Formule brute.	É (°C/mm Hg).	n_D^t.	d_4^t.	Analyse. C %. calc.	tr.	H %. calc.	tr.
C_2H_5	$C_8H_{14}O_2$	132/16	$1,4449^{20}$	$0,931^{20}$	67,60	67,50	9,86	9,90
C_3H_7	$C_9H_{16}O_2$	149/21	$1,4484^{17}$	$0,926^{19}$	69,23	69,20	10,26	10,30
C_4H_9	$C_{10}H_{18}O_2$	169/26	$1,4509^{16}$	$0,920^{16}$	70,59	70,67	10,59	10,45
C_6H_5	$C_{12}H_{14}O_2$	207-208/19	$1,5530^{19}$	—	75,79	75,50	7,37	7,30

($C_{10}H_{24}O_2$) $É_{13}$ 188-190°; $n_D^{16,5}$ 1,5051; d_4^{18} 0,988, qui hydrolysé, regénère l'aldéhyde dont la *dinitro*-2.4 *phénylhydrazone* ($C_{18}H_{18}N_4O_4$) fond à 119° (calculé %, C 61,02; H 5,08; N 15,82; trouvé %, C 60,95; H 5,40; N 16,0).

B. Les *nitriles* δ-éthyléniques (II) sont très facilement obtenus par action de CNK en solution glycolique sur le dérivé halogéné (I). La réaction est de plus en plus difficile lorsque le poids moléculaire du radical R augmente. Bien que la vitesse de réaction dans le diméthylformamide soit très supérieure à celle effectuée dans le glycol, les nitriles ne sont pas obtenus avec la même pureté et le rendement en est pour autant diminué. En fin de réaction le nitrile est entraîné à la vapeur d'eau, puis, après séchage, distillé et rectifié à la colonne Abegg.

Ayant eu pendant longtemps des difficultés à obtenir le phényl-5 pentène-4 chloro-1 avec des rendements acceptables, nous avions utilisé la méthode décrite par M. Julia (5) en chauffant à 90° pendant 95 h le tosylate du phényl-5 pentène-4 ol-1 avec le cyanure de potassium dans le diméthylsulfoxyde. Le *tosylate*, comme S. Julia (6) l'a confirmé, ne cristallise pas, et il est employé à l'état brut. Les produits obtenus par les deux méthodes ont équivalemment les mêmes constantes, mais la méthode au tosylate est d'un rendement assez médiocre.

C. La saponification des nitriles par une solution de soude à 100 g/l est assez longue. L'ébullition doit être maintenue pendant 3 jours, jusqu'à ce qu'au refroidissement il ne se forme plus de couche solide. On entraîne à la vapeur d'eau quelques résidus organiques, et le contenu du ballon réactionnel est acidifié. L'*acide* organique surnageant est décanté, séché et rectifié. Les acides (III) ont été dosés par volumétrie.

(*) Séance du 19 décembre 1966.

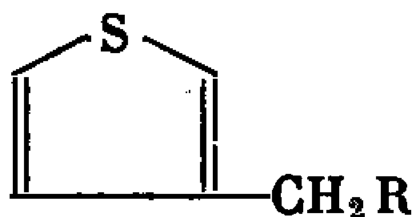
(1) C. Agami, M. Andrac-Taussig et C. Prévost, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 173.
(2) O. Riobé et H. Cottin, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1016.
(3) L. Crombie et H. Harper, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 1707.
(4) O. Riobé, *Annales de Chimie*, 4, 1949, p. 597.
(5) M. Julia, S. Julia et M. Langlois, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1010.
(6) J. J. Basselier, C. Guérémy et S. Julia, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2992.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté libre des Sciences,*
B. P. n° 858, *Angers, Maine-et-Loire.*)

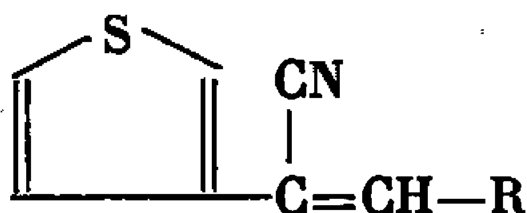
CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude de quelques composés thiophéniques 3-substitués.* Note (*) de MM. **Paul Cagniant** et **Guy Merle**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs ont effectué, à partir du méthyl-3 thiophène, la synthèse du thiényl-3 acétonitrile, de l'acide thiényl-3 acétique et de l'alcool β-(thiényl-3) éthylique dont ils décrivent les dérivés.

Le bromure de thényle-3 (I) ([1]), condensé avec le cyanure de potassium en solution hydroacétonique, donne le thiényl-3 acétonitrile (II) non encore isolé pur ([1]), avec 82 % de rendement. De même que le thiényl-2 acétonitrile ([2]), (II) se condense rapidement avec les arylaldéhydes, en présence d'une trace de potasse alcoolique, pour donner les acrylonitriles-α, β-disubstitués attendus. Nous avons obtenu avec les aldéhydes suivants : benzoïque, *p*-anisique, vératrique, pipéronylique, cinnamique, α-naphtoïque, furylique et thiophénique-2 et 3, respectivement les α-(thiényl-3) acrylonitriles β-substitués (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), (IX), (X) et (XI)



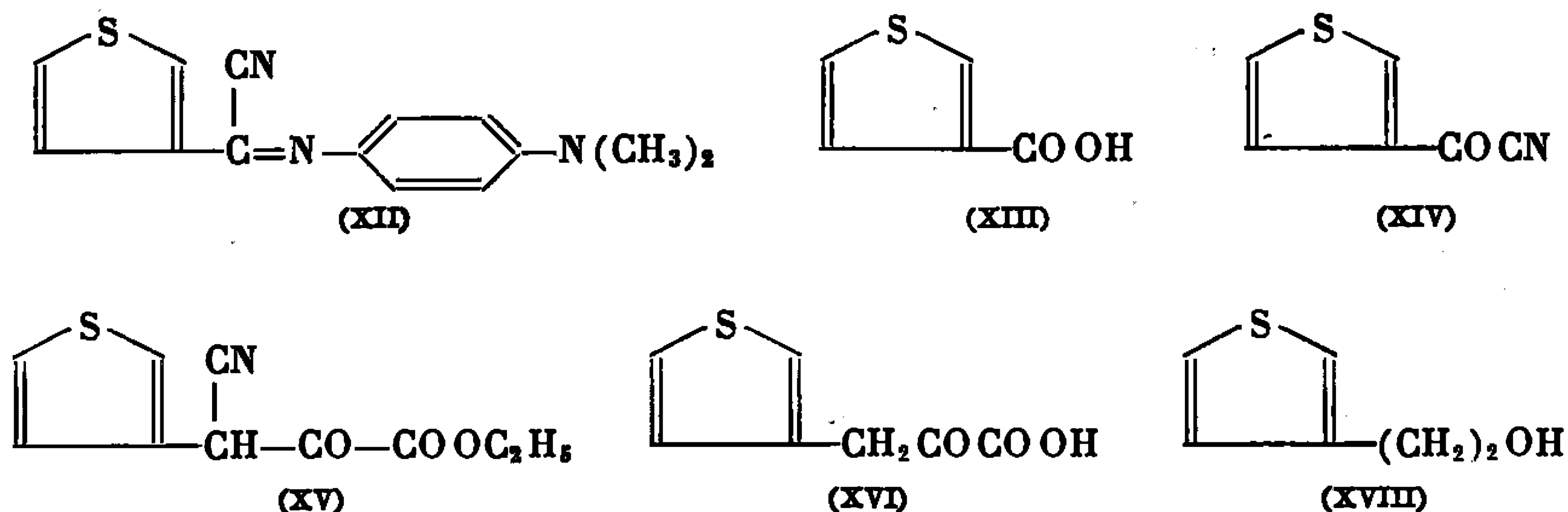
(I) R = —Br
(II) R = CN
(XVII) R = COOH



(III) R = $—C_6H_5$
(IV) R = —C_6H_4—OCH_3
(V) R = —C_6H_3(OCH_3)(OCH_3)
(VI) R = —C_6H_3(O—CH_2—O)
(VII) R = —CH=CH—C_6H_5
(VIII) R = —(naphtyle-1)
(IX) R = —(furyle-2)
(X) R = —(thiényle-2)
(XI) R = —(thiényle-3)

Avec la *p*-nitroso N-diméthylaniline, (II) donne avec un bon rendement, selon la réaction de Ehrlich-Sachs ([3]), l'azométhine correspondante

(XII), hydrolysée, sous l'action de H_2SO_4 dilué, directement en acide thénoïque-3 (XIII), sans passer par le cyanure de thénoyle-3 intermédiaire attendu (XIV).



Avec l'oxalate d'éthyle, dans les conditions habituelles ([2]), le nitrile (II) donne l'ester éthylique de l'acide thiényl-3 pyruvique α-cyané (XV), hydrolysé en milieu acétochlorhydrique en l'acide thiényl-3 pyruvique (XVI). L'hydrolyse alcaline de (II) conduit avec 90 % de rendement à l'acide thiényl-3 acétique (XVII), réduit par $LiAlH_4$, en solution éthérée, avec 78 % de rendement en alcool β-(thiényl-3) éthylique (XVIII).

Description des corps obtenus. — (II) C_6H_5NS, $É_{16}$ 116°, liquide incolore réfringent, d_4^{20} 1,172, n_D^{20} 1,5460; (III) $C_{13}H_9NS$, cristaux jaune très pâle (alcool) F 69°; (IV) $C_{14}H_{11}ONS$, fines aiguilles jaune pâle (alcool), F 64°; (V) $C_{15}H_{13}O_2NS$, paillettes jaune pâle (alcool), F 102°; (VI) $C_{14}H_9O_2NS$, paillettes jaune très pâle (alcool) donnant dans l'alcool aqueux une opalescence bleue, F 124°; (VII) $C_{15}H_{11}NS$, longues aiguilles jaune citron (alcool), F 115°; (VIII) $C_{17}H_{11}NS$, fines aiguilles soyeuses, jaune citron (alcool), F 143°; (IX) $C_{11}H_7ONS$, paillettes jaune pâle (alcool), F 54°5; (X) $C_{11}H_7NS_2$, paillettes jaune pâle (alcool), F 99°; (XI) $C_{11}H_7NS_2$, aiguilles jaune très pâle (alcool), F 75°, préparé à partir du thiénaldéhyde-3 ([1]) ($É_{16}$ 81°, d_4^{20} 1,214, n_D^{20} 1,5828); (XII) $C_{14}H_{13}N_3S$, paillettes brun clair (alcool), F 106°, hydrolysée rapidement par chauffage avec H_2SO_4 dilué à 5 % avec dégagement de HCN en l'acide (XIII) $C_5H_4O_2S$, paillettes incolores (benzène), F 139° [Campaigne et coll. ([1]) indiquent par une autre méthode; F 137-138°); (XV) $C_{10}H_9O_3NS$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 110°; (XVI) $C_7H_6O_3S$, petites paillettes jaune soufre (benzène-alcool absolu), assez stables, F 249°; (XV) et (XVI) donnent avec une solution alcoolique de chlorure ferrique une coloration brun vert intense; (XVII) $C_6H_6O_2S$, paillettes nacrées incolores (éther de pétrole), F 79,5° (F 79-80°) ([1]). Chlorure de cet acide C_6H_5OSCl, $É_{16}$ 103°, liquide incolore réfringent d'odeur forte, d_4^{20} 1,293, n_D^{20} 1,5533; amide correspondant C_6H_7ONS, paillettes indolores (benzène), F 152°. Alcool (XVIII ([4])), C_6H_8OS, $É_{16}$ 120°, liquide incolore réfringent d'odeur semblable à celle de son isomère 2-substitué, d_4^{20} 1,169, n_D^{20} 1,5528; phényluréthanne de

(XVIII) $C_{13}H_{13}O_2NS$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 77°; α-naphtyluréthanne de (XVIII), $C_{17}H_{15}O_2NS$, fines aiguilles incolores (benzène-éther de pétrole), F 108° (F 108-109° (4)).

(*) Séance du 19 décembre 1966.

(1) E. Campaigne et W. M. Le Suer, *J. amer. chem. Soc.*, 70, 1948, p. 1557.
(2) P. Cagniant et D. Cagniant, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 1150.
(3) P. Ehrlich et F. Sachs, *Ber. Chem. Ges.*, 32, 1899, p. 234.
(4) E. Campaigne et O. Yokley, *J. org. Chem.*, 28, 1963, p. 917.

*(Laboratoire de Chimie organique,
Collège Scientifique Universitaire de Metz,
Île du Saulcy, Metz, Moselle.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de composés aromatiques du magnésium dans un solvant aprotonique polaire.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Pascault** et **Jean Golé**, présentée par M. Georges Champetier.

Le naphtalène-magnésium préparé en solution dans l'ammoniac liquide, est séparé de ce solvant par évaporation; le solide est redissous dans l'hexamétapol. La solution verte obtenue est identifiée par son spectre électronique. D'autres composés d'addition du magnésium avec les hydrocarbures aromatiques sont ensuite préparés à partir du naphtalène-magnésium.

La préparation du naphtalène-magnésium a été signalée par Ivanoff et Markov [1] et celle du naphtalène-calcium par Sanderson et Utke [2]. D'autre part, ces réactions ont été réalisées dans l'ammoniac liquide. Dernièrement, Fontanille et Sigwalt [3] ont mis au point la préparation de l'anthracène-magnésium dans l'hexamétapol, mais ils n'ont pas pu obtenir le naphtalène-magnésium de cette façon. L'hexaméthylphosphorotriamide ou l'hexamétapol (HMPT) est un solvant aprotonique dont les propriétés solvantes ont été étudiées par Normant et coll. [[4], [5]].

Pour notre part, nous avons essayé de préparer le naphtalène-magnésium directement dans l'HMPT, mais tout comme Sigwalt et coll. [3], nous avons obtenu un résultat négatif. Ce qui montrerait que le pouvoir solvatant de l'HMPT est moindre que celui de l'ammoniac. Nous avons alors essayé de reprendre le naphtalène-magnésium préparé dans l'ammoniac par l'HMPT : nous évaporons à sec puis nous ajoutons ensuite l'HMPT.

Nous avons constaté la formation de solutions vertes de naphtalène-magnésium dans l'HMPT avec une petite réserve que nous formulerons plus loin (*cf.* dosage de NH_3).

Mode opératoire. — L'HMPT commercial Pierrefitte est séché sur tamis moléculaire puis distillé sous vide. Pour les autres solvants que nous avions à utiliser, le diméthylsulfoxyde (DMSO) est préparé de la même façon alors que le tétrahydrofuranne (THF) et l'éthylèneglycol-diméthyléther (DME) sont distillés deux fois sur naphtalène-sodium. Les opérations dans ces solvants sont conduites sous atmosphère d'azote séché et désoxygéné.

L'ammoniac NH_3 est d'abord condensé à — 80°C sur un miroir de sodium pour le sécher, puis distillé dans un ballon contenant le naphtalène cristallisé et le magnésium en poudre. On remonte la température à — 40°C et l'on agite vigoureusement. Au bout de 2 h, la coloration verte apparaît. On laisse réagir pendant 12 h. A la fin de cette réaction, on évapore NH_3 lentement, il se dépose un solide vert. Puis on chauffe sous vide à 60°C pendant 20 mn. C'est alors que nous introduisons l'HMPT sous courant d'azote. On obtient immédiatement une coloration vert foncé mais on observe en même temps un fort dégagement d'ammoniac. Ce dégagement

signifierait que le solide vert est du type Mg (naphtalène)$_x$-$(NH_3)_y$, cette hypothèse est d'ailleurs en accord avec les résultats de Utke et Sanderson ([2]). Mais en premier lieu, il est intéressant de savoir s'il reste du NH_3 dans la solution d'HMPT.

Dosage de la solution. — Pour chaque préparation, nous nous sommes placés dans les conditions de solutions normales de naphtalène-magnésium. En fait, nous avons une limite de solubilité dans l'HMPT qui semble être à la concentration de 0,40 N. De plus, par vieillissement, la viscosité de ces solutions augmente pour arriver à former des gels très pâteux.

Dosage du magnésium. — Ce dosage est opéré à l'aide de solution N/10 EDTA : 5 cm^3 de la solution verte de naphtalène-magnésium sont détruits par l'eau et l'on dose alors selon ([6]) à pH 10, à chaud et en présence de noir érichrome T. Le dosage est marqué par le virage du rouge vineux au bleu pur.

Dosage de l'ammoniac. — On déplace l'ammoniac en faisant agir NaOH concentrée à chaud : NH_3 est recueilli dans HCl—N et l'on opère un dosage en retour. De cette façon, on peut aussi doser les méthylamines résiduelles contenues dans le solvant et qu'on n'a pas entièrement éliminées : de la même manière, on dose l'HMPT seul.

Tableau I.

Dosage de la solution.		Dosage de l'HMPT seul (%).	Résultats.	
Dosage de Mg^{++}.	Dosage de NH_3 + CH_3NH_2 (%).		% HMPT.	% MH_3.
0,42 N	–	–	–	–
0,37 N	29	8	79	21
0,39 N	31	8	77	23

Spectrophotométrie visible. — Le spectrophotomètre utilisé est le « Beckman DB », les cellules optiques ont 0,1 cm d'épaisseur. A 25°C les bandes d'absorption sont à 326, 464 et 720-730 mμ. Le spectre est donc très proche du naphtalène-lithium dans le DME ou l'HMPT (*cf.* Notes ultérieures). Ce résultat laisse donc supposer une structure comparable pour les solutions de naphtalène-lithium et de naphtalène-magnésium.

Utilisation d'autres solvants. — Trois autres solvants ont été utilisés pour reprendre le naphtalène-magnésium solide. Le THF et le DME ne le dissolvent pas, mais si l'on ajoute ensuite de l'HMPT à la solution de DME on obtient une légère coloration verte de naphtalène-magnésium en solution. D'une autre façon, à partir de solutions diluées (0,06 N) dans l'HMPT, nous avons réussi à les diluer jusqu'à cinq fois avec du THF.

L'HMPT a une constante diélectrique très élevée et de meilleures propriétés solvatantes. Mais on peut aussi supposer que sa capacité à retenir NH_3 améliore encore ses propriétés.

Par contre, quand on ajoute du DMSO au solide naphtalène-magnésium, il semble qu'il y ait une destruction de ce solvant par NH_3.

AUTRES COMPOSÉS DU MAGNÉSIUM. — Nous pouvons échanger le naphtalène du naphtalène-magnésium avec d'autres hydrocarbures dont l'affinité électronique est supérieure à celle du naphtalène. Nous avons ainsi préparé le phénanthrène-magnésium, l'anthracène-magnésium et le fluorène-magnésium. Nous pouvons aussi préparer le diphényle-magnésium dans l'HMPT en plaçant un large excès de cet hydrocarbure en présence de la solution de naphtalène-magnésium : malgré l'affinité électronique du diphényle plus faible que celle du naphtalène, l'équilibre est déplacé. Les résultats de l'analyse spectrale dans le visible de ces différents ions radicaux et carbanions seront donnés dans les Notes ultérieures.

Enfin, nous avons vérifié les propriétés catalytiques du naphtalène-magnésium en polymérisant du styrène distillé deux fois sur sodium.

(*) Séance du 19 décembre 1966.

(1) C. IVANOFF et P. MARKOV, *Naturwis*, 50, 1963, p. 688.
(2) A. R. UTKE et R. T. SANDERSON, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 1261.
(3) M. FONTANILLE et P. SIGWALT, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1208.
(4) H. NORMANT, T. CUVIGNY, J. NORMANT et B. ANGELO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3441.
(5) T. CUVIGNY, J. NORMANT et H. NORMANT, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3502.
(6) G. CHARLOT, *Analyse quantative minérale*, p. 15-25.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire,*
Institut National des Sciences appliquées,
20, *avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'un système tricyclique apparenté à l'acide lysergique par substitution « arynique ».* Note (*) de MM. **Marc Julia, François Le Goffic, Jean Igolen** et Mlle. **Michèle Baillarge**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

Une indoline portant une chaîne butyrique en -3 et un brome en -5 a été préparée et cyclisée en acide hexahydro-1.2.2 *a*.3.4.5 benz-(*c*. *d*) indole-5 carboxylique.

Dans le but d'accéder à des structures polycycliques apparentées à l'acide lysergique, nous avons essayé de cycliser vers le sommet-4 du noyau indole une chaîne rattachée au sommet-3.

On sait qu'une réaction électrophile attaque en général le noyau en — 3 ([1]) bien qu'un exemple de cyclisation vers le sommet-4 soit signalé ([2]).

Le présent travail décrit la cyclisation d'une chaîne 3-butyrique vers le sommet-4 par une substitution nucléophile par « aryne ». On sait que les halo-1 ou -2 naphtalènes donnent, par substitution « arynique » le même mélange de dérivés en -1 et -2 ([3]). A partir du dérivé indolique convenable halogéné en -5 le déhydroindole-4.5 pouvait se prêter à la cyclisation envisagée. Des dérivés halogénophényl propioniques, butyriques ou valériques ont été cyclisés par ce type de réactions dans de bonnes conditions ([4]).

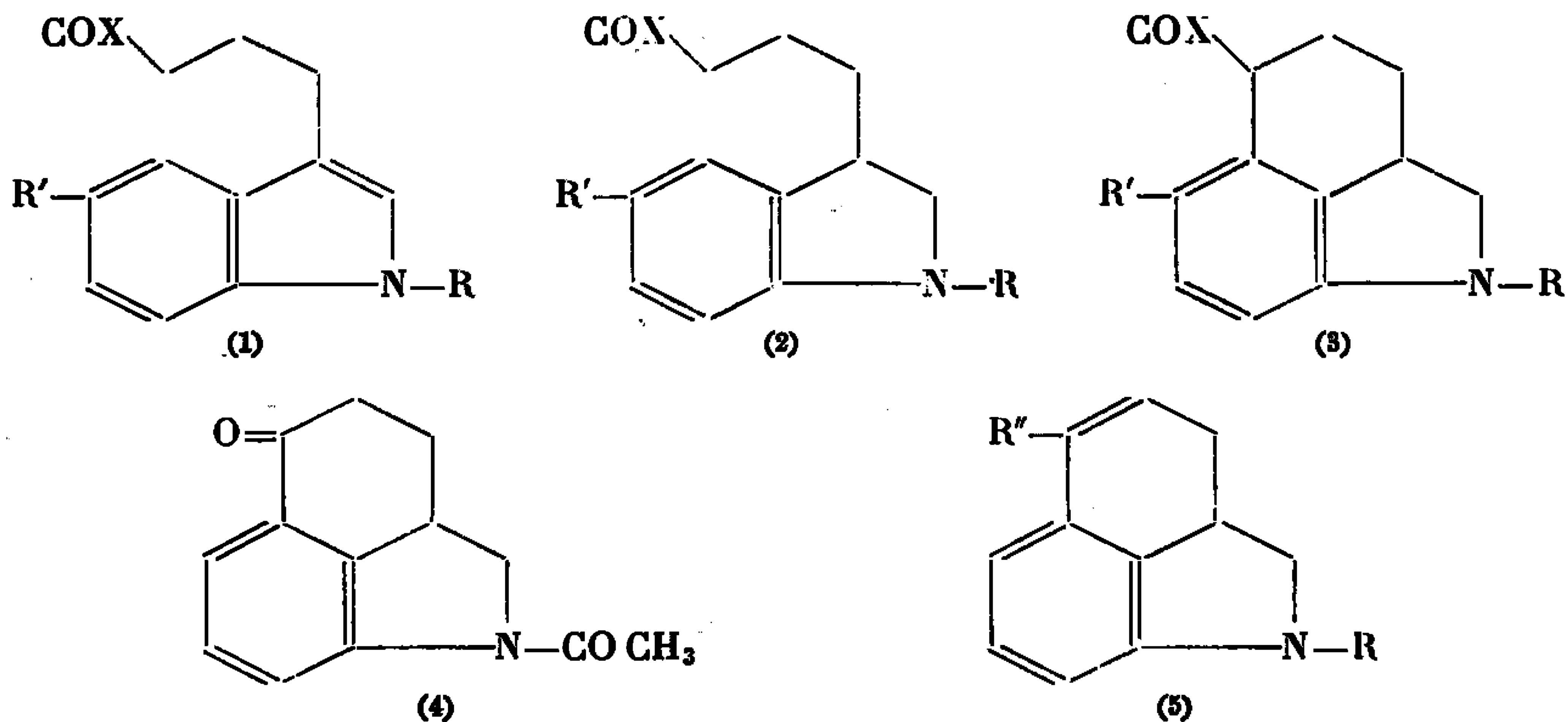
Le réactif de Grignard du bromo-5 indole a été condensé avec le chlorure de l'acide β-carbométhoxy propionique en céto-4 (bromo-5′ indolyl-3′)-4 butyrate de méthyle, F 172° (80 %) (céto acide, F 267°) qui a été réduit par le borohydrure de sodium dans l'éthanol en l'acide (bromo-5′ indolyl-3′)-4 butyrique (1 *a*) F 143° (75 %). Ce produit a été estérifié par l'acide sulfurique dans le méthanol en (1 *b*) F 68-69° (78 %); le diéthylamide (1 *c*) a également été préparé par l'anhydride mixte éthoxy carbonique, F 101° (80 %).

Les essais de cyclisation avec diverses bases ont jusqu'ici échoué. Pour permettre au carbone anionique un meilleur accès au carbone-4 de l'indole, on a alors préparé les dérivés dihydro-2.3 indoliques (2) analogues aux précédents.

L'acide (indoline-3′)-4 butyrique (2 *a*) a été traité par l'anhydride acétique. L'acide ainsi obtenu (2 *d*) (F 125°), a été traité par le brome dans l'acide acétique et sulfurique ([5]); on obtient ainsi l'acide (2 *e*) (100 %), F 122° qui a été désacétylé par l'acide chlorhydrique puis aromatisé par le palladium sur charbon dans le *p*-cymène en l'acide (bromo-5′ indolyl-3′)-4 butyrique (1 *a*), ce qui prouve la place du brome.

L'acide indolinique (2 *e*) a été transformé en ester méthylique (2 *f*) (F 84°) et en diéthylamide (2 *g*) huileux.

Par traitement à l'amidure de potassium dans l'ammoniac liquide, l'ester (2 *f*) a fourni un composé (F 103-104°) (14,5 %) auquel on attribue la formule (3 *h*) car l'hydrolyse suivie de réacétylation fournit un acide (3 *d*) (F 210°) identique à un échantillon authentique préparé ci-dessous à partir de la cétone (4) [6].



a.	X = OH,	R = H,	R′ = H;
b.	X = OMe,	R = H,	R′ = H;
c.	X = NEt$_2$,	R = H,	R′ = H;
d.	X = OH,	R = Ac,	R′ = H;
e.	X = OH,	R = Ac,	R′ = Br;
f.	X = OMe,	R = Ac,	R′ = Br;
g.	X = NEt$_2$,	R = Ac,	R′ = Br;
h.	X = OMe,	R = Ac,	R′ = H;
i.	X = Cl,	R = Ac,	R′ = H;
j.	X = NEt$_2$,	R = Ac,	R′ = H;
k.		R = Ac,	R″ = CN;
l.		R = Ac,	R″ = COOH.

L'acide (3 *d*) a été transformé par le chlorure d'oxalyle en chlorure d'acide (3 *i*), puis en diéthylamide (3 *j*), F 100°.

Le même amide (3 *j*) $78 < F < 107°$ tricyclique a été obtenu (18,5 %) par traitement de (2 *g*) par l'amidure de potassium dans l'ammoniac liquide à côté de l'amide (2 *c*) et d'un amide acétylé et aminé sur le noyau aromatique. On notera que l'amide (3 *j*) est un mélange de deux isomères.

Par traitement au méthanol chlorhydrique, (3 *j*) est désacétylé en (3 *c*), F 114°.

L'acide tricyclique authentique (3 *d*) a été préparé à partir de la cétone (4) [6], F 178°. Par addition d'acide cyanhydrique et déshydratation de la cyanhydrine (F 222-225°) obtenue on isole un nitrile éthylénique (5 *k*) (F 154°) qu'on hydrolyse et réacétyle en acide correspondant (5 *l*) (F 258-260°), lequel donne après hydrogénation catalytique un acide fondant à 209-210° identique à l'acide (3 *d*) obtenu ci-dessus.

Tous les produits nouveaux mentionnés ci-dessus ont donné des valeurs analytiques et spectales en accord avec les structures attribuées.

(*) Séance du 19 décembre 1966.

(1) A. ALBERT, *Heterocyclic Chemistry*, University of London, The Athlone Press, 1959, p. 159.

(2) J. SZMUSZKOVICZ, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 843.

(3) J. SAUER, R. HUISGEN et A. HAUSER, *Chem. Ber.*, 91, 1958, p. 1461.

(4) J. F. BUNNETT et J. A. SKORCZ, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 3836; J. A. SKORCZ et J. E. ROBERTSON, *J. Med. Chem.*, 8, 1965, p. 255.

(5) A. P. TERENT'EV, M. N. PREOBRAZHENSKAYA, A. S. BOBKOU et G. M. SOROKINA, *Zhur. Obsh. Khim.*, 29, 1959, p. 2541; *Chem. Abstr.*, 54, 1960, p. 10.991 *d*.

(6) E. C. KORNFELD, E. J. FORNEFELD, G. B. KLINE, M. J. MANN, D. E. MORRISSON, R. G. JONES et R. B. WOODWARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 3087.

(*Institut Pasteur, Service de Chimie thérapeutique,*
28, *rue du Docteur-Roux, Paris,* 15e.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur les bokétonosides, saponosides du boket ou* Gleditschia fera *Merr.* (australis *Hemsl.*; sinensis *Lam.*). Note (*) de M. NGUYEN DANG TÂM, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Dès le XIe siècle, Yeh Mêng Tê a obtenu, à partir de l'urine, au moyen d'une préparation issue d'un *Gleditschia*, un précipité que l'on peut, aujourd'hui, supposer être une combinaison du type obtenu dans la réaction du digitonoside (digitonine) sur le cholestérol. De fait, le boket (*Gleditschia fera*) contient des saponosides dont les génines sont des composés triterpéniques et les oses du glucose, xylose, rhamnose, arabinose.

On connaît le rôle important qu'a joué, dans l'histoire des stéroïdes, la réaction découverte par Windaus ([10]) en 1909 : la digitonine, qui est un saponoside, forme avec les stéroïdes hydroxylés en 3 β, tels que le cholestérol ou la déshydroépiandrostérone, un complexe très faiblement soluble dans l'éthanol. Dans une Communication récente, Lu Gwei-Djen et Needham ont fait remarquer qu'une méthode analogue aurait été utilisée en Chine dès le XIe siècle de notre ère. Yeh Mêng Tê, un pharmacien, aurait utilisé le jus des gousses de tsao-chia ([11]) (*Gleditschia*, Légumineuse césalpiniée) pour obtenir, à partir de l'urine humaine, un précipité qui, après purification (notamment par sublimation) aurait servi à préparer un médicament contre les atteintes de la vieillesse.

Il a paru de quelque intérêt de vérifier s'il existe quelque fondement à la méthode médiévale. Remarquons, tout d'abord, que le genre *Gleditschia* est encore mal connu [([12]), ([13])]. Certaines « espèces » ne seraient que des variations écologiques d'une seule. Ainsi, Merril a regroupé sous le nom de *Gleditschia fera* les « espèces » *australis* Hemsl., *sinensis* Lam., *Thorelii* Gagn. et *mimosa fera* Lour. La forme *australis* est connue au Viêt-Nam sous le nom de boket et se rencontre également en Chine méridionale en tant que tsao-chia.

Les saponosides du boket, que nous proposons d'appeler bokétonosides, n'ont fait l'objet que d'un petit nombre de travaux [([7]), ([14])]. Cependant, aucun d'entre eux n'a été isolé à l'état pur, et aucune structure n'a été proposée ni pour l'aglycone, ni pour le saponoside. Nos connaissances paraissent tout aussi limitées en ce qui concerne les saponosides des autres *Gleditschia*.

Les gousses qui ont servi de matière première dans le présent travail provenaient tant du Nord que du Sud-Viêt-Nam ([21]). Elles ont été séchées, réduites en poudre fine et extraites à l'éthanol à 80 %. L'extrait concentré

à 40° sous pression réduite est repris par un peu de méthanol et versé dans un grand volume de butanol. Après avoir chassé le méthanol à 40° sous pression réduite, on précipite les bokétonosides en ajoutant de l'éther. Ils représentent environ 35 % du poids de poudre initial. Ils sont sternutatoires, leur solution mousse abondamment, et leur pouvoir hémolytique est élevé, comme l'a remarqué Guichard [7].

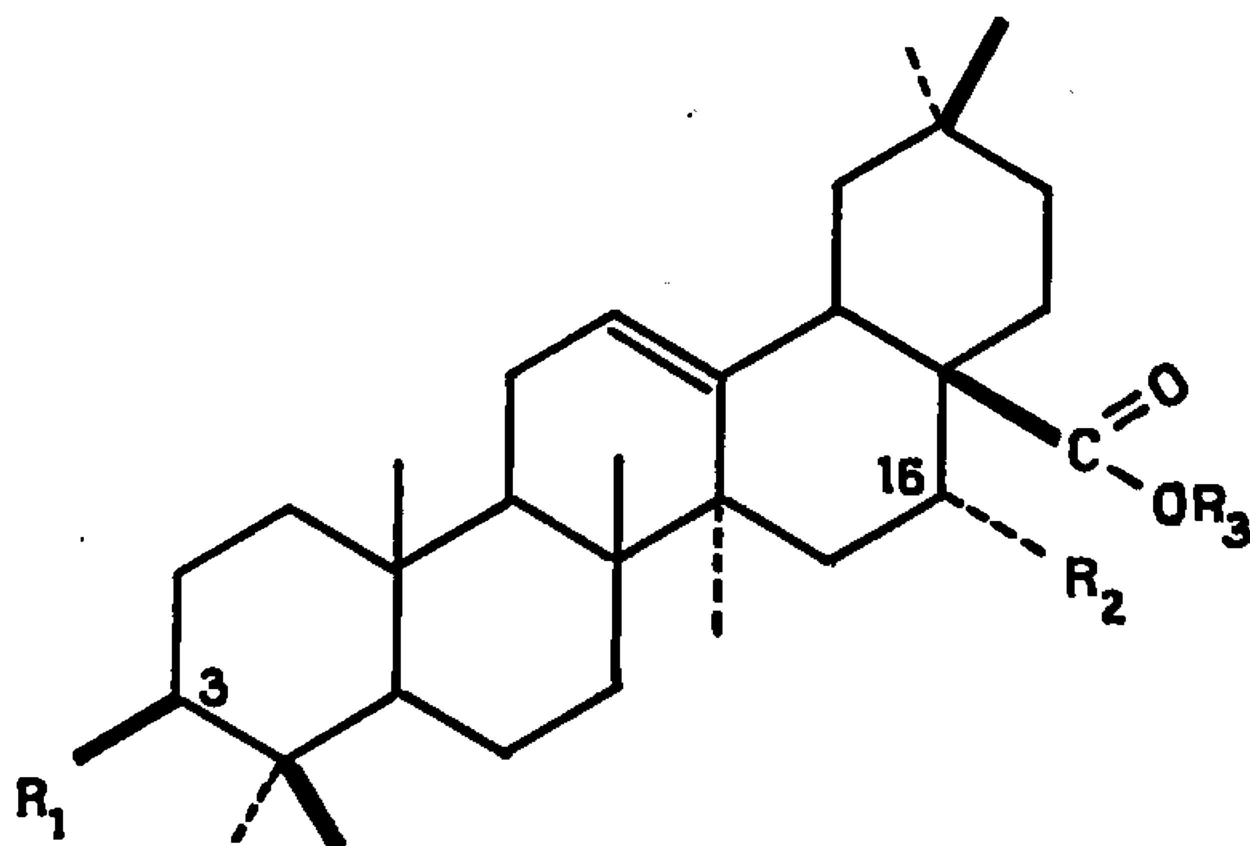
L'hydrolyse des bokétonosides bruts au moyen d'acide sulfurique à 5 % [1] pendant 10 h à 100°C permet d'obtenir un produit qui cristallise en belles aiguilles incolores fusibles à 286,5-287,5°C. Son spectre infrarouge contient une bande importante à 1690 cm^{-1} correspondant à un carboxyle et le spectre ultraviolet de la solution dans l'acide sulfurique concentré une bande à 325 mμ due à un ou plusieurs hydroxyles. Ce produit est cependant un mélange et donne naissance à deux taches quand on le chromatographie sur une couche mince de gel de silice G acide (*n*/10) dans le mélange chloroforme/méthanol (9 : 1). Il est acétylé et méthylé, puis chromatographié sur une colonne de gel de silice, l'éluant étant un mélange d'éther de pétrole et d'éther (1 : 1). On obtient ainsi deux substances pures 1 et 2, qui, sur couche mince de gel de silice G et dans le système éluant précédent, ont respectivement les R_f 0,58 et 0,48. L'acétylester 2 cristallise en aiguilles incolores dans l'éthanol, fond à F 198,5-200°C, se colore en jaune avec du tétranitrométhane et en rouge saumon avec le réactif de Liebermann-Burchard. Son poids moléculaire de 570 (M^+ 570 en spectrométrie de masse) et les données de l'analyse élémentaire conduisent à la formule moléculaire $C_{35}H_{54}O_6$:

	C.	H.	O.
Calculé %.............	73,64	9,54	16,84
Trouvé %.............	73,10	9,47	16,54

Le spectre de R. M. N. révèle l'existence de sept méthyles, de deux groupements acétoxy (singulets à $\delta = 2{,}03$ et $2{,}10.10^{-6}$ du signal du TMS) d'un groupement ester ($COOCH_3$, singulet à $\delta = 3{,}63.10^{-6}$) et d'un proton vinylique (triplet à $\delta = 5{,}40.10^{-6}$). On peut donc penser que ce diacétyl-ester de méthyle est le dérivé d'un triterpène pentacyclique, mono-insaturé, dihydroxylé et acide. Le spectre de masse le confirme et renseigne en même temps sur la position des fonctions, car on y trouve tous les fragments caractéristiques des triterpènes de la série du Δ^{12}-oléanène particulièrement bien étudiés [3] : M^+ 570, 510 = M — 60 (perte de CH_3COOH), 450 = M — 120 (perte de 2 CH_3COOH), 391 = M — (120 + 59) (perte de 2 CH_3COOH et $COOCH_3$), *m/e* 260 (fragment résultant d'une transposition équivalente à l'inverse de la réaction de Diels-Alder), *m/e* 201 = fragment précédent —$COOCH_3$.

L'ensemble de ces données permet de conclure que le produit est le dérivé, soit de l'acide échinocystique [2], soit de l'acide cochalique [6],

qui sont isomères. Son pouvoir rotatoire, $[\alpha]_D^{22}$ — 15°,21 ([2]), décide en faveur de l'acide échinocystique. La comparaison avec un produit authentique ([10]) confirme cette hypothèse. En outre, les propriétés de l'ester méthylique 3 préparé à partir de l'acétyl-ester 2 par saponification au moyen de potasse méthanolique à 2 % et celles du dioxo-3 (16) ester méthylique 4 obtenu à partir de l'ester méthylique 3 par oxydation chromique sont celles qu'indique la littérature : pour 3, F 211° [213-215° d'après ([2])], M^+ 486, *m/e* 278, 260; pour 4, F 164° [166-167° d'après ([18]) et rapporté ici] M^+ 482, *m/e* 276, 216, 203.



	R_1 (β).	R_2 (α).	R_3.
Acide oléanolique..........	OH	H	H
1....................	$OCOCH_3$	H	CH_3
Acide échinocystique.......	OH	OH	H
2....................	$OCOCH_3$	$OCOCH_3$	CH_3
3....................	OH	OH	CH_3

Quant à la sapogénine 1, la spectrométrie de masse permet d'attribuer à son acétyl-ester méthylique la structure du dérivé de l'acide oléanolique ([8]). M^+ 512, *m/e* 452 = M — 60, 393 = M — (60 + 59), 262, 203.

Les saponosides ont été chromatographiées sur une colonne de gel de silice au moyen du système chloroforme/méthanol/eau (50 : 50 : 10) ([15]). Deux substances ont pu être isolées. Sur une couche mince de gel de silice acidifié par l'acide sulfurique déci-normal, elles ont respectivement les R_f 0,16 et 0,27 dans le système chloroforme/méthanol/eau (65 : 35 : 10) ([8]). On les révèle à l'acide chlorosulfonique ([15]) ou bien au réactif de Komarowsky ([5]).

Une hydrolyse par l'acide sulfurique à 5 % permet de constater que les deux bokétonosides contiennent les mêmes monosacharides. Ceux-ci ont été identifiés, d'une part par chromatographie sur couche mince ([17]), d'autre part par chromatographie en phase gazeuse sur une colonne de 15 % de graisse de silicone DC ([20]) sur célite traitée à l'hexaméthyldisilazane, l'appareil, un « Chromagas » ([4]) étant muni d'un détecteur à ionisation de flamme et d'une programmation de température de 130 à 190°C (2°/mn).

On a pu ainsi constater que la chaîne glucidique des bokétonosides se compose de glucose, de xylose, de rhamnose et d'arabinose.

Notons, enfin, que les bokétonides du cholestérol ne se forment pas aussi facilement que les digitonides dans les conditions habituelles.

(*) Séance du 7 décembre 1966.

(1) D. H. R. Barton, A. Hameed et J. F. Mc Ghie, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 5176.
(2) J. Bergsteinson et C. R. Noller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 1403.
(3) H. Budzikiewicz, J. M. Wilson et C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 3688.
(4) C. N. R. S., appareil breveté.
(5) S. Dal Nogare et J. Mitchell, *Anal. Chem.*, 25, 1953, p. 1376.
(6) C. Djerassi, G. H. Thomas et H. Monsimer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 27, 1955, p. 3579.
(7) F. Guichard, *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 74, 1936, p. 168.
(8) T. Kawasaki et K. Miyhara, *Chem. Pharm. Bull.* (Japan), 11, 1963, p. 1546.
(9) W. Klyne, *Chimie des stéroïdes*, Gauthier-Villars, Paris, 1966.
(10) Don du Dr J. M. Lehn, Strasbourg.
(11) Lugwei-Djen et J. Needham, *Medical History*, 8, 1964, p. 101.
(12) E. D. Merrill, *Trans. Amer. Phil. Soc.*, 24, 1935, p. 190.
(13) A. Petelot, *Les plantes médicinales du Cambodge, du Laos et du Viêt-Nam*, Saïgon, 1, 1952, p. 241.
(14) A. M. Sokolskaya, A. A. Sabirova et I. S. Kolodina, *Aptechnoe Delo*, n° 5, 1960, p. 23.
(15) R. Tschesche, F. J. Kaemmerer et G. Wulff, 1966, Manuscrit obligeamment communiqué par le Professeur Tschesche.
(16) T. Tschesche et G. Wulff, *Chem. Ber.*, 94, 1961, p. 2019.
(17) D. Waldi, *J. Chromatog.*, 18, 1965, p. 417.
(18) W. R. White et C. R. Noller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 986.
(19) A. Windaus, *Z. Physiol. Chem.*, 42, 1909, p. 238.
(20) G. Wulff, *J. Chromatog.*, 18, 1965, p. 285.

(21) Le Professeur Pham-Ngoc Thach, de l'Institut de recherche sur la tuberculose (Hanoï), a mis à notre disposition de la poudre de gousses, ainsi que le premier échantillon brut de bokétogénines. M. Nguyen-Dang Tin (Saïgon) nous a adressé 15 kg de gousses.

(Centre National de la Recherche Scientifique,
Institut de Chimie des Substances naturelles,
Gif-sur-Yvette, Essonne.)



ERRATUMS

—

(*Comptes rendus* du 21 novembre 1966.)

Note présentée le 2 novembre 1966, de MM. *André Chrétien* et *Jean Chassaing*, Les fluorures doubles de gallium et d'un élément alcalin, du type GaM_3F_6 :

Page 1303, 8e ligne, *au lieu de* GaK_3F_6, $GaRb_3F_6$ et $GaCs_3F_6$ sont cubiques faces centrées, *lire* $GaK_3F_6\gamma$, $GaRb_3F_6\delta$ et $GaCs_3F_6\beta$ sont cubiques faces centrées; dernière ligne du texte, *au lieu de* $GaNaK_2F_6$ (8,09 Å), *lire* $GaNaK_2F_6$ (8,09 Å) (3).

ERRATUMS

—

(*Comptes rendus* du 28 novembre 1966.)

Note présentée le 21 novembre 1966, de MM. *John MacCordick* et *Raymond Rohmer*, Réactions du chlorure de nitrosyle avec les chlorures de niobium (V) et de tantale (V); réactions nouvelles avec les oxychlorures; étude des composés formés :

Page 1369, 15[e] et 16[e] lignes, *au lieu de* avec un oxychlorure quelconque, *lire* avec un oxychlorure sauf avec UO_2Cl_2 (7).

Page 1371, après (6), *ajouter* (7) C. C. Addison et N. Hodge, *J. chem. Soc.*, 1961, p. 2490.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de la pression d'oxygène sur le processus de réaction du nickel avec ce gaz aux températures élevées.* Note (*) de Mme **Laure Berry** et M. **Jean Païdassi**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'oxydation parabolique du nickel a été étudiée entre 800 et 1400°C, la pression d'oxygène p_{O_2} variant entre 760 et 10^{-2} torr. Dans l'intervalle 1000-1400°C, l'énergie d'activation du processus diminue de façon monotone de 57 000 à 34 000 cal/mole quand p_{O_2} décroît de 760 à 1 torr. De plus, la proportionnalité de la constante parabolique d'oxydation avec $p_{O_2}^{1/n}$ a été établie. Dans l'intervalle 900-1000°C au-dessous d'une certaine pression critique $n = 6$ ce qui semble montrer que c'est le mécanisme correspondant à l'équation symbolique $1/2\, O_2 \rightleftharpoons Ni_{\square}'' + 2 \oplus + NiO$ qui régit l'oxydation, tandis qu'à partir de 1100°C n diminue de 6 à 3 dans l'intervalle 760-10 torr à mesure que la température croît de 1100 à 1400°C, ce qu'il faut expliquer tout au moins partiellement par la sublimation de l'oxyde.

Dans des Notes précédentes [(1), (2)], nous avons précisé la cinétique d'oxydation du nickel dans l'oxygène et l'air aux températures comprises entre 800 et 1400°C et la morphologie des pellicules correspondantes. Dans la présente Note, nous nous proposons d'exposer les résultats d'ordre cinétique que nous avons obtenus au cours d'une étude en thermobalances sous vide sur l'oxydation de plaquettes de nickel « pur » (Ni = 99,975 %) soigneusement préparées (1), dans le même intervalle de température et sous des pressions d'oxygène comprises entre 760 et 1.10^{-2} torr.

Les diagrammes des figures 1 et 2 récapitulent à titre d'exemple les résultats cinétiques obtenus respectivement à 800 et 1000°C. Ils montrent que les courbes isobares, si l'on fait abstraction d'une période initiale retardée ont pour équation

$$(\Delta m)^2 = K_p t + K'_p, \qquad (1)$$

où Δm est l'augmentation de poids par centimètre carré de surface de l'échantillon, t est le temps et K_p et K'_p deux constantes positives.

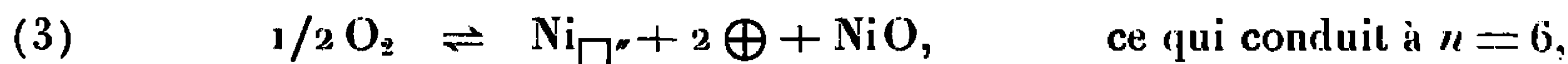
La variation de la constante parabolique K_p avec la température dans les diverses atmosphères a été par ailleurs récapitulée sur la figure 3. Les résultats sont assez complexes. Chacune des courbes d'Arrhénius présente une brisure vers 950°C, sauf pour $p_{O_2} \leq 1.10^{-1}$ torr. Au-dessus de cette température, l'énergie d'activation du processus diminue de façon monotone de 57 000 à 34 000 cal/mole quand la pression d'oxygène décroît de 760 à 1 torr. Par contre, dans l'intervalle 800-950°C, l'énergie d'activation reste constante et égale à 24 000 cal/mole pour $p_{O_2} \geq 10$ torr.

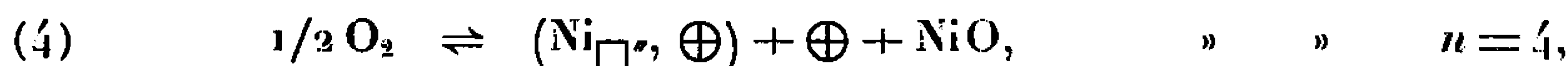
Considérons maintenant la variation de K_p en fonction de la pression dans des conditions isothermes. Celle-ci est en général analysée dans le

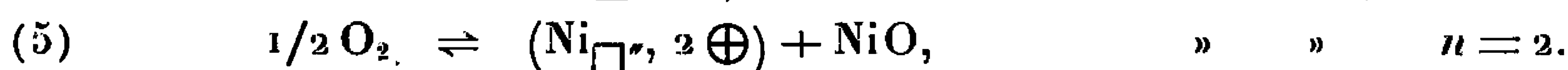
cas d'un oxyde à défaut de métal et à conduction surtout électronique comme l'est le protoxyde de nickel [(3), (4)] à l'aide de l'équation (5) :

$$\text{(2)} \qquad K_p = \alpha \left[p_{O_2}^{\frac{1}{n}} - p_{O_2}^{\frac{1}{n}}(\text{équ.}) \right],$$

formule dans laquelle p_{O_2} et p_{O_2} (équ.) représentent les pressions partielles d'oxygène en atmosphères, respectivement à l'interface gaz-oxyde et oxyde-métal; α est une constante et $1/n$ une autre constante qui résulte du mécanisme de création de la lacune de nickel et du trou d'électron et se calcule par application de la loi d'action de masse aux trois réactions envisageables suivantes :


(3) $1/2\,O_2 \rightleftharpoons Ni_{\square''} + 2\oplus + NiO,$ ce qui conduit à $n = 6$,


(4) $1/2\,O_2 \rightleftharpoons (Ni_{\square''}, \oplus) + \oplus + NiO,$ » » $n = 4$,


(5) $1/2\,O_2 \rightleftharpoons (Ni_{\square''}, 2\oplus) + NiO,$ » » $n = 2$.

A noter que les énergies des deux associations, lacune de nickel-trou (ou trous) d'électrons étant positives et ayant des valeurs nettement

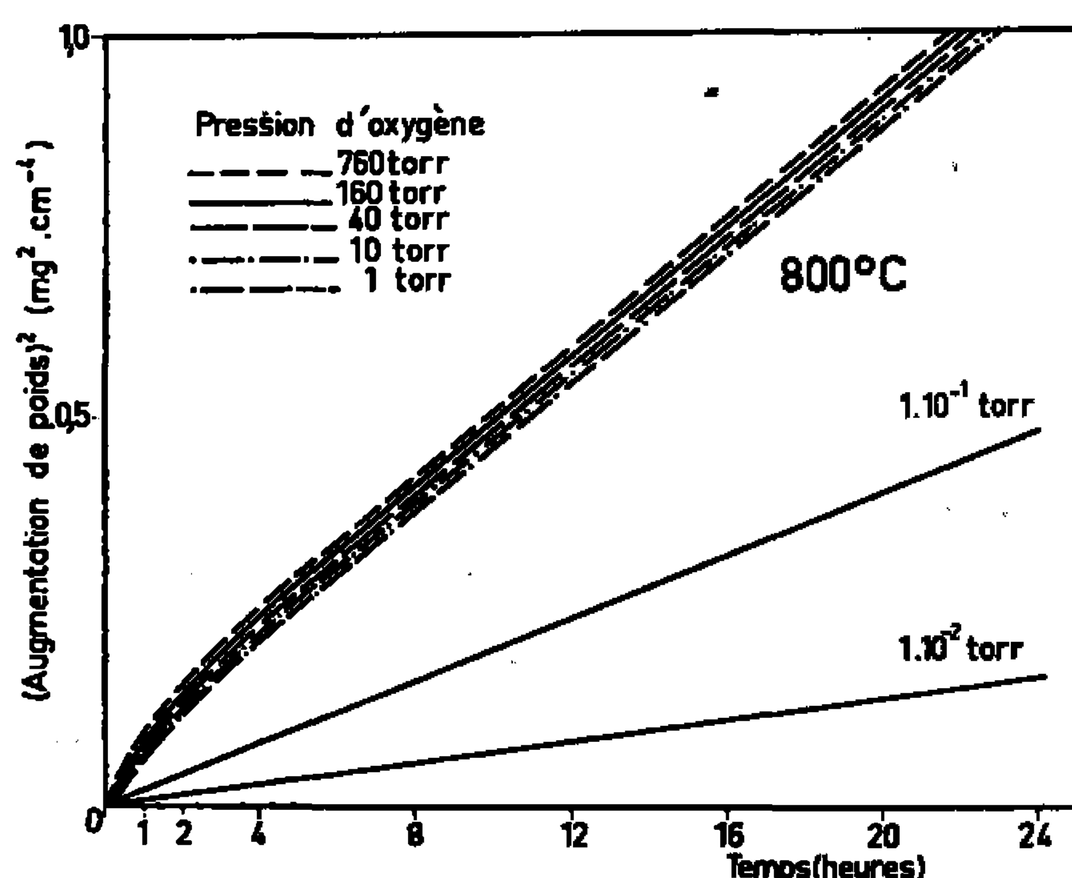


Fig. 1.

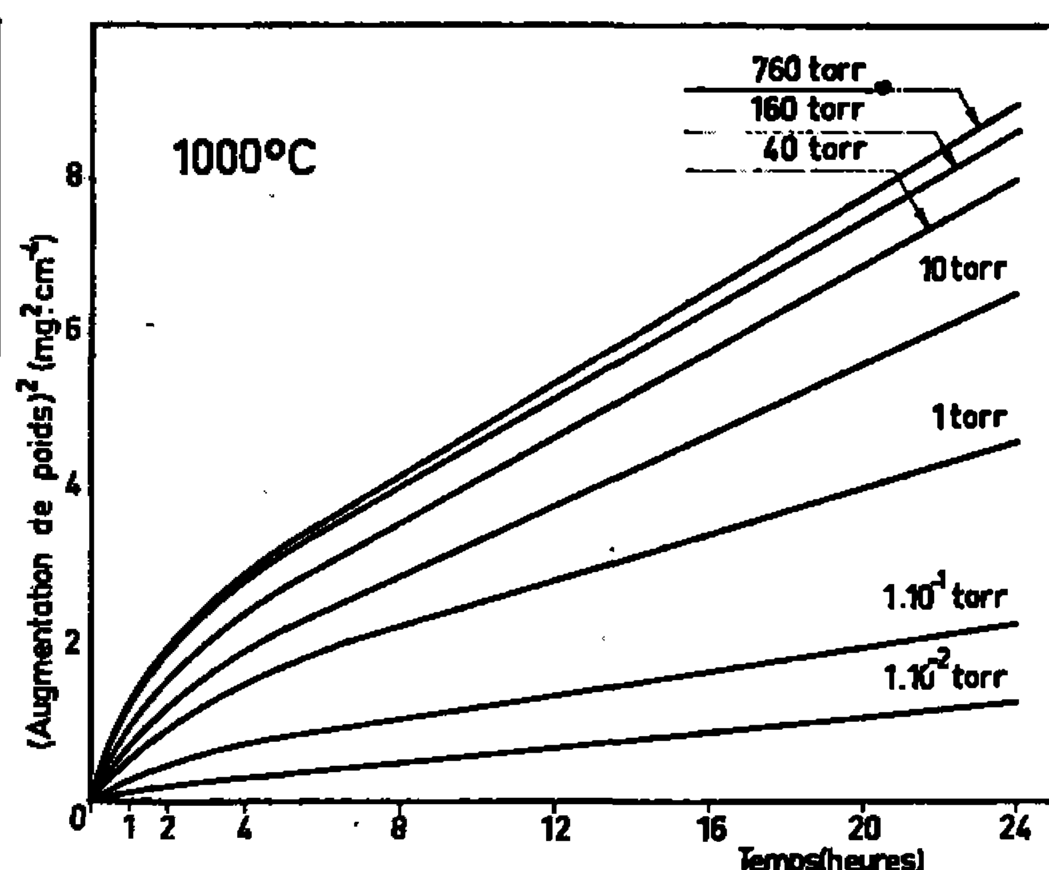


Fig. 2.

différentes, l'ionisation de la lacune doit normalement augmenter avec la température; de plus, dans un intervalle de température limité on doit s'attendre à ce qu'un seul état de la lacune prédomine. Remarquons encore que dans le domaine de températures exploré dans cette recherche, les pressions d'oxygène à l'interface NiO/Ni sont négligeables devant celles mises en œuvre. Il en résulte que (2) peut s'écrire avec une bonne approximation :

$$\text{(6)} \qquad \log K_p = \frac{1}{n} \log p_{O_2} + \text{Cte}.$$

La figure 4 récapitule justement en coordonnées bilogarithmiques, la variation de K_p en fonction de p_{O_2} dans des conditions isothermes. On y constate que :

1° A 800, 900 et 1000°C, à condition que la pression d'oxygène soit supérieure respectivement à 1, 10 et 160 torr, la vitesse d'oxydation est indépendante de celle-ci;

2° au-dessous de ces pressions limites $n = 6$, tout au moins dans l'intervalle 900-1000°C;

3° quand la température augmente à partir de 1100°C, n diminue de 6 à 3 dans l'intervalle 760-10 torr, l'influence de la pression devenant plus forte à mesure que celle-ci s'abaisse.

Nous pensons que le premier résultat peut être expliqué sur la base de l'équation de l'isotherme d'adsorption de Langmuir, comme l'ont proposé

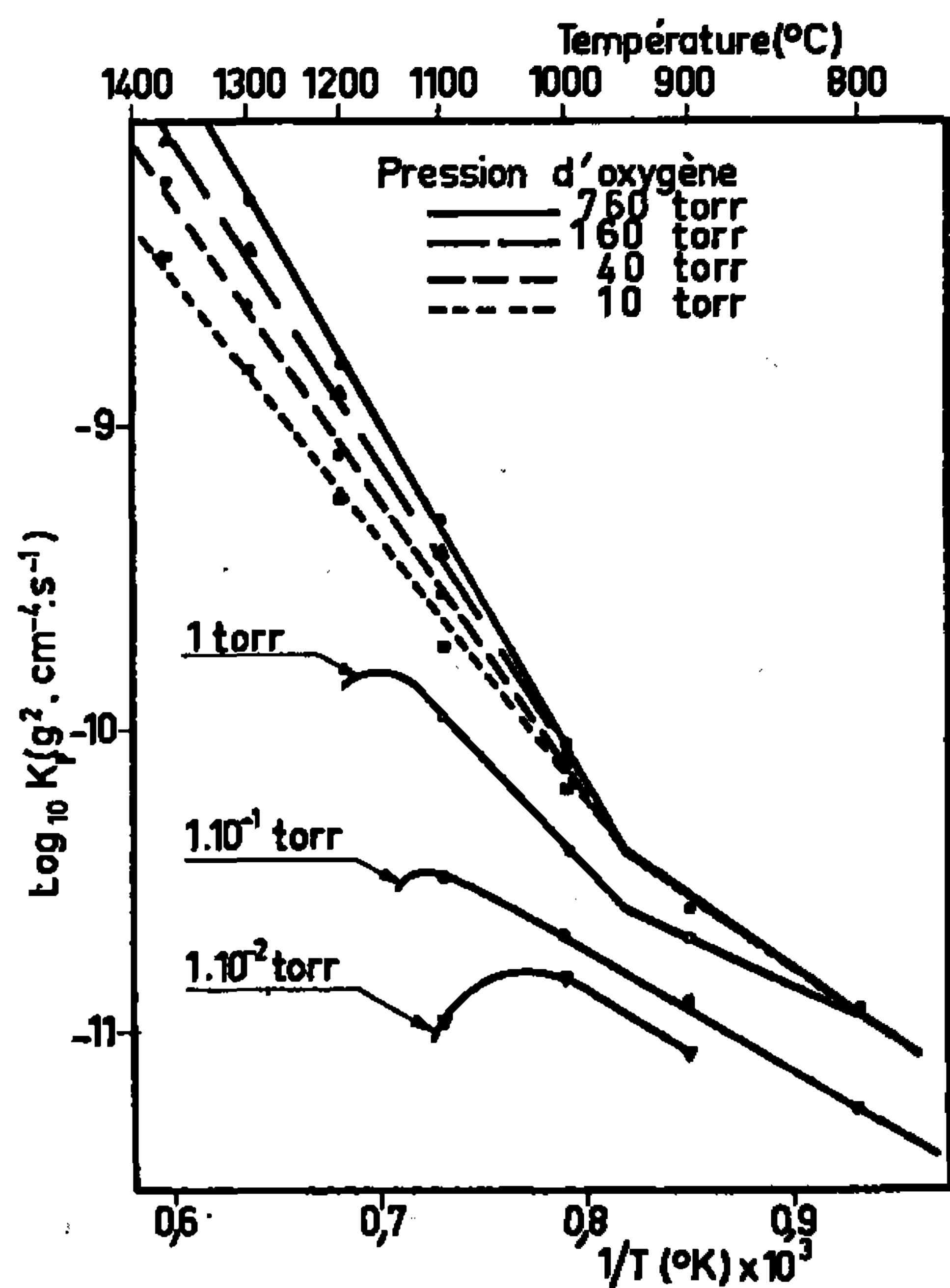


Fig. 3.

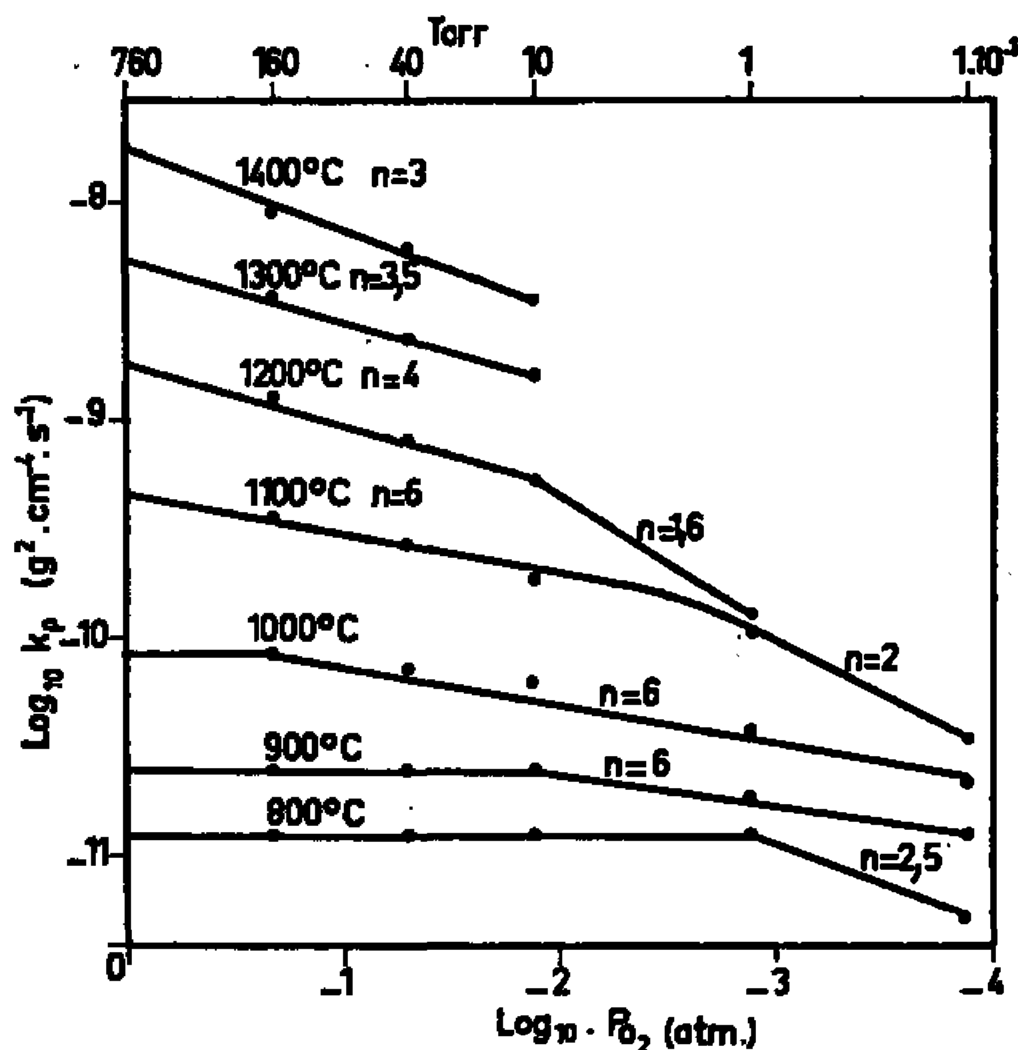


Fig. 4.

Bauer et coll. dans une recherche récente ([6]), effectuée toutefois dans des conditions de pression et de température différentes des nôtres.

Le second résultat semble démontrer que c'est le mécanisme correspondant à l'équation (3) qui régit le processus d'oxydation, tout au moins dans l'intervalle 900-1000°C, alors que récemment Fueki et Wagner Jr ([7]) y ont trouvé $n = 8$, ce qui ne correspond à aucune des équations (3), (4) et (5) envisagées.

Quant au troisième résultat ci-dessus, nous pensons qu'il faut l'expliquer, tout au moins partiellement, par la sublimation de l'oxyde qu'on peut déceler par voie micrographique dès 1000°C pour $p_{O_2} \leq 10^{-2}$ torr et qui, comme nous l'a montré une étude morphologique détaillée de la surface des pellicules, s'intensifie rapidement à mesure que la température croît à partir de 1100°C et que la pression s'abaisse au-dessous d'une certaine valeur critique p_{O_2} (qui elle-même est d'autant plus élevée que la tempé-

rature est plus haute, atteignant environ 100 torr à 1400°C). Cette dernière interprétation est étayée également par les résultats d'essais cinétiques de sublimation du protoxyde de nickel sous pression réduite d'oxygène, que nous avons réalisés parallèlement à cette étude dans l'intervalle 1200-1400°C. Si elle est correcte, il y aurait des raisons de penser qu'à condition de pouvoir faire abstraction de cette sublimation, n serait égal à 6 dans l'intervalle 1200-1400°C, tout comme entre 900 et 1000°C, ce à quoi on devrait logiquement s'attendre comme nous l'avons déjà remarqué.

Enfin, sur la base de ces résultats et de cette discussion, il semble justifié d'admettre que les énergies d'activation correspondant à l'intervalle 1000-1400°C et qui varient avec la pression d'oxygène (*fig.* 3) ne sont que des énergies d'activation apparentes, du fait surtout de la sublimation perturbatrice de l'oxyde.

(*) Séance du 19 décembre 1966.

(1) L BERRY et J. PAÏDASSI, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2253.
(2) L. BERRY et J. PAÏDASSI, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 565 et 2810; 262, série C, 1966, p. 1353.
(3) M. VERWEY, M. HAAIJMAN, H. ROMEIJN et VAN OOSTERHOUT, *Philips Research Reports*, 5, 1950, p. 173.
(4) S. P. MITOFF, *J. Chem. Physics*, 35, 1961, p. 882.
(5) C. WAGNER, *Z. Physik. Chem.*, B, 52, 1936, p. 447.
(6) J. P. BAUR, R. W. BARTLETT, J. N. ONG Jr, et W. M. FASSELL Jr, *J. Electrochem. Soc.*, 110, 1963, p. 185.
(7) K. FUEKI et J. B. WAGNER Jr, *J. Electrochem. Soc.*, 112, 1965, p. 384.

(*Centre d'Études nucléaires de Saclay, Département de Métallurgie, Service de Chimie des Solides, Section d'Étude de la Corrosion par Gaz et Métaux liquides,*
B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par spectroscopie infrarouge des mélanges gazeux d'acide chlorhydrique et de quelques composés carbonylés.* Note (*) de Mme Inga Rossi, MM. Armand Lévy et Claude Haeusler, présentée par M. Georges Champetier.

Par analyse spectroscopique infrarouge, on montre que la réactivité du groupe carbonyle diminue lorsqu'on passe de H_2CO à $(CH_3)_2CO$. En effet, H_2CO et CH_3CHO subissent l'addition polaire de HCl, tandis que l'acétone, moins réactif, forme un complexe par pont hydrogène avec l'acide chlorhydrique.

Cette étude a été effectuée à l'aide de spectromètres du type commercial, à faible résolution; en outre, nous avons tenté d'examiner la structure fine éventuelle des bandes nouvelles à l'aide de spectromètres à plus haute résolution, l'un du type Pfund, l'autre du type Czerny [1].

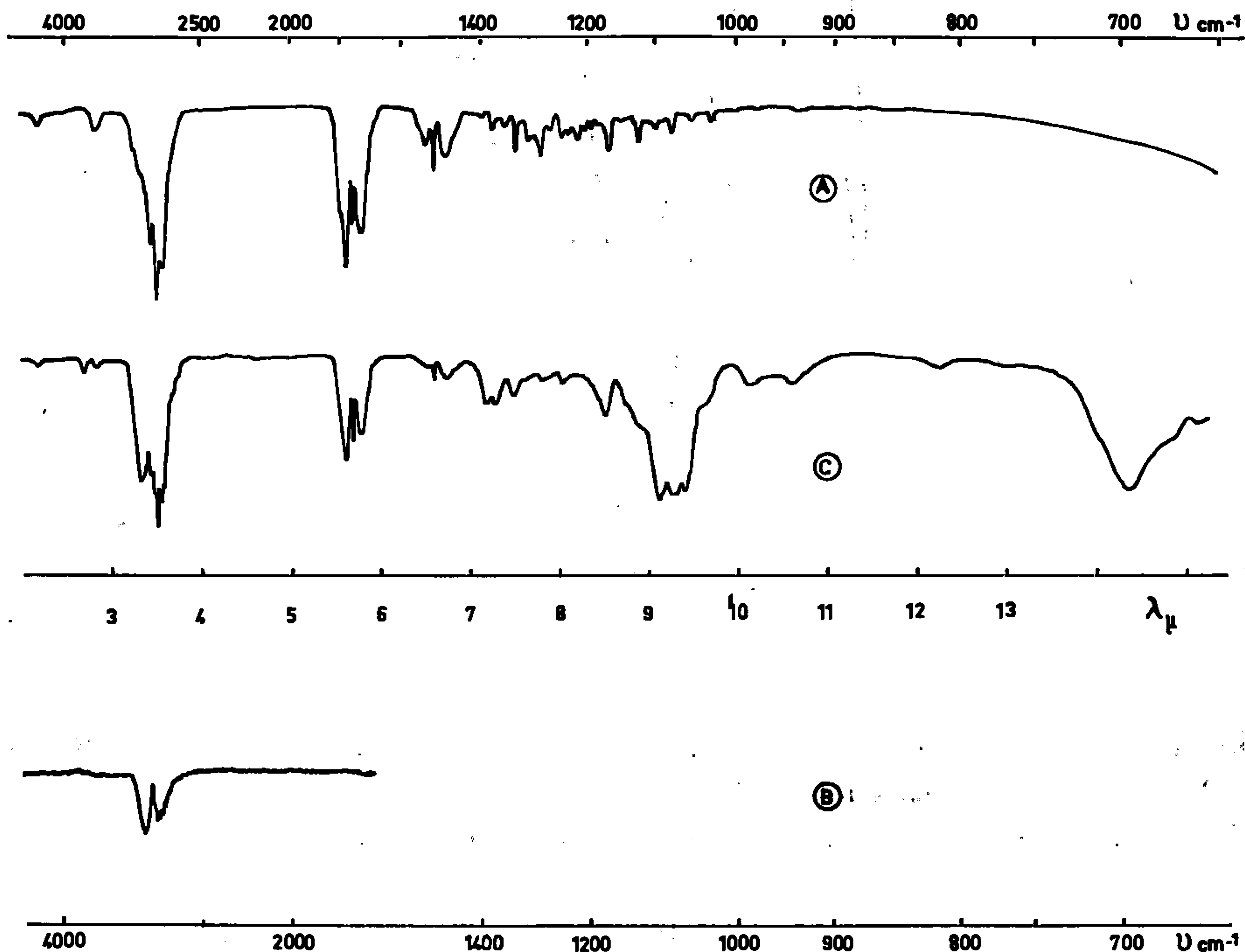
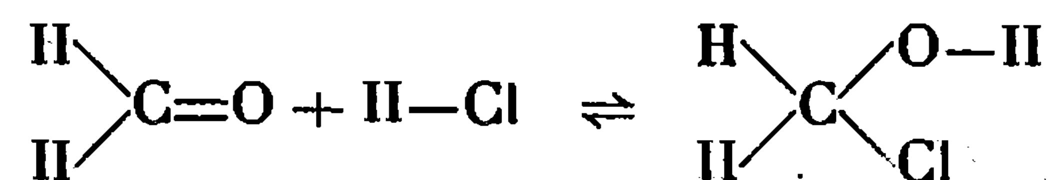


Fig. 1.

1. Couple HCl-H_2CO. — La figure 1 représente le spectre d'absorption dans le domaine spectral allant de 2 à 15 μ de H_2CO seul (A), celui de HCl seul (B), puis celui du mélange ayant subi un chauffage à l'étuve à 70°C pendant 24 h (C). Nous notons une bande fine et faible à 3 650 cm^{-1}, une bande forte et complexe vers 1080 cm^{-1}, puis une bande intense et large

vers 700 cm^{-1}. Ces bandes peuvent être attribuées aux vibrateurs : —O—H, >C—O— et >C—Cl respectivement [2]. Dans la cuve d'absorption l'équilibre suivant semble s'établir :



Cette interprétation est confirmée par le fait que lorsque le mélange gazeux subit un chauffage prolongé à l'étuve à 100°C (quelques jours),

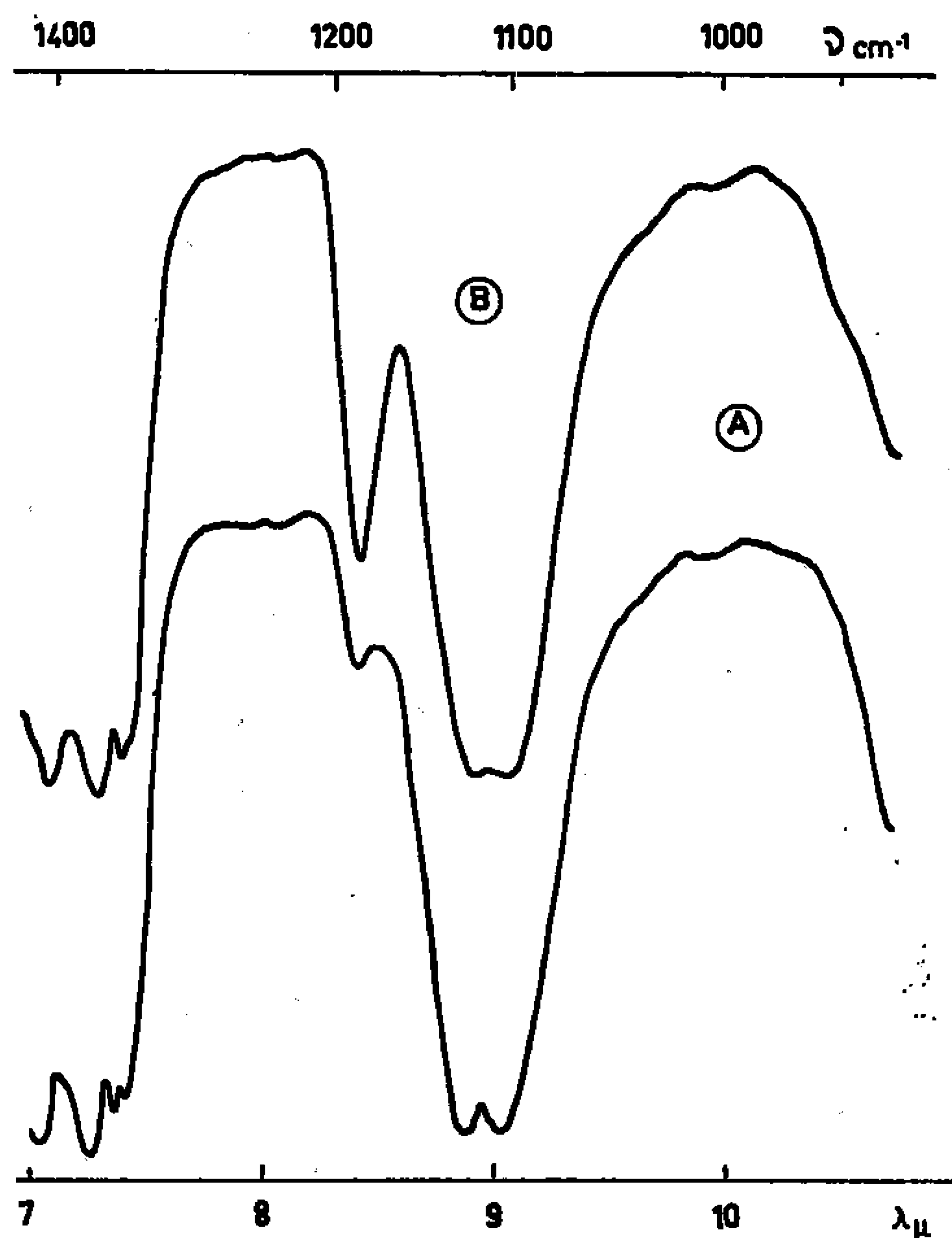
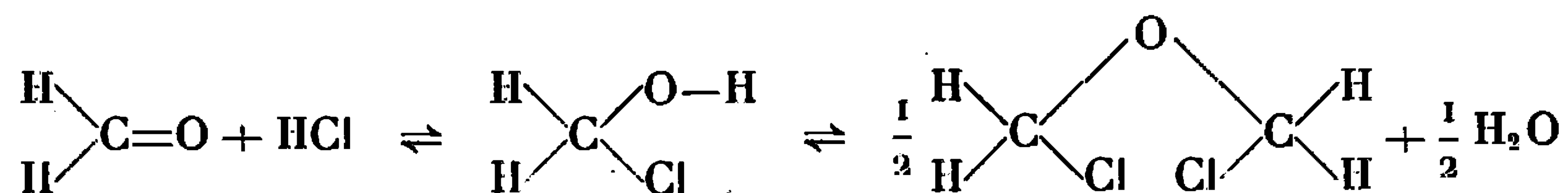


Fig. 2.

le spectre infrarouge présente des bandes d'absorption caractéristiques de l'éther chlorométhylique [3].

Le mélange subirait ainsi à 100°C les réactions suivantes :



2. Couple HCl—CH_3CHO. — La figure 2 représente le spectre de CH_3CHO seul (A) entre 7 et 11 μ et celui du mélange (B). Nous ne constatons aucune absorption dans la région allant de 2 900 cm^{-1} à 2 500 cm^{-1} (région des vibrateurs HCl liés par pont hydrogène à une base de Lewis). Le mélange présente par contre une bande fine et intense à 1 190 cm^{-1}.

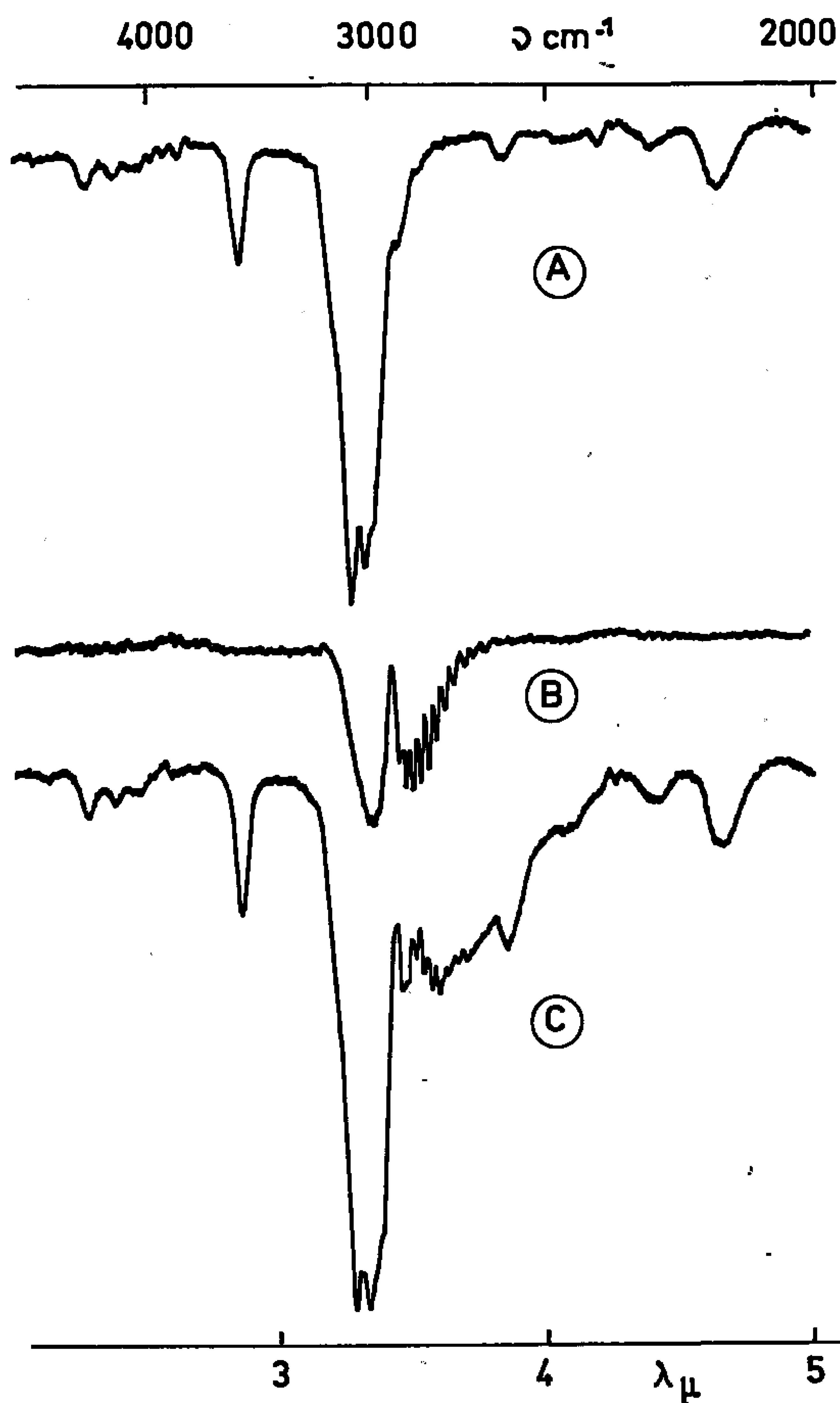
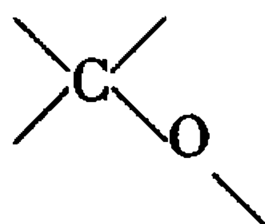
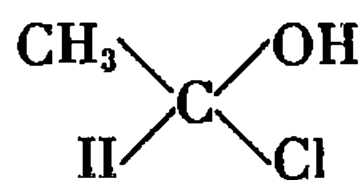


Fig. 3.

Cette bande peut être attribuée à une vibration de valence du groupe carbonyle

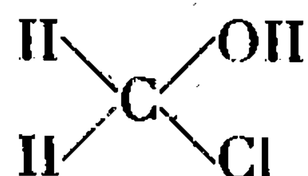


dans le cas de formation de la molécule :



On doit alors pouvoir mettre en évidence une bande d'absorption dans la région des vibrateurs >C—Cl : de 800 à 600 cm^{-1}. Cette bande devrait se trouver déplacée du côté des basses fréquences par rapport à la

bande $>$C—Cl dans la molécule :

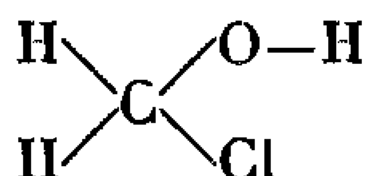


La présence d'un groupe $-CH_3$ augmente en effet la polarité de la liaison $>$C—Cl ([4]). Effectivement si l'on enregistre le spectre du mélange HCl-CH_3CHO dans le domaine spectral compris entre 700 et 525 cm^{-1}, on observe une faible bande, large, centrée à 660 cm^{-1}.

3. COUPLE HCl-$(CH_3)_2CO$. — La figure 3 représente le spectre de l'acétone seul (A), de HCl seul (B) et celui du mélange aux environs de 3,5 μ (C). Une seule nouvelle bande apparaît ayant son maximum à 2 670 cm^{-1}, qui révèle la présence d'un complexe par pont hydrogène. Nous n'avons pas observé de structure fine de cette bande caractéristique.

On vérifie donc que la réactivité du groupe carbonyle diminue lorsqu'on passe de l'aldéhyde formique à l'acétone, comme on pouvait s'y attendre, selon la valeur des constantes de force ([5]).

L'acétone, moins réactif, forme avec HCl un complexe par pont hydrogène; l'aldéhyde formique au contraire subit une addition polaire de HCl. L'existence en équilibre du composé



paraît ainsi clairement démontrée. Ceci est d'un intérêt particulier, puisqu'il a jusqu'ici été considéré comme une espèce intermédiaire réagissante probable dans deux réactions chimiques bien connues : celle de Prins et celle de la chlorométhylation du benzène.

(*) Séance du 19 décembre 1966.

([1]) C. HAEUSLER, Y. CORNET et P. BARCHEWITZ, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 809.
([2]) L. J. BELLAMY, *The Infrared spectra of complex molecules*, John Wiley and Sons, Inc., New York.
([3]) Collection Sadtler : Spectre n° 5196.
([4]) W. HÜTTNER et W. ZEIL, *Spectrochim. Acta*, 22, 1966, p. 1007.
([5]) P. COSSEE et J. H. SCHACHTSCHNEIDER, *J. Chem. Phys.*, 44, 1966, p. 97.

(*Laboratoire d'Infrarouge, Chimie Physique,*
Faculté des Sciences de Paris,
Bâtiment 350, *Orsay, Essonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mise en évidence des possibilités de la cristallisation de zone.* Note (*) de MM. **Robert Perrin** et **Roger Lamartine**, présentée par M. Georges Champetier.

La cristallisation de zone ne diffère pas en principe de la fusion de zone. Elle peut permettre cependant une purification plus rapide et plus facile des substances liquides à la température ordinaire. C'est ce que confirment les résultats obtenus avec un appareil simple, spécialement conçu pour mettre en œuvre cette technique.

Lorsqu'on désire appliquer la méthode de la zone fondue à une substance liquide à la température ordinaire il est nécessaire de la congeler entièrement et d'en fondre une zone. Il peut être plus facile, techniquement, de laisser la substance liquide et d'en congeler une partie, réalisant ainsi une cristallisation de zone. Le déplacement de la zone cristallisée se substitue au déplacement de la zone fondue.

Pour apprécier le degré de purification obtenu par chacune des deux méthodes, considérons (1) les équations donnant la concentration C en impuretés en un point d'un barreau de section uniforme après un passage de la zone fondue ou de la zone cristallisée. Pour la méthode de la zone fondue on a

$$\frac{C}{C_0} = 1 + (k - 1)\, e^{-kz}. \tag{1}$$

L'équation relative à la cristallisation de zone est la même que celle correspondant à une cristallisation normale. On a

$$\frac{C}{C_0} = k(1 - g)^{k-1}. \tag{2}$$

Dans ces équations C_0 est la concentration initiale, k le coefficient de distribution, z le nombre de longueurs de zone cristallisée et g le rapport de la longueur de la partie cristallisée et refondue, x, à la longueur totale du barreau, X. Comme en cristallisation de zone la partie purifiée est à l'état liquide on ne peut parler que de concentration moyenne, $\overline{C}$, en impuretés. $\overline{C}$ peut être calculée. C_1 étant la concentration en impuretés relative à la partie liquide non purifiée et l la longueur de la zone fondue, on peut écrire

fusion de zone :

$$\overline{C}x + C_1 l + C_0 (X - x - 1) = C_0 X \qquad \text{et} \qquad C = kC_1;$$

cristallisation de zone :

$$\overline{C}x + C_1 (X - x) = C_0 X \qquad \text{et} \qquad C = kC_1.$$

En exprimant C à partir des équations (1) et (2), on a

fusion de zone après un passage :

$$z\frac{\overline{C}}{C_0} = z + \frac{1-k}{k}(e^{-kz} - 1)\,; \tag{3}$$

cristallisation de zone après un passage :

$$g\frac{\overline{C}}{C_0} = 1-(1-g)^k. \tag{4}$$

En prenant $k = 0,1$, $g = 0,5$, $x = X/2$ et $z = 5$, le nombre total de longueurs de zone étant 10, on trouve pour la fusion de zone : $C/C_0 = 0,45$ et $\overline{C}/C_0 = 0,32$ et pour la cristallisation de zone : $C/C_0 = 0,19$ et $\overline{C}/C_0 = 0,13$.

Ainsi la cristallisation de zone présente l'avantage sur la méthode de la zone fondue de produire pendant le même temps et en quantité égale une substance de plus grande pureté.

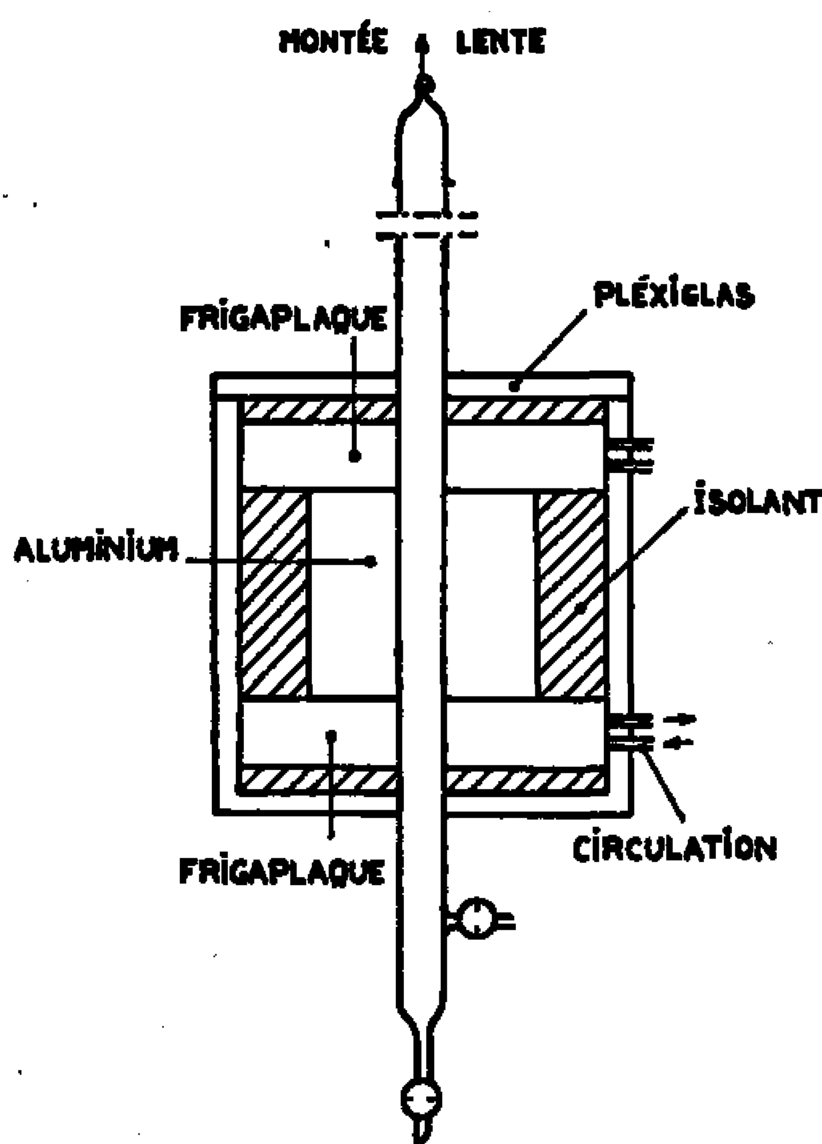


Fig. 1.

L'appareil de cristallisation de zone mis au point est représenté sur la figure 1. Il comporte essentiellement un ensemble réfrigérant percé d'un trou et constitué par un cylindre d'aluminium serré entre deux « frigaplaques » fournissant des frigories par effet Peltier. Le tube, déplacé lentement, comporte à sa partie inférieure deux robinets qui permettent de prélever la partie de la substance dans laquelle se sont concentrées les impuretés. Ainsi plusieurs passages peuvent être effectués.

Le bon fonctionnement de cet appareil a été mis en évidence par la décoloration complète, au bout d'un seul passage, d'une solution verte à 0,005 % de diphénylthiocarbazone dans le benzène sur les 4/5 de la longueur du tube ainsi que celle d'une solution à 0,003 % de bleu de bromophénol dans l'eau.

L'étude d'une solution à 2 % d'acide acétique dans le benzène, substance test [2], conduit aux résultats rassemblés sur la figure 2. La courbe du haut obtenue par G. Bertholon [3] correspond à un passage en zone fondue. Les courbes du bas correspondent à des expériences de cristallisation de

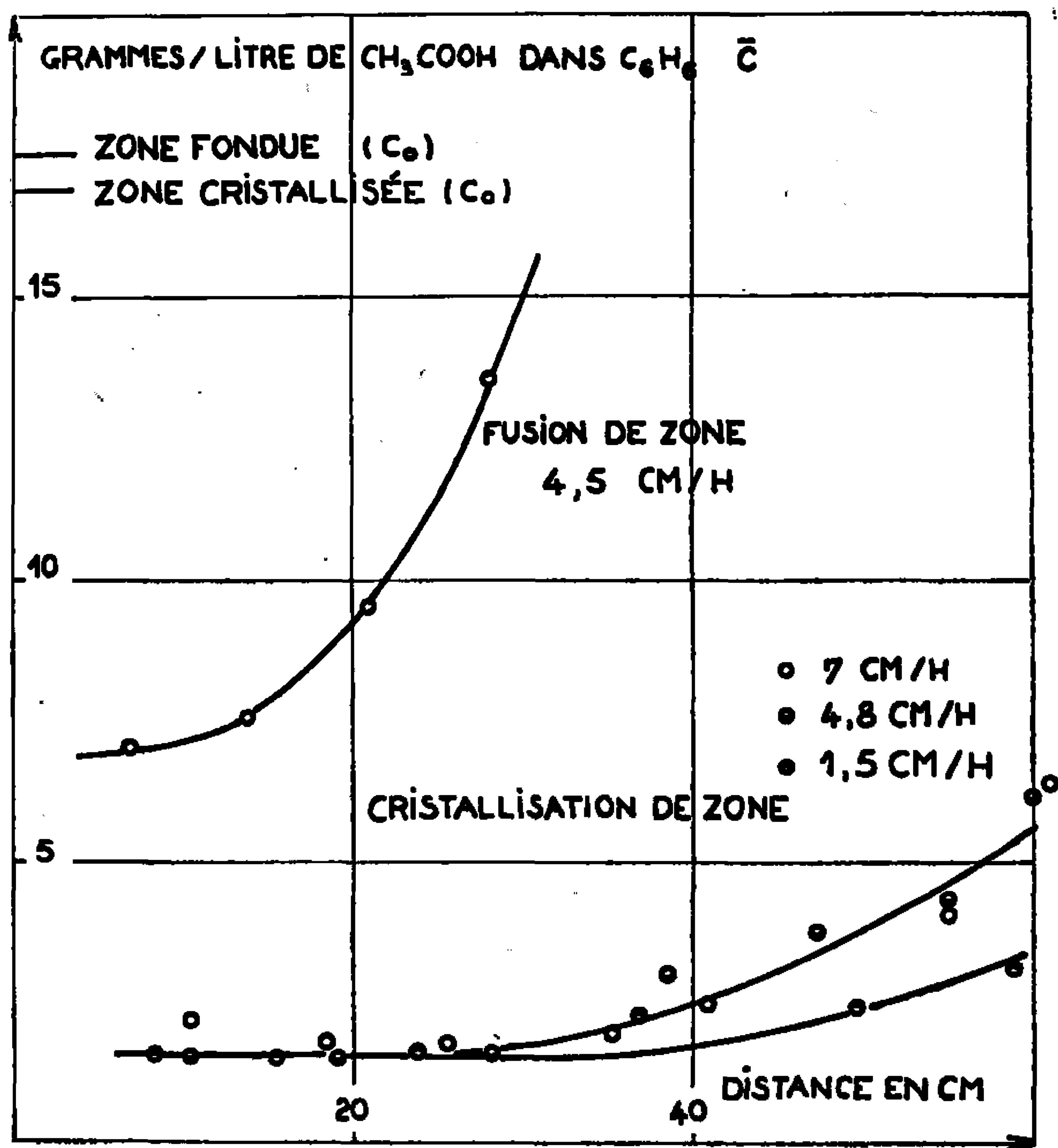


Fig. 2.

zone effectuées à différentes vitesses. Ces résultats confirment bien les prévisions théoriques. La comparaison des coefficients de distribution rassemblés dans le tableau I appelle les remarques suivantes :

Tableau I.

V = 7 cm/h.		V = 4,8 cm/h.		V = 1,5 cm/h.	
g.	*k.*	*g.*	*k.*	*g.*	*k.*
0,12	0,12	0,13	0,08	0,10	0,08
0,22	0,09	0,23	0,08	0,19	0,08
0,30	0,09	0,34	0,08	0,29	0,08
0,42	0,09	0,47	0,13	0,46	0,10
0,48	0,11	0,57	0,16	0,61	0,09
0,65	0,16	0,66	0,17	0,73	0,11
0,73	0,34	0,72	0,24	—	—
—	—	0,82	0,88	—	—

Quelle que soit la vitesse, lorsqu'on ne dépasse pas la moitié du tube, *k* est constant et voisin de 0,1. Par la suite *k* augmente rapidement du fait de l'augmentation de la concentration en impuretés dans la phase liquide. A faible vitesse cependant *k* reste constant pour les 3/4 de la longueur du tube.

On remarque que le coefficient de distribution est voisin de 0,3 dans l'expérience de fusion de zone alors qu'il est égal à 0,1 pour les expériences de cristallisation de zone. Ce fait est probablement dû à la trop forte concentration en acide acétique de la zone fondue qui représente un faible volume pour la dissolution des impuretés. L'appareil de cristallisation de zone réalisé semble donc permettre d'atteindre le coefficient de distribution limite, coefficient auquel ne conduisent pas toujours les expériences plus difficiles à réaliser de fusion de zone à basse température.

(*) Séance du 19 décembre 1966.

(1) E. F. G. Herington, *Zone Melting of Organic Compounds*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1963, p. 14 et 15.

(2) H. Schildknecht, *Zone Melting*, Verlag Chemie Academic Press, Weinheim/Bergstr., New York and London, 1966, p. 136.

(3) R. Perrin et G. Bertholon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 8, 1964, p. 1726.

(*Laboratoire de Chimie générale II, Faculté des Sciences, 43, boulevard du Onze-Novembre* 1918, *Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Préparation et caractérisation des phénates de rubidium et césium.* Note (*) de Mlle **Marie-Françoise Berny**, présentée par M. Georges Champetier.

Les phénates de rubidium et césium sont préparés à l'état pur. Ils sont caractérisés par dosages acidimétrique et ultraviolet. On donne leur point de fusion, leurs spectres d'absorption infrarouge et ultraviolet, et leur spectre de diffraction X.

Les phénates de lithium, sodium et potassium sont assez souvent utilisés en synthèse, et il peut être intéressant de comparer le comportement des phénates de rubidium et césium à celui des autres phénates alcalins. C'est dans ce but que nous avons préparé et caractérisé de tels composés.

Pour les préparer, nous avons fait agir une solution alcoolique d'hydroxyde de rubidium ou de césium sur une solution alcoolique de phénol de concentration équivalente. Les hydroxydes étaient des produits commerciaux que nous avons préalablement titrés.

L'élimination de l'eau et de l'alcool est réalisée par distillation sous vide; pour cela, le mélange réactionnel est maintenu dans un bain thermo-régularisé, dont on augmente progressivement la température au cours du séchage sans jamais amener le produit de la réaction à l'état fondu. C'est ainsi que la température est d'abord fixée à 80°C pendant plusieurs heures, puis à 100 et enfin à 130°C. Entre chaque opération de séchage, le produit est refroidi et pulvérisé à l'intérieur d'une boîte à gants.

Les composés ainsi obtenus ont l'aspect d'une fine poudre blanche, très hygroscopique, et oxydable à l'air. Le dosage acidimétrique du rubidium et du césium donne respectivement 47,96 $\pm$ 0,25 pour 47,89, et 59,08$\pm$0,30 pour 58,83. Par ailleurs, un dosage par spectrophotométrie ultraviolette (1) nous a permis de déterminer la proportion de C_6H_5O dans le composé.

Nous avons montré en effet que, pour la longueur d'onde de 270 mμ, l'absorption d'une solution de phénate était proportionnelle, à 2 % près, à la quantité de C_6H_5O présente. Nous trouvons ici : % en C_6H_5O : 50,60 $\pm$ 1 pour 52,11 dans le cas du phénate de rubidium, et 41,30 $\pm$ 1 pour 41,17 dans le cas du phénate de césium. Ces résultats permettent d'assurer que l'on a bien obtenu les composés C_6H_5O Rb et C_6H_5O Cs, et non des associations du type C_6H_5O M, MOH, x H_2O (M étant un métal alcalin), pour lesquels on pourrait avoir un pourcentage théorique en métal comparable à celui des phénates, mais un pourcentage en C_6H_5O absolument différent.

Les points de fusion des composés ont été déterminés à partir de plusieurs grammes de ces substances. Nous trouvons pour le phénate de rubidium 304 ± 2°C et pour celui de césium 154 ± 2°C. Si l'on compare ces valeurs à celles des autres phénates alcalins, déjà données dans une précédente publication ([2]), on observe une diminution continue de la valeur du point de fusion lorsqu'on va du phénate de lithium (F 476°C) au phénate de césium (F 154°C). Seul le phénate de rubidium fait exception et fond à une température légèrement supérieure à celle du phénate de potassium.

Les spectres d'absorption infrarouge de ces composés dispersés dans du bromure de potassium, ont été effectués avec un spectrophotomètre « Perkin-Elmer », modèle 337. Entre 1300 et 400 cm^{-1}, ces spectres présentent toutes les bandes d'absorption caractéristiques des phénates alcalins ([2]); ainsi apparaissent les bandes suivantes : 450-455 cm^{-1}, 520-530, 700-705, 770 et 1300-1310 cm^{-1}. Par ailleurs, une forte bande d'absorption au voisinage de 3 300 cm^{-1} permet de penser que ces composés sont associés à l'état solide, tout comme le phénol ordinaire. Les spectres d'absorption ultraviolette, effectués à partir de solutions aqueuses de concentration voisine de $2,8.10^{-4}$ mole/l présentent deux maximums d'absorption à 270 et 275 mμ qui correspondent à la présence de phénol dans la solution, un maximum à 235 mμ et un épaulement au voisinage de 287 mμ dont les intensités respectives varient au cours du temps. Ces bandes correspondent en effet aux ions $C_6H_5O^-$ ([3]) qui disparaissent au fur et à mesure de la dissolution de l'anhydride carbonique de l'air. Si l'on opère avec des solutions 10 fois plus concentrées ou bien en l'absence totale d'anhydride carbonique, seules sont présentes les bandes d'absorption de l'ion phénate à 235 et 287 mμ. Dans ces conditions, les phénates de rubidium et césium sont totalement dissociés.

Enfin, nous avons obtenu les spectres de diffraction X des phénates de rubidium et césium en plaçant les échantillons de ces composés dans des tubes de Lindemann. Nous avons employé une chambre de Debye-Scherrer de 57,3 mm de diamètre, et le rayonnement K_α du cuivre. Nous donnons dans le tableau suivant les distances réticulaires obtenues :

Distances réticulaires (en angströms).

(TF, très forte; F, forte; M, moyenne; f, faible)

C_6H_5ORb				C_6H_5OCs			
TF	11,7	f	3,39	F	11,4	f	3,16
f	8,0	F	3,10	TF	9,6	f	2,94
M	6,4	F	2,92	TF	5,4	M	2,81
f	4,72	f	2,82	f	4,79	f	2,54
f	4,26	f	2,65	F	3,98	f	2,51
F	3,74	M	2,58	F	3,76	f	2,22
f	3,55	f	2,45	f	3,60	f	2,13
				f	3,33	f	2,06
				f	3,24	f	2,01

L'ensemble des raies des spectres de diffraction X permettent de caractériser les substances préparées.

(*) Séance du 4 janvier 1967.

(1) M. O. Berrest, *Diplôme d'Études supérieures*, Lyon, 20 mai 1966 (à paraître).

(2) A paraître.

(3) D. H. Williams et I. Fleming, *Spectroscopic methods in organic chemistry*, Mc Graw-Hill, Publishing Company Limited, London, 1966, p. 29.

(*Laboratoire de Chimie générale II, Faculté des Sciences, 43, boulevard du Onze-Novembre* 1918, *Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la température de fusion et la conductivité électrique du nitrate de césium liquide et solide.* Note (*) de MM. **Michel Bizouard**, **Pierre Cerisier** et **Jacques Pantaloni**, présentée par M. René Lucas.

On détermine la conductivité électrique spécifique en fonction de la température du nitrate de césium.

La température de fusion a été trouvée à 404°C. L'existence d'un point de transition à 415°C semble prouvée. L'emploi d'échantillons de puretés différentes permet de calculer les énergies de formation et de migration des défauts assurant la conductivité à l'état solide.

Les sels utilisés, convenablement desséchés, sont des produits « Prolabo pur » recristallisé ou « Koch Light 3 N », de puretés différentes.

Les valeurs trouvées dans la littérature pour la température de fusion du nitrate de césium ne concordent pas. Blander [1] donne 414°C ainsi que

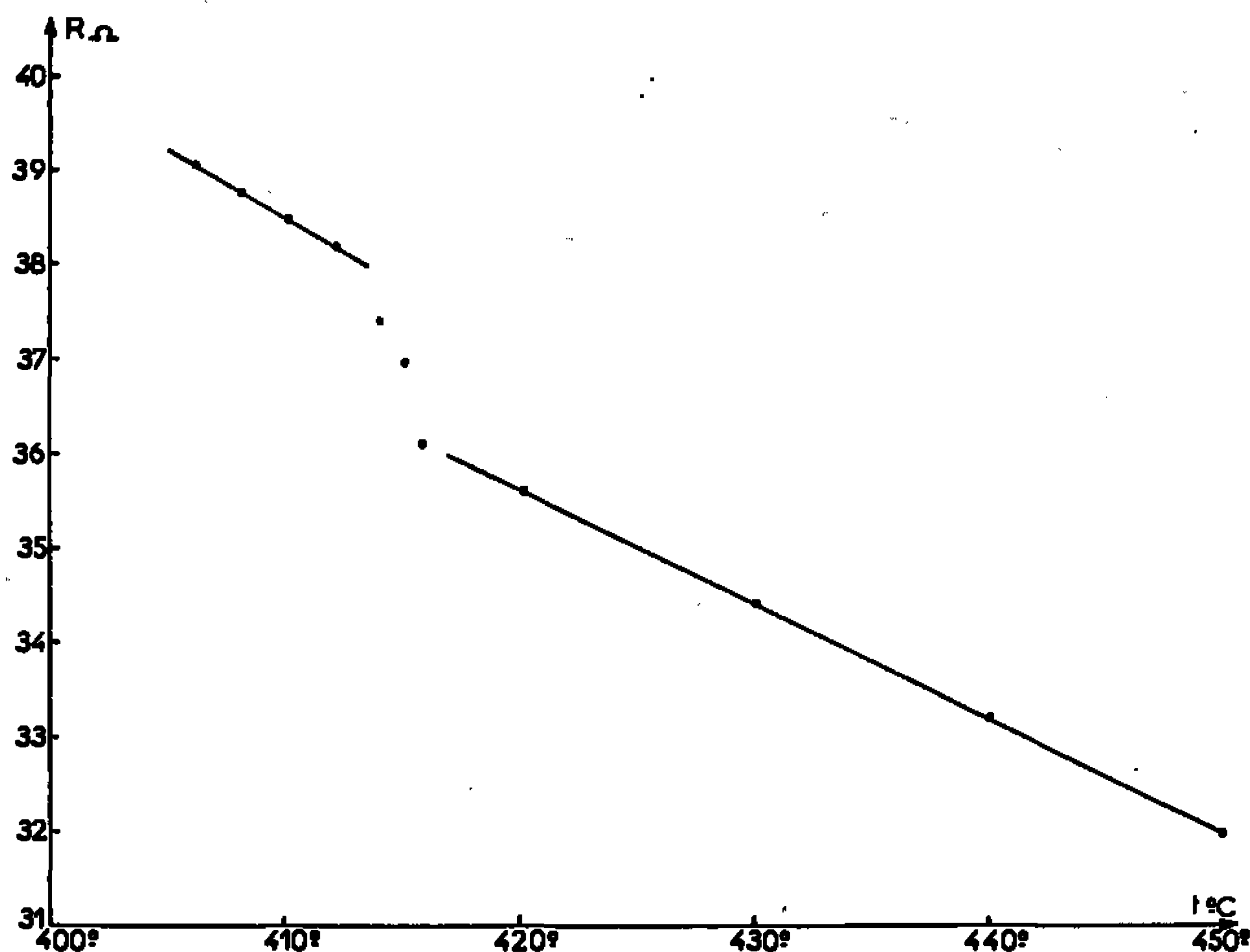


Fig. 1. — Résistance du liquide en fonction de la température.

le *Handbook of chemistry and physics* [2]. Plus récemment Markov [3] trouve 405°C. Nous nous sommes donc d'abord proposé en étudiant les variations de la conductivité électrique lorsque le sel passe de l'état liquide à l'état solide, de préciser la valeur de sa température de fusion.

Nous avons donc réalisé une première expérience en attendant la cristallisation à 414°C. Le sel porté initialement à 440°C a été refroidi par paliers de température jusqu'à 414°C. L'intervalle entre chacun d'eux est d'environ 2°C et leur durée est de 15 mn, sauf à 414°C où elle atteint 24 h.

La cristallisation se traduisant par une augmentation considérable de la résistance du volume de sel étudié (plusieurs dizaines ou centaines

de fois) nous aurions dû observer à 414°C, ou dans son voisinage, un accroissement important de la résistance. Or nous avons observé une variation de 10 % seulement (*fig.* 1).

Devant l'absence de cristallisation nous avons continué à refroidir, la résistance varie alors sensiblement avec la même pente que pour t supérieur à 414°C, c'est-à-dire comme dans le liquide. La forte augmentation de résistance se produit à 404°C qui semble être la valeur de la température de fusion.

Pour étudier plus en détail ce qui se passe entre 414 et 404°C, nous avons recommencé l'expérience plusieurs fois en ne faisant pas de palier de

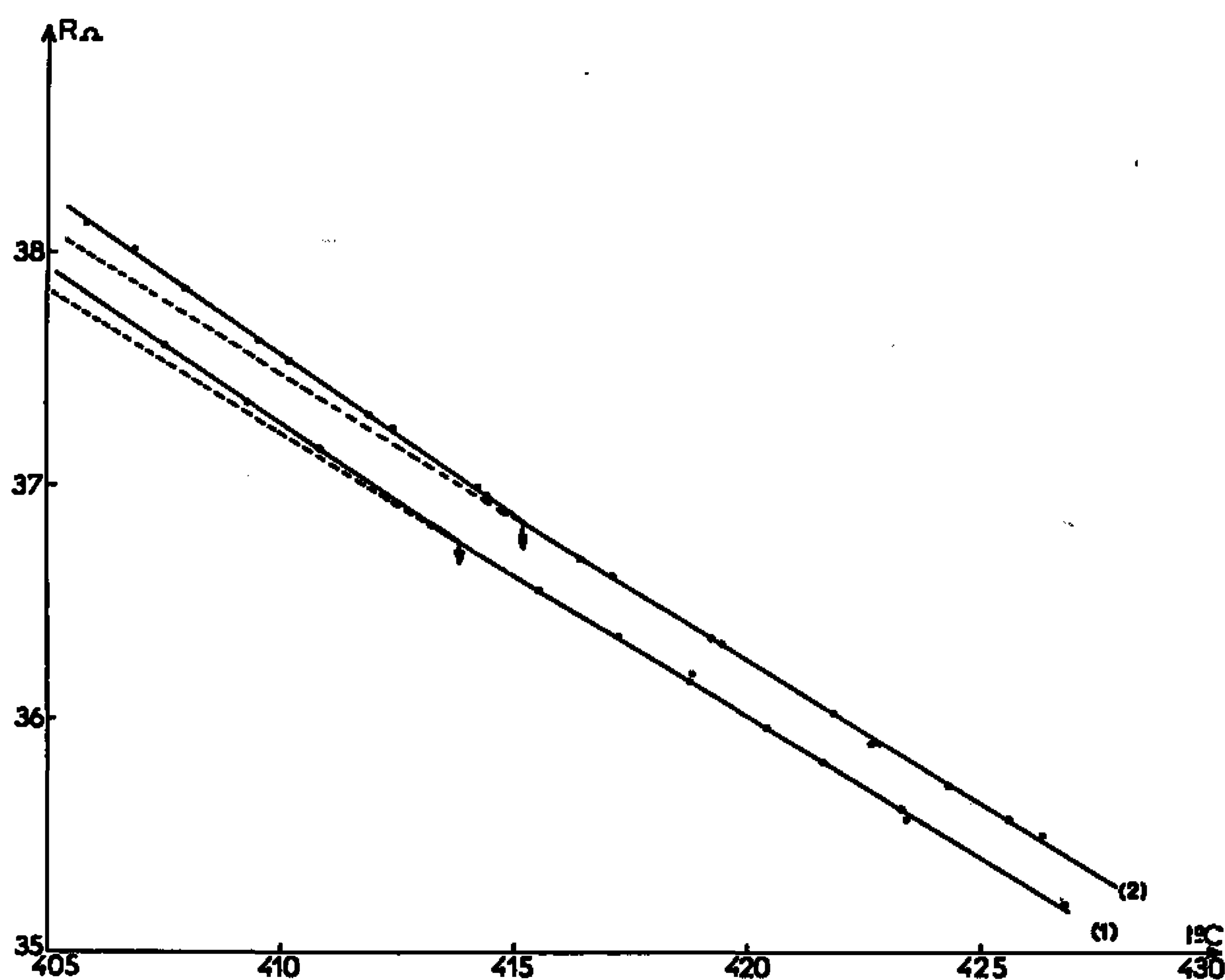


Fig. 2. — Résistance du liquide en fonction de la température.
(1) Constante de cellule : 20,03;
(2) » » : 20,17.

température à 414°C. Grâce à cette façon de procéder nous avons pu mettre en évidence (*fig.* 2) un changement de pente vers 415°C.

La conductivité est en effet représentée par les équations

$$\sigma = 5,84 \exp\left[-\frac{3\,235}{RT}\right] \qquad \text{pour} \quad t > 415°C$$

et

$$\sigma = 6,65 \exp\left[-\frac{3\,370}{RT}\right] \qquad \text{pour} \quad t < 415°C.$$

L'étude de la conductivité électrique montre donc que la température de fusion est de 404°C; la température de 415°C indiquée par certains auteurs serait celle d'un point de transition dont l'origine est certainement d'ordre structural.

Nous avons ensuite étudié la conductivité électrique σ du nitrate de césium solide. La figure 3 représente les variations du logarithme de σ

en fonction de $1/T$ pour deux échantillons de puretés différentes. Le sel solide est obtenu par la méthode déjà utilisée pour l'obtention du nitrate de sodium [4].

La conductivité est indépendante du degré de pureté à haute température, mais par contre a une nette influence à basse température, l'échantillon le plus pur ayant la conductivité la plus faible. Cependant à basse température l'énergie d'activation, mesurée par la pente, est la même pour les deux échantillons.

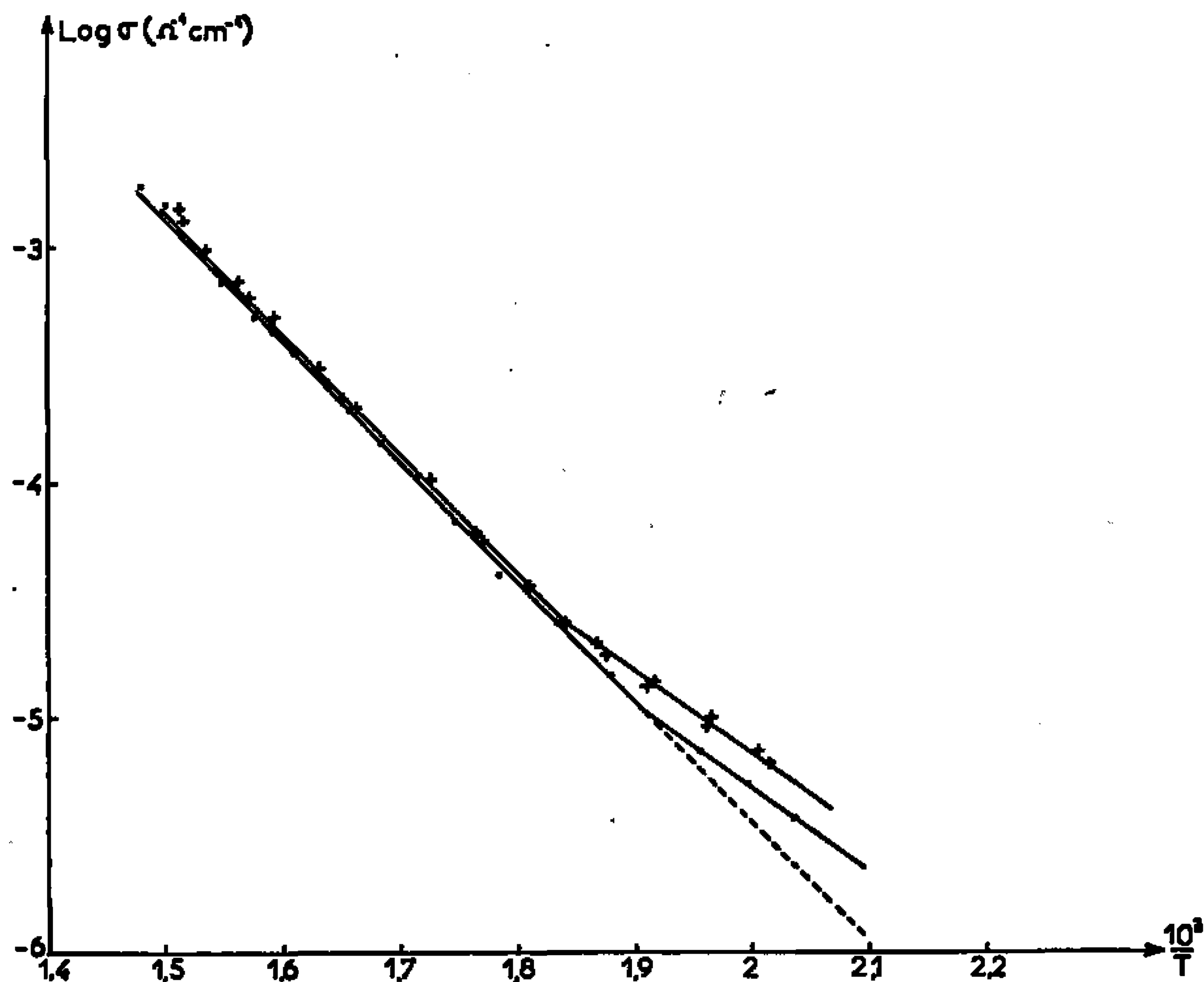


Fig. 3. — Logarithme de la conductivité en fonction de $1/T$.

On peut donc penser [5] qu'à haute température on mesure la conductivité intrinsèque représentée par la loi de la forme

$$\sigma = \sigma_0 \exp - \frac{\left[\frac{W}{2} + U\right]}{RT},$$

où W et U sont respectivement les énergies de formation et de migration des défauts qui assurent le transport ionique du courant. Le nombre de défauts existant dans le cristal pur à basse température est négligeable devant celui créé par les impuretés.

Ce nombre est donc constant, et la conductivité extrinsèque est alors représentée par une loi de la forme

$$\sigma = \sigma'_0 \exp\left[-\frac{U}{RT}\right].$$

On peut donc calculer les valeurs de W et U :

$$W = 14\,200 \text{ cal} \quad \text{et} \quad U = 17\,100 \text{ cal}$$

et la conductivité intrinsèque est représentée par

$$\sigma = 1,3.10^5 \exp\left[-\frac{24\,200}{RT}\right].$$

Des mesures faites sur des pastilles comprimées à 3,5 t/cm² ont donné des valeurs de W et U identiques.

L'étude de la conductivité du nitrate de césium dopé par une quantité connue d'impuretés permettra de préciser la nature des défauts assurant le transport du courant.

(*) Séance du 7 décembre 1966.
(1) M. Blander, *Molten Sait Chemistry*, John Wiley and Sons, 1964, p. 569.
(2) *Handbook of chemistry and physics*, Chemical rubler publishing. Co. 41 St édition, 1959-1960, p. 563.
(3) *Markov. Ukrain. Khim. Zh.*, 31, n° 2, 1965, p. 182.
(4) M. Bizouard et P. Cerisier, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1.
(5) *Encyclopedia of Physics*, vol. XX, *Ionic conductivity* by A. B. Lidiard, 1957, p. 566.

(*Laboratoire de Physique M. P. C. 3, place Victor-Hugo, Marseille, Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Pouvoir rotatoire magnétique (effet Faraday) de quelques composés carbonylés α-acétyléniques aliphatiques du type* R—C≡C—C(X)=O. Note (*) de Mme **Paule Castan** et M. **Jean-François Labarre**, transmise par M. Fernand Gallais.

L'étude magnétooptique d'une vingtaine de composés carbonylés acétyléniques du type R—C≡C—C(X)=O montre que l'exaltation de rotation magnétique E attribuée à la présence du motif conjugué (C≡C—C=O) dans ces molécules varie de manière significative avec la nature de X. Cette évolution reflète celle du motif lui-même dont la liaison CX fait, en réalité, souvent partie.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons rapporté les résultats magnétooptiques relatifs à l'étude de quelques cétones α-acétyléniques aliphatiques [R—C≡C—C(R')=O]. Nous avions admis ([2]) que, pour ces composés, les perturbations que le radical R' fait subir aux divers paramètres (charges et indices de liaison π) destinés à décrire l'état électronique de la molécule pouvaient, en première approximation du moins, être négligées.

Dans le but de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse de calcul, nous avons généralisé notre étude magnétooptique en choisissant des substituants X d'électronégativité aussi différente que possible de celle du radical R'(X=OH, OR, H, Cl).

Les préparations de ces composés sont classiques [([3]), ([4]), ([5])] et nos constantes physiques se sont avérées être en bon accord avec les données de la littérature.

Les mesures magnétooptiques ont été effectuées à l'aide du nouvel appareillage dont dispose le laboratoire ([6]) : nous avons opéré à la température de 20°C dans la radiation jaune du spectre d'arc du mercure ($\lambda = 0{,}578\ \mu$).

Figurent dans le tableau I les valeurs (A) des rotations magnétiques moléculaires expérimentales, les valeurs théoriques (B) de cette même grandeur évaluées à l'aide de la systématique de rotations magnétiques de liaisons de Gallais et coll. [([7]), ([8])] et la différence $E = (A) - (B)$ qui représente l'exaltation de rotation due à la présence d'un motif conjugué dans la molécule ([9]).

Nous avons rappelé en tête du tableau I la valeur moyenne de E obtenue dans le cas des cétones α-actétyléniques ($X = R'$) ([1]).

Nous avons, pour le calcul de (B), tenu compte du fait que la rotation de la liaison (C=O) non conjuguée varie assez sensiblement d'un type de composés à l'autre : ces valeurs de ρ(C=O), extraites d'une étude antérieure ([8]), sont réunies dans le tableau II.

Discussion des résultats. — Nous pouvons constater, à l'examen du tableau I, que E ne demeure pas constante, puisqu'elle varie de + 26 μrd pour les acides à + 12 μrd pour les cétones.

1° Ce fait n'est pas surprenant, puisque nous avons pu montrer tout récemment ([10]) que la greffe d'un substituant X autre que R′ sur le motif conjugué (C≡C—C=O) se traduit par des perturbations non négligeables et surtout non comparables entre elles de la répartition des électrons π dans les molécules étudiées. La liaison (C—X), prenant un certain caractère de multiplicité lorsque X est différent de H ou de R, s'intègre au système conjugué si bien que pour chaque substituant X on a en réalité affaire à un motif conjugué nouveau.

2° L'examen simultané des tableaux I et II montre de plus que E *varie exactement dans le sens inverse de* ρ(C=O). Ceci semble surprenant car on pourrait sans doute s'attendre au contraire à ce que les électrons π de la liaison (C=O) qui se prêtent à la délocalisation la plus poussée soient ceux qui, dans la liaison localisée, soient les plus mobiles, c'est-à-dire ceux dont l'activité magnétooptique soit la plus grande.

TABLEAU I.

Composés.	(A).	(B).	E.	E_{moyen}
X=R′	–	–	–	12 ± 4 ([1])
X=Cl :				
C_4H_9—C≡C—C(Cl)=O	700	681	19	17,5 ± 1,5
C_5H_{11}—C≡C—C(Cl)=O	770	754	16	
X=H :				
C_4H_9—C≡C—C(H)=O	589	573	16	18 ± 2
C_5H_{11}—C≡C—C(H)=O	665	647	18	
C_6H_{13}—C≡C—C(H)=O	739	720	19	
X=OR :				
C_4H_9—C≡C—C(OC_3H_7)=O	827	801	26	23 ± 3
C_5H_{11}—C≡C—C(OCH_3)=O	749	728	21	
C_5H_{11}—C≡C—C(OC_2H_5)=O	823	801	22	
C_5H_{11}—C≡C—C(OC_3H_7)=O	895	874	21	
C_6H_{13}—C≡C—C(OC_2H_5)=O	900	874	26	
C_6H_{13}—C≡C—C(OC_3H_7)=O	971	947	24	
X=OH :				
C_4H_9—C≡C—C(OH)=O	612	586	26	26 ± 2
C_5H_{11}—C≡C—C(OH)=O	686	658	28	
C_6H_{13}—C≡C—C(OH)=O	757	732	25	

TABLEAU II.

Fonction.	ρ(C=O).	Fonction.	ρ(C=O).
Cétone	41,7	Ester	33,8
Chlorure d'acide	38,8	Acide	32,2
Aldéhyde	35,5		

Il ne faut pas perdre de vue cependant que dans le calcul des ρ(C=O) localisées on fait porter arbitrairement sur la liaison (C=O) — faute de pouvoir faire mieux — l'effet de toutes les modifications de structure qui interviennent lorsque la liaison π prend naissance. C'est ainsi, en particulier, qu'on assimile la rotation de la liaison (C_{sp^2}—X) à celle de la liaison

(C_{sp^3}—X) et que cette assimilation est d'autant moins légitime que X est plus électronégatif. Il se pourrait que, si l'on savait évaluer correctement l'influence de ce changement d'hybridation, on fût amené à classer les (C=O) isolés et les (C=O) conjugués de manière plus parallèle.

(*) Séance du 4 janvier 1967.

(1) P. Castan et J.-F. Labarre, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1715.
(2) A. Julg et J.-F. Labarre, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 4001.
(3) R. A. Raphael et F. Sondheimer, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 115.
(4) E. R. H. Jones, L. Skattebol et M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 1054.
(5) A. O. Zoss et G. F. Hennion, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 1152.
(6) D. Voigt, M.-C. Labarre et R. Turpin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3633.
(7) F. Gallais et D. Voigt, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 70.
(8) F. Gallais, D. Voigt et J.-F. Labarre, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 2157.
(9) J.-F. Labarre et F. Gallais, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1935.
(10) P. Castan et J.-F. Labarre, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 80.

(*Département de Chimie inorganique,*
38, *rue des Trente-Six Ponts, Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude au microscope électronique de la réduction de l'oxyde de nickel par l'hydrogène.* Note (*) de M. **Henri Charcosset**, Mme **Gisèle Dalmai**, M. **Roger Fréty** et Mme **Christiane Leclercq**, transmise par M. Marcel Prettre.

L'examen microscopique d'échantillons de NiO partiellement réduits à différents taux a été effectué avant ou après élimination du nickel métallique. Le cas où une germination artificielle précède la réaction a également été considéré. Les résultats obtenus confirment que la réduction se développe à partir d'une faible fraction de la surface disponible et montrent que l'interface oxyde-métal constitue une zône fortement déchiquetée. De plus, pour les taux de réduction inférieurs à 82 %, la réduction n'affecte pas tous les grains. La nature et la localisation des centres de nucléation sont discutées.

Bien que la réduction de l'oxyde de nickel par l'hydrogène ait été mainte fois étudiée, il a fallu des données récentes et notamment les analyses cinétiques de Delmon [1] pour que son caractère topochimique soit clairement mis en évidence. Toutefois, la nature et la répartition des centres qui sont à l'origine de la formation des germes, les caractères de l'interface réactionnel métal-oxyde, restent à préciser. La microscopie électronique, déjà utilisée par Cech [2] dans le cas d'un monocristal et pour des conditions particulières de réduction, doit permettre de répondre en partie à ces questions.

Les caractéristiques de l'oxyde initial, obtenu par décomposition de $Ni(NO_3)_2, 6\,H_2O$ à 950°C, et de la thermobalance utilisée pour suivre sa réduction, sont décrites en détail par ailleurs [3]. Des échantillons d'oxyde partiellement réduit ont été préparés à 220°C, sous pression d'hydrogène de 500 torr, la vapeur d'eau formée étant condensée dans un piège à azote liquide. Un traitement thermique de 15 h à 220°C, sous vide de 3.10^{-6} torr, précède la réaction. Il convient de souligner que les conditions opératoires sont telles qu'on peut obtenir les données cinétiques vraies [3]. La réaction est bloquée par trempe, au taux d'avancement choisi, et le produit mis à l'air dans des conditions évitant sa réoxydation brutale [3]. Les échantillons sont alors examinés au microscope électronique type « JEM-5 Y », avant et après élimination du nickel métallique. Pour cette dernière opération, l'utilisation d'un mélange brome-méthanol, à 10 % de brome en volume, permet une extraction sélective et complète du métal.

L'oxyde initial se présente en grains assez réguliers de diamètre voisin de 1 μ (*fig.* 1). Jusqu'à un taux de réduction de 30 à 40 %, on ne note pas de modification de la forme des grains. Le nickel ne se sépare donc pas de la matrice d'oxyde dans laquelle il est fortement retenu. Quand le taux de réduction atteint 50 %, on constate un début d'agglomération. Ce phénomène qui s'accentue par la suite, apparaît très nettement sur les échantillons réduits à 82 % (*fig.* 2). Le frittage se produit par soudure

des particules de nickel issues de grains voisins d'oxyde. Un tel effet est évidemment d'autant plus marqué que le taux d'avancement de la réaction est plus important.

La comparaison des figures 3 à 5, obtenues après élimination du nickel métallique, à celle de l'oxyde initial permet les observations suivantes. A 18 % de réaction, le phénomène n'intéresse qu'un petit nombre de grains dont une fraction importante est par conséquent fortement réduite. Il est possible que quelques grains soient déjà complètement transformés en nickel; le cliché n'en rend évidemment pas compte puisque l'extraction par le mélange brome-méthanol les élimine. Le nombre de grains qui semblent être intacts, devient très faible quand le taux de réduction atteint 82 %. En outre, lorsqu'un grain est attaqué, la réduction ne progresse pas uniformément sur toute sa surface, mais se développe à partir d'une faible fraction de celle-ci. Le nickel apparaît donc bien sous forme d'îlots jouant le rôle de germes pour la suite de la réduction. La non-formation d'un film métallique superficiel semble être encore confirmée par la diffraction des électrons. En effet, le diagramme, obtenu par réflexion, de la surface de l'oxyde réduit à 8 %, comporte les seules raies de NiO.

En ce qui concerne la nature des centres de nucléation et leur localisation, on peut formuler plusieurs remarques. Tout d'abord la chimisorption de l'hydrogène par l'oxyde de nickel a été étudiée au voisinage immédiat de la température de début de réduction [4]. Le taux de recouvrement est très faible et l'adsorption aurait lieu sur les trous positifs Ni^{3+}, associés à la non-stœchiométrie de l'oxyde, qui constitueraient les sites de prénucléation de la phase métallique. A l'appui de cette hypothèse, notons que la réactivité de notre oxyde est très inférieure à celle des échantillons étudiés par Delmon qui ont été préparés d'une manière semblable [1]. D'ailleurs la stœchiométrie de nos préparations est particulièrement bonne. De plus, un traitement préalable à basse température ($< 100°C$) conduit à une vitesse de réduction de 25 % plus élevée que le traitement habituel à 220°C. Ce résultat peut être expliqué par la désorption à 220°C de microtraces d'oxygène superficiel excédentaire, avec réduction consécutive d'ions Ni^{3+} en Ni^{2+}. Par ailleurs, l'ordre dans lequel les grains sont attaqués ne semble pas dépendre de leur géométrie, car les grains intacts après réduction partielle ont une taille identique à la moyenne obtenue pour le produit initial, et leur forme n'a rien de particulier. Afin de savoir si la réduction débute à des angles de cristaux ou autres défauts tels que fissures, etc., comme le suggèrent les travaux de Cech, nous examinons actuellement des répliques d'échantillons réduits à de faibles taux. Les hypothèses d'une influence prépondérante pour la nucléation de défauts ponctuels ou microscopiques ne sont pas contradictoires, car il est possible que les sites Ni^{3+}, très peu nombreux, se situent préférentiellement en des zones particulières de la surface. Enfin, nous pensons que l'existence d'interface oxyde-oxyde entre grains voisins doit avoir une influence

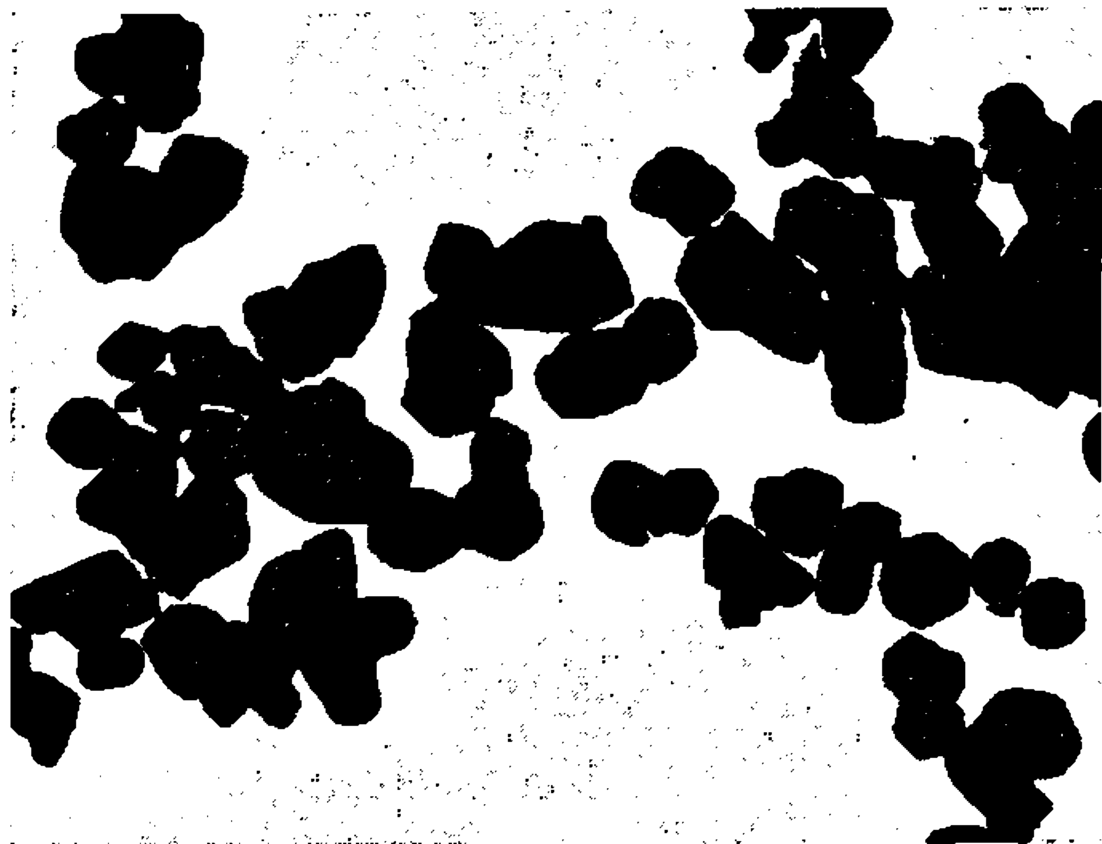


Fig. 1.

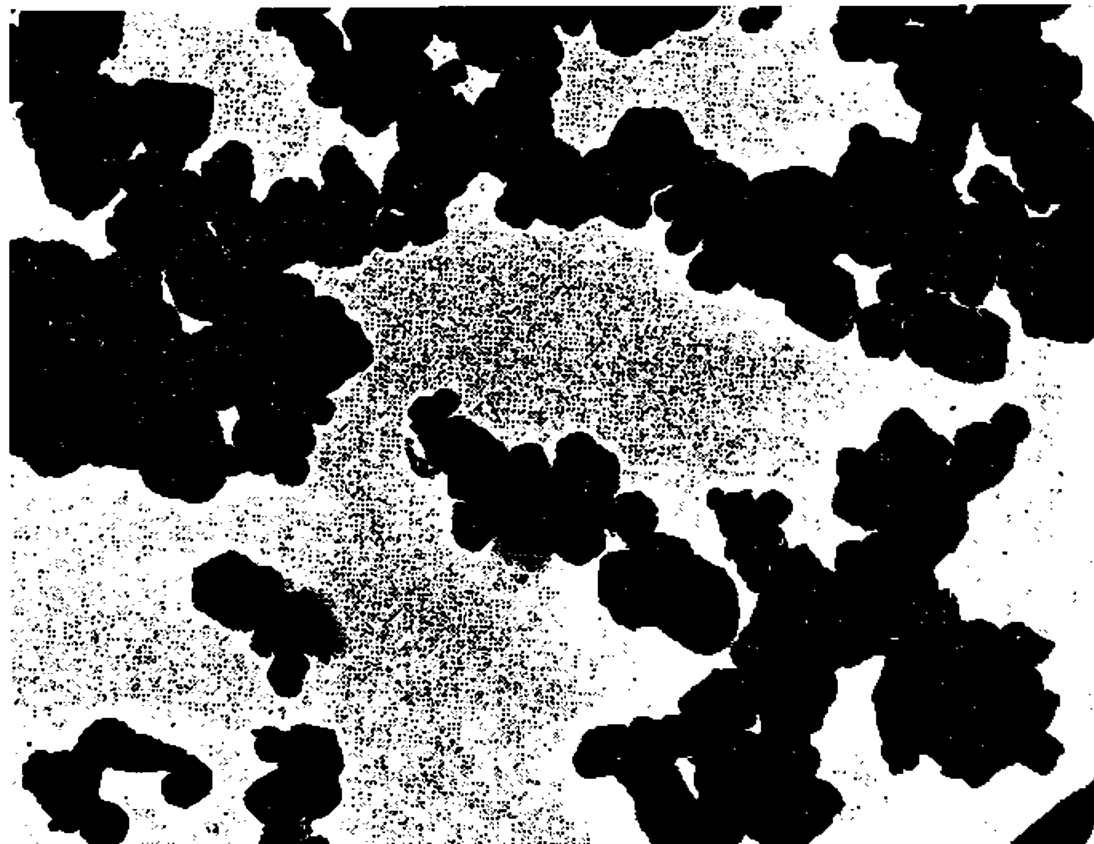


Fig. 2.

Fig. 1. — NiO initial (G × 5 000).

Fig. 2. — NiO réduit à 82 % (G × 5 000).

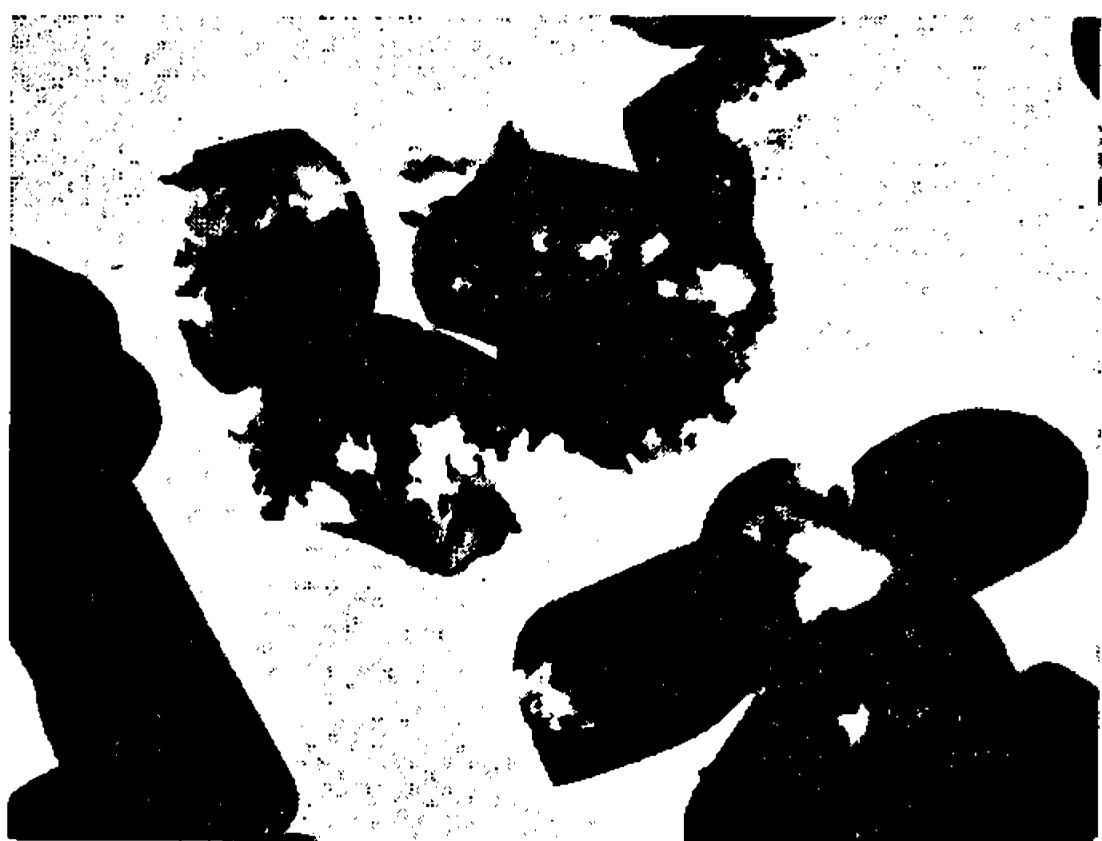


Fig. 3.

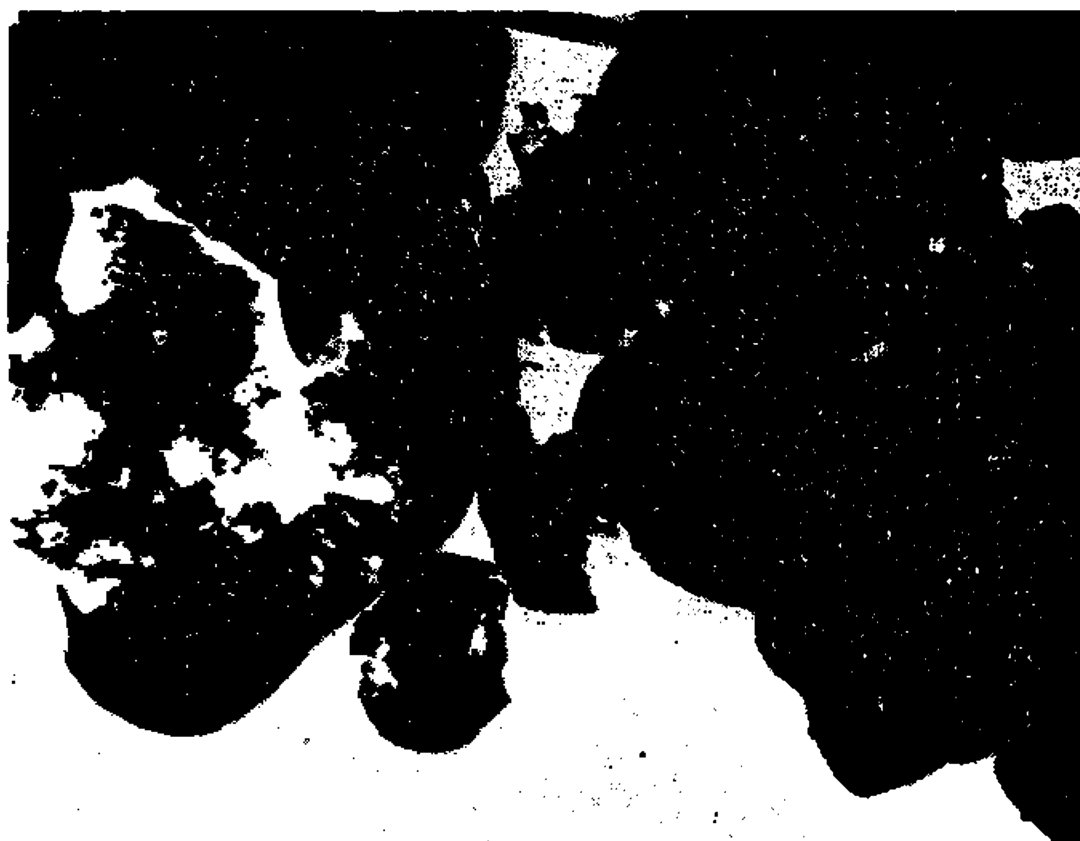


Fig. 4.

Fig. 3. — NiO réduit à 18 % après extraction du nickel (G × 20 000).

Fig. 4. — NiO réduit à 51 % après extraction du nickel (G × 20 000).

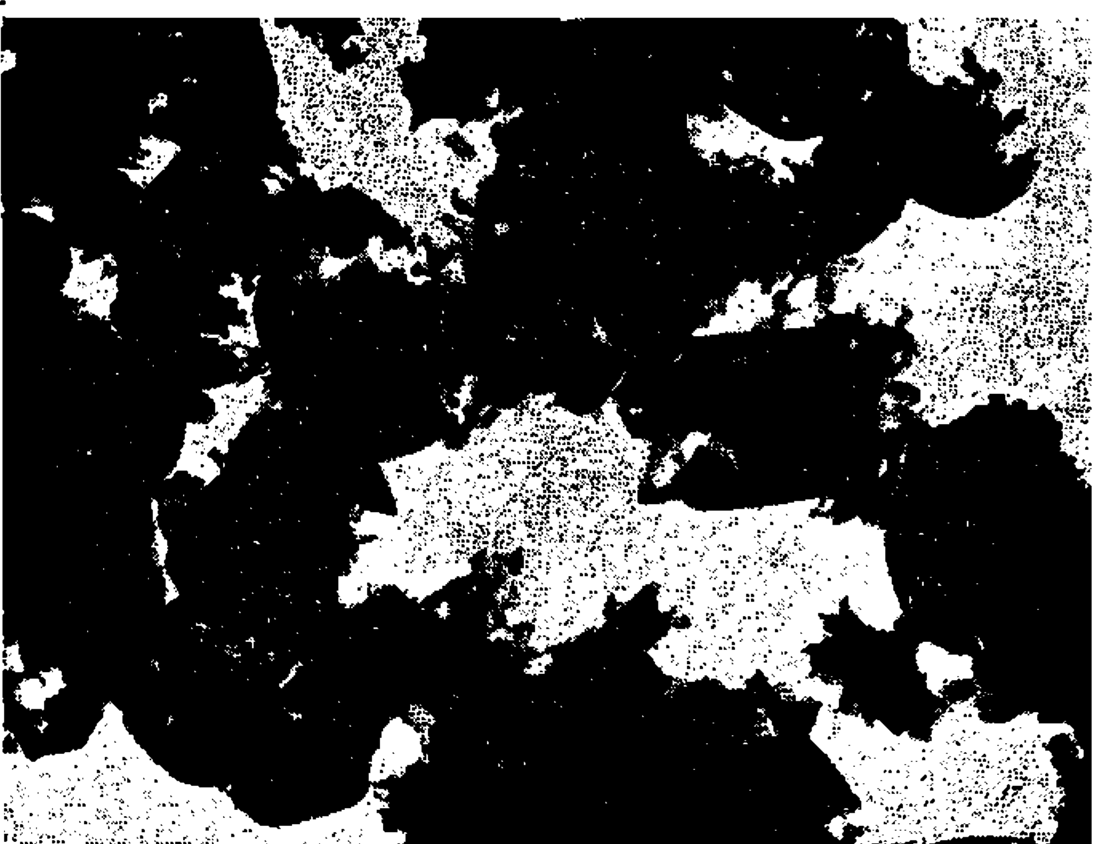


Fig. 5.



Fig. 6.

Fig. 5. — NiO réduit à 82 % après extraction du nickel (G × 20 000).

Fig. 6. — NiO réduit à 18 % après extraction du nickel (cas de la germination artificielle). (G × 20 000.)

importante. Ces interfaces peuvent empêcher l'accès de sites d'attaque à l'hydrogène donc diminuer la réaction, ou, tout aussi bien, être l'objet de perturbations locales la favorisant. En effet, les grains d'oxyde ont une forte tendance à se coller les uns aux autres pour se rassembler en agrégats, ce qui implique l'existence de forces dont la nature semble encore inconnue. Les expériences décrites ici ne donnent pas d'informations sur ce phénomène, les échantillons étant dispersés aux ultrasons avant l'observation microscopique.

L'examen des figures 3 et 4 indique encore que l'interface oxyde-métal formé lors de la réaction constitue une zone fortement déchiquetée.

Les résultats précédents donnent à penser qu'il est possible d'accélérer considérablement la réduction en créant artificiellement une interface réactionnelle occupant toute la surface de tous les grains. Après traitement de l'oxyde à température (350°C) suffisante pour engendrer des germes de nickel, la vitesse de réduction est effectivement multipliée par un facteur 6. La comparaison des figures 3 et 6 montre qu'après germination artificielle, l'attaque progresse à partir d'une plus grande partie de la surface. Mais, le facteur d'accélération obtenu demeure éloigné de celui qu'on saurait théoriquement atteindre, étant donné qu'un nombre important de grains est encore inattaqué.

(*) Séance du 19 décembre 1966.

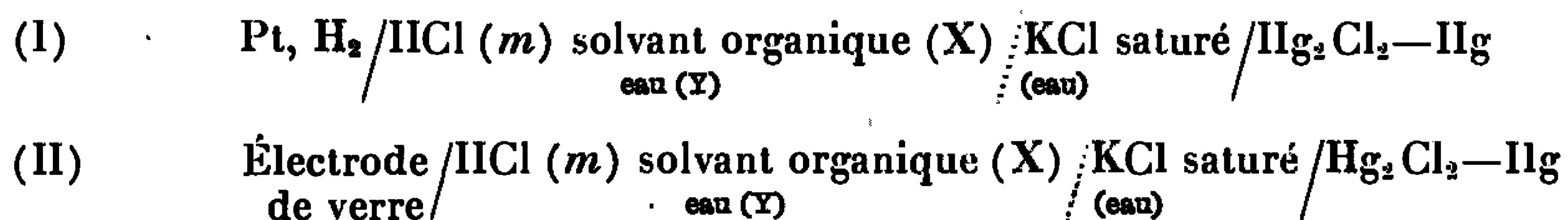
(1) B. Delmon et coll., *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 590; 1966, p. 911 et 3073.
(2) R. E. Cech, *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, 1959, p. 769.
(3) R. Frety, *Thèse* (à paraître).
(4) J. D. Cotton et P. J. Fensham, *Trans. Faraday Soc.*, 59, 1963, p. 1444.

(*Institut de Recherches sur la Catalyse du C. N. R. S.*, 39, *boulevard du Onze-Novembre* 1918, *Villeurbanne, Rhône.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Substitution d'une électrode de verre à une électrode à hydrogène, dans une pile à jonction liquide.* Note (*) de M. **Jean-Charles Pariaud**, Mlle **Josette Dumas** et M. **Roger Mauger**, présentée par M. Georges Champetier.

On compare les deux expressions donnant la force électromotrice de deux piles, comprenant toutes deux une électrode réversible : Hg/calomel saturé; l'une des piles comprend une électrode à H_2, l'autre comprend une électrode de verre. On montre qu'il est possible d'obtenir une relation entre la f. é. m. de la pile avec électrode de verre, et celle de la pile comprenant l'électrode à H_2.

Par analogie avec les calculs effectués sur les f. é. m. de deux piles sans jonction liquide, comprenant toutes deux une électrode réversible Ag/AgCl, et l'une, une électrode à hydrogène, tandis que l'autre comprend une électrode de verre [1], on cherche une relation entre les f. é. m. E et E′ des piles I et II :



Les forces électromotrices de ces piles s'expriment respectivement :

(A) $$E = E^0_{Hg} - k\log a_{Cl^-} - k\log a_{H^+} + E_j = E^{0'}_{Hg} + E_j - k\log a_{H^+};$$

(B) $$E' = -E^0_{Hg} + k\log a_{Cl^-} + E^0_V + k'\log a_{H^+} - E_j = -E^{0'}_{Hg} + E^0_V - E_j + k'\log a_{H^+};$$

E_j est le potentiel de jonction liquide, entre la solution KCl saturée et l'électrolyte : HCl (m).

$E^{0'}_{Hg}$ est la somme du potentiel standard d'une électrode au calomel et du terme $(-k\log a_{Cl^-})$, constant, puisque se rapportant à la solution saturée de KCl.

En éliminant le terme $\log a_{H^+}$ entre les relations (A) et (B), on obtient

(C) $$E = -\frac{k}{k'}E' + \frac{k'-k}{k'}E^{0'}_{Hg} + \frac{k}{k'}E^0_V + \frac{k'-k}{k'}E_j \equiv \alpha E' + \beta + \beta_j;$$

(D) $$\alpha \equiv -\frac{k}{k'}, \qquad \beta \equiv (\alpha + 1)E^{0'}_{Hg} - \alpha E^0_V, \qquad \beta_j \equiv (\alpha + 1)E_j.$$

Les expressions (D) montrent bien que k' est considéré comme une constante, ce qui implique que les relations établies entre E et E′ ne seront valables que dans le domaine où la courbe d'étalonnage de l'électrode de verre [$E' = f(\text{pH})$] sera une droite.

Le coefficient α est propre à l'électrode de verre, puisqu'il ne dépend que de k et k'. On peut le comparer au coefficient a des piles sans jonction liquide [1].

Le coefficient β est bien une constante, car $E^{0'}_{H_2}$ est constant par définition, et qu'on admet que la valeur de E^0_V reste constante pendant la durée de la mesure. Les coefficients β et β_j dépendent pour leur part du couple : électrode de verre/électrode calomel, le premier étant exprimé à l'aide de α et de E^0_V, ainsi que de $E^{0'}_{H_2}$, le second à l'aide de E_j. Le terme β_j dépend de l'électrolyte par E_j.

La relation (C) n'est donc pas linéaire. Elle diffère en cela de la relation : $E = aE' + b$, trouvée pour une pile sans jonction liquide [1]. Le terme β de la relation (C) est calculable si l'on détermine préalablement les termes E^0_V et α. Il peut également être éliminé, si l'on prend pour référence une solution de HCl de molalité m_R, à laquelle s'applique la relation (C)

(E) $$E_R = \alpha E'_R + \beta + \beta_{jR};$$

(F) $$E = \alpha (E' - E'_R) + E_R + \beta_j - \beta_{jR}.$$

La relation (F) pas plus que la relation (C), ne permet le calcul direct de E à partir de la mesure de E′, puisque le terme E_j reste inconnu.

La détermination expérimentale de α, que ce soit à partir de la relation (C) ou à partir de (B), par l'intermédiaire de k', nécessite qu'on puisse considérer E_j comme une constante. Expérimentalement, on maintient E_j aussi constant que possible en utilisant comme électrolyte des solutions de HCl (m) et KCl(m'), de force ionique $\mu = m + m' = \text{Cte}$, avec $m' \gg m$. Dans ces conditions, α est la pente de la droite : $E = f(E')$, et k' est la pente de la droite $E' = f(\log a_{H^+})$. Dans ce dernier cas, $\log a_{H^+}$ est obtenu par mesure de pH; on peut également l'atteindre par calcul en supposant que $y_{H^+} = y_{HCl}$. Le coefficient moyen d'activité de HCl en mélange HCl + KCl, est calculable à partir de la relation [2]

$$\log y_{HCl} = \log y^0_{HCl} + A m'.$$

On pourra donc calculer la valeur de α, sans que la mesure de pH soit nécessaire, et ceci quel que soit le milieu.

En milieu aqueux, il est possible de se servir des valeurs de pH. En milieu hydro-organique, il faudrait définir une nouvelle échelle de pH.

La valeur expérimentale de α en milieu aqueux est

$$\alpha = -1,00 \pm 0,005.$$

L'équation (F) s'en trouve simplifiée, puisque les coefficients β_j et β_{jR} sont nuls.

(*) Séance du 19 décembre 1966.

(1) J. P. Morel, P. Seguela et J. C. Pariaud, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1326.

(2) H. S. Harned et B. B. Owen, *The physical Chemistry of electrolytic solutions*, Reinhold Publishing Corporation, 3e édition, p. 600 et 748.

(*Département de Chimie,
Faculté des Sciences de l'Université Mohammed-V,
avenue Moulay-Chérif, Rabat, Maroc.*)

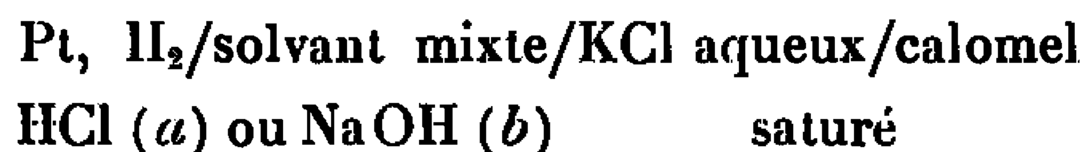
ÉLECTROCHIMIE. — *Quelques propriétés des mélanges d'eau et d'amines.* Note (*) de M. **René Gaboriaud**, présentée par M. Georges Champetier.

Le produit ionique des mélanges d'eau et de diéthylaminoéthanol passe par un maximum très accentué aux environs de 20 % en solvant organique. On observe donc un maximum de conductivité dans ces mélanges. L'emploi de l'éthylènediamine ou de l'éthanolamine conduit au même résultat. La faiblesse des conductivités permet la détermination des constantes diélectriques de ces divers mélanges.

Les fonctions d'acidité des mélanges d'eau et de diverses amines ont été déterminées dans le laboratoire. Ces amines qui présentent en solutions aqueuses diluées des propriétés très voisines ont des comportements très différents en solutions très concentrées. Nous avons rassemblé ici quelques données destinées à éclairer ce comportement. En utilisant la méthode précédemment décrite ([1]) nous avons déterminé le produit ionique $k_s = (RNH_3^+).(OH^-)$ des mélanges d'eau et de diéthylaminoéthanol (DAE). L'électrode d'hydrogène fonctionne correctement dans ces milieux et l'extrapolation à force ionique nulle est linéaire en $\mu^{1/2}$ (μ, force ionique). On obtient ainsi, à 20°C :

% DAE (en masse).......	8,8	17,8	26,8	35,9	45,4	55,0	65,7	75,8
pk_s....................	4,59	4,52	4,66	4,91	5,17	5,57	6,23	7,08

En utilisant une électrode de repère plongeant dans le liquide de jonction on obtient, de plus, les potentiels correspondant à la pile :


Pt, H_2/solvant mixte/KCl aqueux/calomel
HCl (*a*) ou NaOH (*b*) saturé

Nous avons reporté sur la figure 1 la quantité : $f_H = (247 - E)/58,2$ (qui, en milieu aqueux s'identifie au pH) pour diverses valeurs de (*a*) ou (*b*) en fonction de la composition du solvant mixte, pour le DAE et pour l'éthanolamine (ETA). Le tracé de ces courbes met en évidence la différence de comportement entre les deux amines, le produit ionique des mélanges eau-DAE diminuant assez rapidement au-delà de 40 % en DAE. Dans tous les cas ce produit ionique reste inférieur à 10^{-4} et on peut donc considérer que dans une solution de soude 0,1 N les ions du solvant mixte jouent un rôle négligeable quel que soit le milieu qui est donc 10^{-1} N en OH^-. La figure 1 permet de voir qu'à de telles solutions il correspond des potentiels croissants qui varient de façon à peu près identique avec le pourcentage des deux amines. Plus exactement, en utilisant les valeurs des coefficients d'activité déterminés lors de la mesure du pk_s, nous avons reporté (*fig.* 2) les quantités : f_H-$\log\gamma$ pour ces diverses solutions ainsi que pour les mélanges eau-isopropanol (IPP) ([2]). On voit que, correction faite des interactions électrostatiques (par $\log\gamma$) la réponse de la cellule varie avec la teneur en eau *à peu près indépendamment de la*

nature du solvant organique. Ce qui conduit à considérer : *a*. que les potentiels de jonction intervenant dans la pile sont pratiquement très faibles (il y a lieu cependant d'effectuer une correction de potentiel de jonction dans le cas des milieux eau-IPP qui passe par un maximum de 16 mV vers 50 % IPP); *b*. qu'à teneurs en eau identiques ces solutions de titre commun 10^{-1} N en OH^- présentent des alcalinités mesurées à l'électrode d'hydrogène identiques. Or des milieux ainsi définis comme étant d'égale

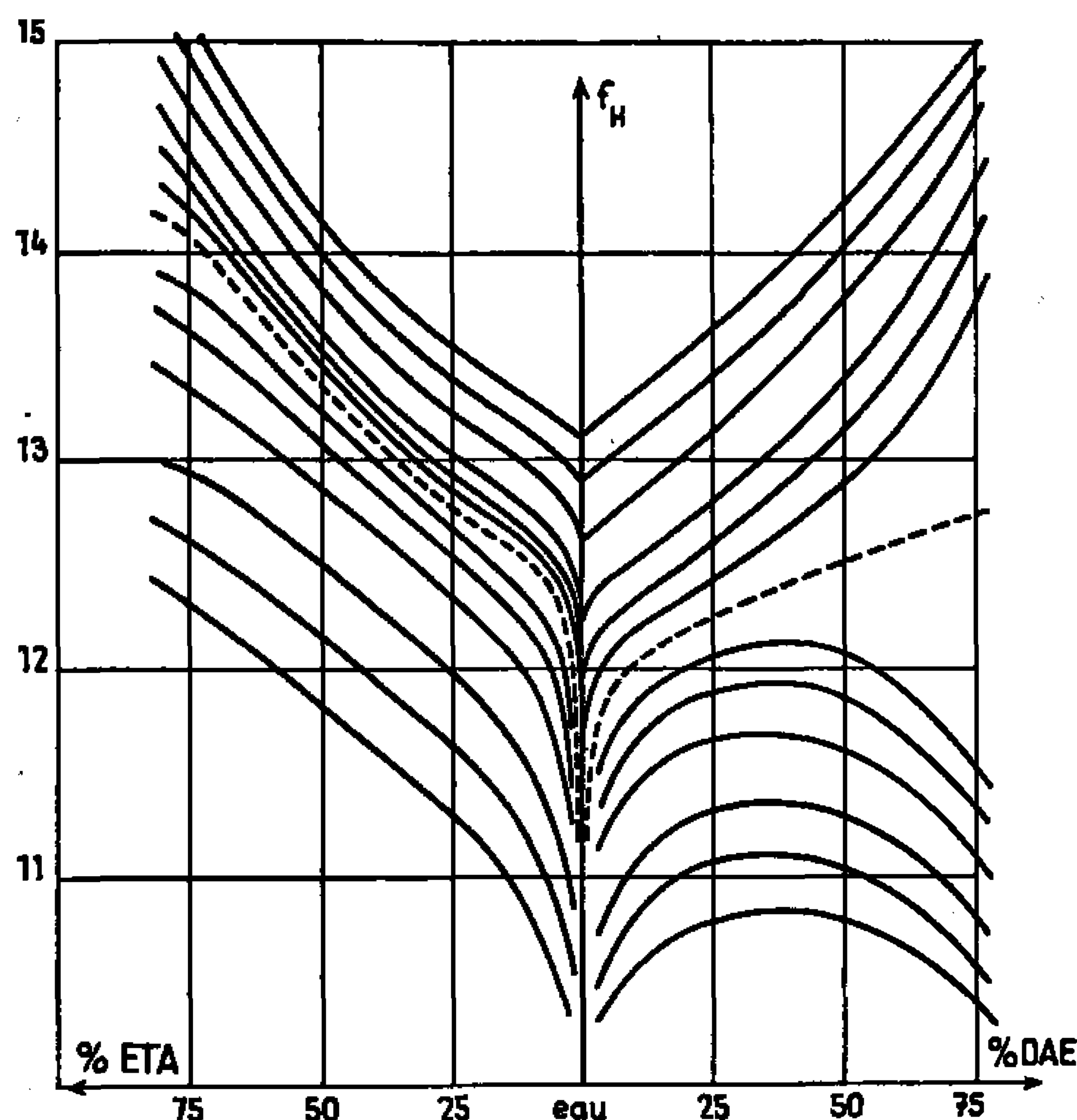


Fig. 1. — Courbes $f_H = f(\%)$ à composition constante en soluté. Les courbes correspondent aux concentrations successives : 0,2, 0,1, 0,05, 0,02, 0,01, 0,005 en Na OH et en HCl. En pointillé le solvant mixte pur.

alcalinité conduisent à des résultats différents si on les compare au moyen d'indicateurs : les méthodes de fonction d'acidité qui reposent sur cette dernière mesure conduisent donc à une estimation différente. Ceci tient probablement au fait que cette estimation tient compte d'un effet global lié à la fois à l'alcalinité du solvant et à son pouvoir complexant vis-à-vis des molécules et des ions de l'indicateur; *c*. enfin, la figure 2 montre que le potentiel normal d'une électrode d'hydrogène considérée comme indicatrice d'ions OH^- varie linéairement avec $\log c_{H_2O}$ avec une pente voisine de 4 (alors que le potentiel standard de cette même électrode utilisée en indicatrice d'ions H_3O^+ reste constant). Cette « dérive » de l'électrode d'hydrogène est liée aux variations du produit ionique de l'eau avec l'activité (H_2O); on la confond souvent avec un potentiel de jonction.

D'autre part, les ions du solvant mixte ne dépassant jamais le titre 10^{-2} N, il est possible de mesurer la conductivité des mélanges d'amines avec l'eau. Les résistivités variant extrêmement vite nous avons dû utiliser

une échelle logarithmique (*fig.* 3). La conductivité passe par un maximum aux environs de 10 % en solvant organique puis décroît assez rapidement, ce qui concorde avec les produits ioniques précédemment mesurés et le fait que les mobilités diminuent régulièrement avec la teneur en eau. Dans les mélanges eau-acide acétique, par contre, et malgré un produit ionique assez faible ([3]), la conductivité reste plus importante à cause de la

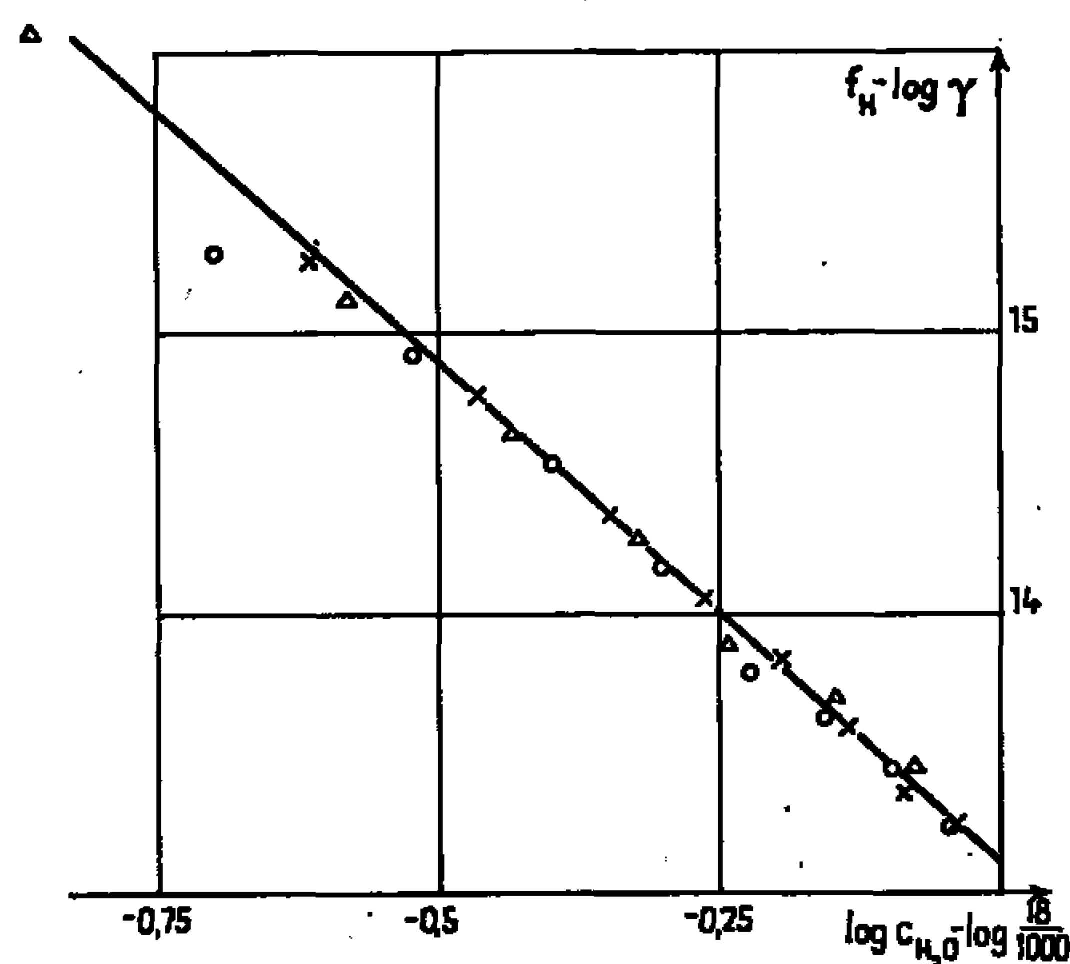


Fig. 2. — Mélanges eau-IPP (Δ), eau-DAE (×), eau-ETA (O).

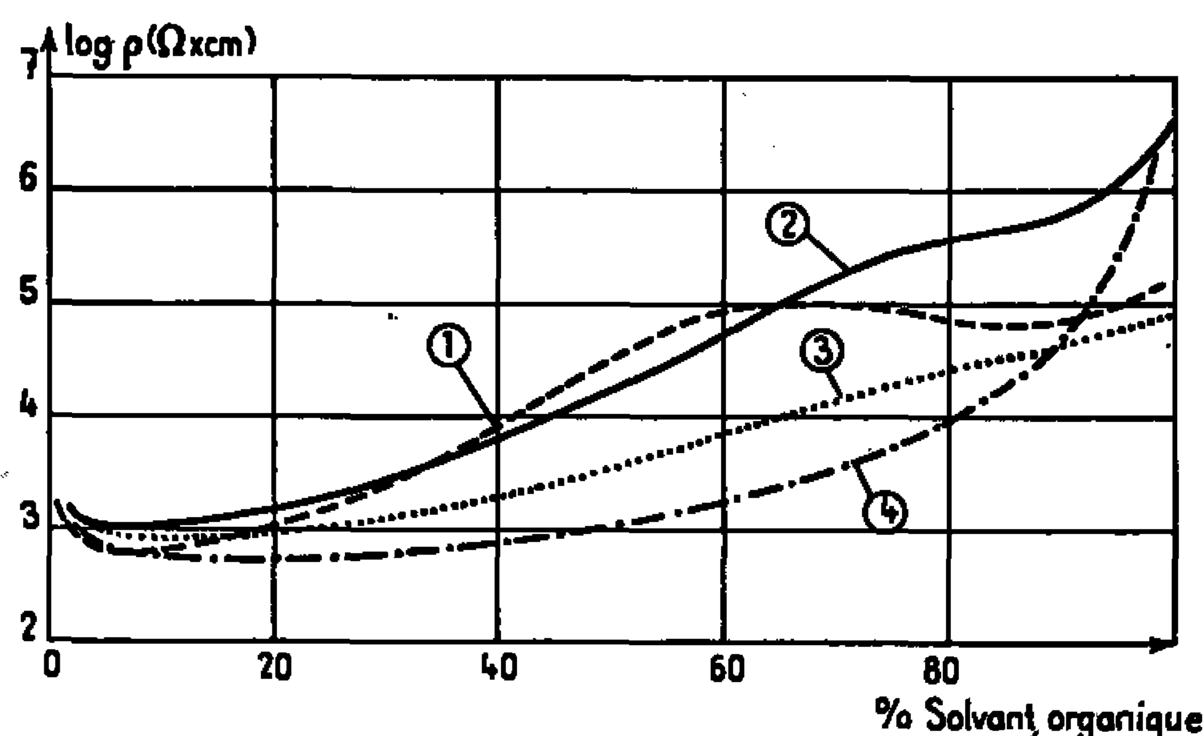


Fig. 3. — Mélanges eau-ETD (1), eau-DAE (2), eau-ETA (3), eau-AcOH (4).

plus grande mobilité de l'ion H_3O^+. Ces valeurs assez élevées de conductivité nous ont permis d'envisager la mesure de la constante diélectrique de ces mélanges avec un décamètre DK 03 (*voir* tableau). La mesure n'est pas possible sur toute l'étendue du domaine eau-amine mais nous avons assez de résultats pour les comparer avec les valeurs estimées sur une variation linéaire depuis l'eau jusqu'à RNH_2. On constate ainsi :

— avec le DAE que la linéarité est suivie dans le domaine accessible (50-100 %);

— avec l'éthanolamine, la linéarité n'est pas respectée et la valeur de D dans l'ETA pure est 31,4 (et non 37,7 comme elle a été reportée);

Constante diélectrique de divers mélanges à 25°C en fonction du pourcentage en masse.

1. Mélanges eau-DAE.

% DAE...........	100	94,5	89,0	83,7	78,0	72,8	67,7	62,5	57,3	52,3
D................	9,25	$12{,}8_5$	$16{,}6_5$	20,0	24,0	27,5	31,0	34,6	38,0	42,5
					(..... ± 0,1 ....)			(..... ± 0,2 ....)		

2. Mélanges eau-ETA.

% ETA...........	100	95,0	90,4	85,5	80,5	76,2
D................	31,4	35,0	37,4	40,5	43,8	Voisin de 45,8
	(........ ± 0,1 ....)				(± 0,2)	

3. Mélanges eau-ETD.

% ETD...........	96,6	91,2	85,9	80,8	74,8	71,0	66,0	61,0	56,0	50,8
D................	14,4	18,4	22,8	26,7	31,7	35,0	38,8	43,1	47,3	50,8

4. Mélanges eau-AcOH.

% AcOH.........	100	95,2	... mesure impossible ...	0
D................	6,27	14,0		78,7

— avec l'éthylènediamine (ETD) la courbe s'écarte de la droite et donne des D plus élevées, d'autre part la valeur 14,2 pour l'ETD anhydre nous semble un peu élevée : notre montage ne nous permet pas d'opérer avec un pareil solvant anhydre mais il est vraisemblable qu'à 25°C la valeur correspondante de D ne dépasse pas 12,5;

— avec l'acide acétique enfin, la conductivité est trop élevée pour qu'on puisse faire des mesures hors de l'intervalle 95-100 %. Nous ferons remarquer cependant que la mesure nous donne D = 14 pour 95,2 % AcOH alors qu'on prévoit D = 9,8 par l'approximation linéaire. Dans ces divers cas on ne peut donc pas utiliser cette approximation pour la recherche d'éventuelles corrélations entre les propriétés du solvant mixte et la constante diélectrique globale.

(*) Séance du 19 décembre 1966.
(1) R. Gaboriaud, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 282.
(2) O. Fillaux, R. Gaboriaud et R. Schaal, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 989.
(3) S. Kilpi et A. Meretoja, *Z. Phys. Chem.*, A, 177, 1936, p. 442.

(*Faculté des Sciences de Paris, Laboratoire de Chimie IV, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude de la diffusion convective, en régime turbulent, à la surface d'un anneau tournant.* Note (*) de M. Michel Daguenet et Mme Jane Robert, présentée par M. René Lucas.

On étudie, en régime turbulent, à l'aide d'une électrode de platine à anneau tournant, les variations du nombre de Nusselt (Nu) en fonction des nombres de Reynolds (Re) et de Prandtl (Pr). On trouve que Nu est proportionnel à $Re^{0,9}$ et à $Pr^{1/3}$.

En régime turbulent, l'expression du flux limite de diffusion sur une surface obéit à une relation de la forme [1] :

$$\text{Nu} = a K^{\frac{1}{2}} \text{Pr}^n \text{Re}. \tag{1}$$

Dans cette expression, Nu, Pr, Re sont respectivement les nombres de Nusselt, Prandtl et Reynolds; *a*, un coefficient numérique, variable selon la surface; K un coefficient de frottement, fonction généralement de Re; *n*, un exposant numérique qui dépend de la loi d'amortissement de la turbulence dans la couche de viscosité. A notre connaissance, les études expérimentales n'ont pas encore permis de trancher entre les différentes hypothèses qui ont été proposées concernant cette loi.

Nous allons montrer que l'emploi d'une électrode à anneau tournant permet de vérifier avec une bonne précision la relation (1) et de préciser la valeur de l'exposant *n*. L'usage d'un anneau tournant plutôt que d'un disque nous évite, en effet, de mesurer un courant dont une fraction, plus ou moins importante suivant la vitesse angulaire, correspondrait au régime laminaire qui persiste dans la région centrale du disque [2].

Dans ce but, nous mesurons le courant limite de réduction de l'iode ($I_3^- + 2e \rightarrow 3I^-$) sur des électrodes de platine dans une solution N/10 en KI et désoxygénée. Les anneaux utilisés pour nos expériences sont constitués par la base d'un tronc de cône très aplati (la méridienne coupe le plan de base sous un angle de 11°), dont le centre est isolé électriquement, raccordé à une tige cylindrique de 6 mm de diamètre. Avant les mesures, la surface de platine, obtenue par dépôt électrolytique, est polie à l'alumine puis au diamant, ce qui permet d'abaisser la valeur moyenne de la dénivellation quadratique de la surface à 40 ± 10 Å. Les surfaces latérales des électrodes sont protégées par un vernis isolant inerte aux solutions utilisées. L'ensemble du dispositif de mesure a déjà été décrit [3].

Nous définissons ici les nombres de Nusselt, Reynolds et Prandtl de la façon suivante :

$$\text{Nu} = i\frac{R_0 + \Delta R}{S_a c D z F}, \qquad \text{Re} = \frac{(R_0 + \Delta R)^2 \Omega}{\nu}, \qquad \text{Pr} = \frac{\nu}{D},$$

avec *i*, courant limite de diffusion; R_0, rayon de la région inerte du disque; ΔR, largeur de l'anneau, $R_0 + \Delta R$, rayon total du disque; S_a, aire de

l'anneau; c et D respectivement la concentration dans la solution et le coefficient de diffusion de l'ion I_3^-; ν, la viscosité cinématique de la solution; Ω, la vitesse angulaire du disque; z, le nombre de charges transportées par la réaction électrochimique; F, le Faraday.

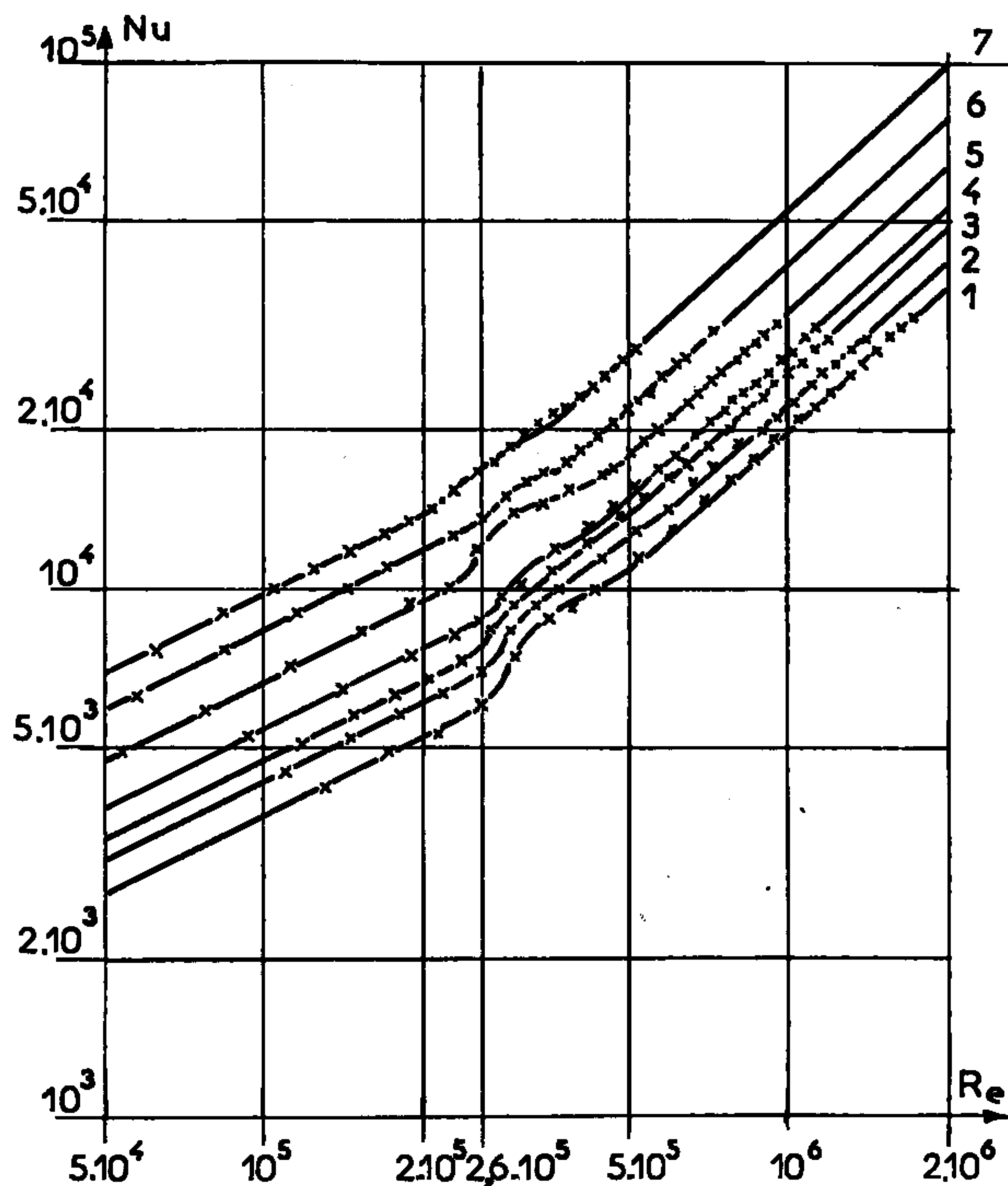


Fig. 1. — Variation du nombre de Nusselt en fonction du nombre de Reynolds pour différentes valeurs du nombre de Prandtl. 1, Pr = 345; 2, Pr = 510; 3, Pr = 775; 4, Pr = 1212; 5, Pr = 1980; 6, Pr = 3440; 7, Pr = 6450.

La figure 1 donne, en coordonnées logarithmiques, les variations de Nu, obtenues à 2 % près avec l'aide de Mlle Vanhaecht, en fonction de Re pour différentes valeurs du nombre de Prandlt comprises entre 345 et 6 450. Chaque point représente la valeur moyenne des mesures effectuées pour plusieurs concentrations en ions I_3^- comprises entre 1.10^{-3} et 3.10^{-3} moles/l avec un anneau de caractéristiques : $R_0 = 4{,}700$ cm et $\Delta R = 0{,}257$ cm.

Ces mesures montrent que pour $Re > 2{,}7.10^5$ le nombre de Nusselt n'est plus proportionnel à $Re^{1/2}$, ce qui indique que le régime cesse d'être laminaire. Cette valeur critique est identique à celle que nous avions déjà trouvée avec une électrode à disque tournant ([4]). Pour des nombres de Reynolds supérieurs à $2{,}7.10^5$, Nu devient proportionnel à $Re^{0,9}$, résultat conforme aux prévisions de Lévitch ([1]) qui admet que le coefficient de frottement K est, en régime turbulent, proportionnel à $Re^{-1/5}$.

La figure 2 représente en coordonnées logarithmiques les variations de Nu en fonction de Pr pour plusieurs valeurs de Re. Conformément à la théorie, en régime laminaire les courbes obtenues sont des droites de pente 1/3 (courbes 1 et 2). En régime turbulent, on constate que les droites

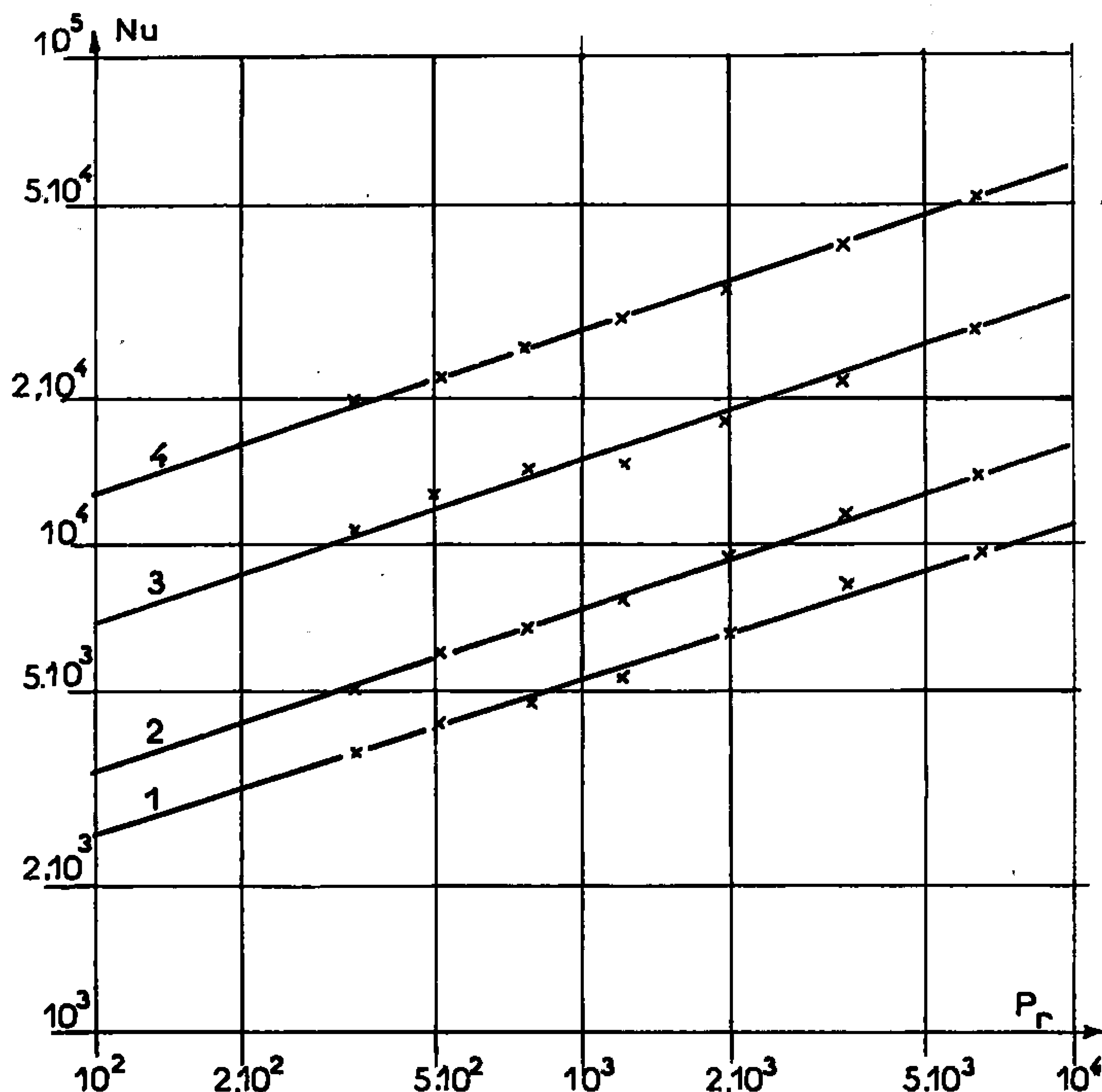


Fig. 2. — Variation du nombre de Nusselt en fonction du nombre de Prandtl pour différentes valeurs du nombre de Reynolds. 1, Re = 10^5; 2, Re = 2.10^5; 3, Re = 5.10^5; 4, Re = 10^6.

(courbes 3 et 4) ont également une pente de 1/3. Ce résultat signifie que dans la couche visqueuse l'amortissement de la turbulence est progressif (4) et proportionnel à la distance à la paroi (5).

(*) Séance du 19 décembre 1966.

(1) V. G. Levitch, *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice Hall, 1962 (traduit du russe).

(2) M. Daguenet et J. Robert, *J. Chim. Phys.* (sous presse).

(3) M. Daguenet, *Thèse*, Paris, 1965, *Publ. scient. et tech. Min. Air* (sous presse).

(4) M. Daguenet et J. Robert, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1125.

(5) Lin, Moulton et Putnam, *Ind. and Eng. Chem.*, 45, 1953, p. 636 et Vielstich, *Z. Electrochem.*, 57, 1953, p. 646.

(*Laboratoire de Physique des Liquides et d'Électrochimie,*
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e
et *Laboratoire de Chimie physique*
de l'École Supérieure de Physique et de Chimie,
10, rue Vauquelin, Paris, 5e.)

MAGNÉTOCHIMIE. — *Étude magnétochimique de la réduction du* $MnO_2\gamma$. Note (*) de MM. **Jean Labat** et **Jean-Paul Gabano**, présentée par M. Adolphe Pacault.

Au cours de la réduction chimique et électrochimique du $MnO_2\gamma$, le moment magnétique de l'atome de manganèse croît conformément aux structures électroniques successives des ions Mn (IV), Mn (III) et Mn (II) et la température de Curie subit une variation parallèle. Les limites de la réduction chimique et de l'activité dépolarisante du bioxyde semblent être liées à la formation d'une structure antiferromagnétique qui bloquerait les mécanismes de réduction.

Des travaux précédents [(1), (2)] ont montré l'influence de l'état de division sur les propriétés magnétiques, l'activité dépolarisante et catalytique du bioxyde de manganèse et, récemment, une étude magnétochimique (3) a été effectuée sur du bioxyde de manganèse γ ayant subi une réduction électrochimique limitée.

Réduction chimique du $MnO_2\gamma$. — L'alcool cinnamique en solution xylénique permet de réduire, suivant une réaction topochimique, $MnO_2\gamma$ en un oxyde inférieur qu'on peut formuler de manière simplifiée par MnO_x, x étant compris entre 1,5 et 2 selon la température de réaction (4). La teneur en manganèse et le degré d'oxydation x sont déterminés par analyse chimique [(5), (6)].

La susceptibilité magnétique des oxydes ainsi obtenus a été mesurée, d'une part à température ordinaire, selon une méthode déjà utilisée par l'un de nous (7), d'autre part en fonction de la température, de 77 à 293°K, sous atmosphère inerte (hélium) par la méthode de Faraday. Ces oxydes sont paramagnétiques et obéissent à la loi de Curie-Weiss malgré une légère courbure aux très basses températures de la droite $1/\chi = f(T)$ provoquée, soit par l'adsorption, sur l'échantillon, de traces résiduelles d'oxygène dans l'enceinte de mesure, soit par l'apparition de ferrimagnétisme : cette anomalie devrait faire l'objet d'une étude expérimentale précise. Les résultats sont rassemblés sur les figures 1 (*a*), (*b*) et (*c*) où l'on a porté en abscisse le degré d'oxydation x et en ordonnée la susceptibilité magnétique χ_{Mn}^{20} de l'atome-gramme de manganèse à 20°C (1 *a*), le moment magnétique effectif p en magnétons de Bohr (1 *b*), la température de Curie θ (1 *c*).

La susceptibilité magnétique χ_{Mn}^{20} (courbe 1 *a*) atteint une valeur maximale pour $x = 1,75$ environ; ce résultat ne semble pas pouvoir être relié directement à la variation brutale des données cristallographiques qui apparaît pour cette valeur du degré d'oxydation (4), car seuls p et θ sont des paramètres représentatifs des caractéristiques physiques de ces oxydes.

Pour les valeurs de x supérieures à 1,6, la variation de p en fonction de x (*fig.* 1 *b*) est linéaire et la droite obtenue, bien que légèrement déplacée par rapport à la droite théorique (tracé discontinu), lui est sensiblement parallèle; ceci semble montrer que la réduction initiale de Mn(IV) s'effectue

normalement en Mn(III). Cependant, comme le moment magnétique de Mn(II) se trouve sur la même droite théorique, la variation de p en fonction de x reste linéaire et ne permet donc pas de déterminer si la réduction de Mn(IV) s'effectue successivement ou simultanément

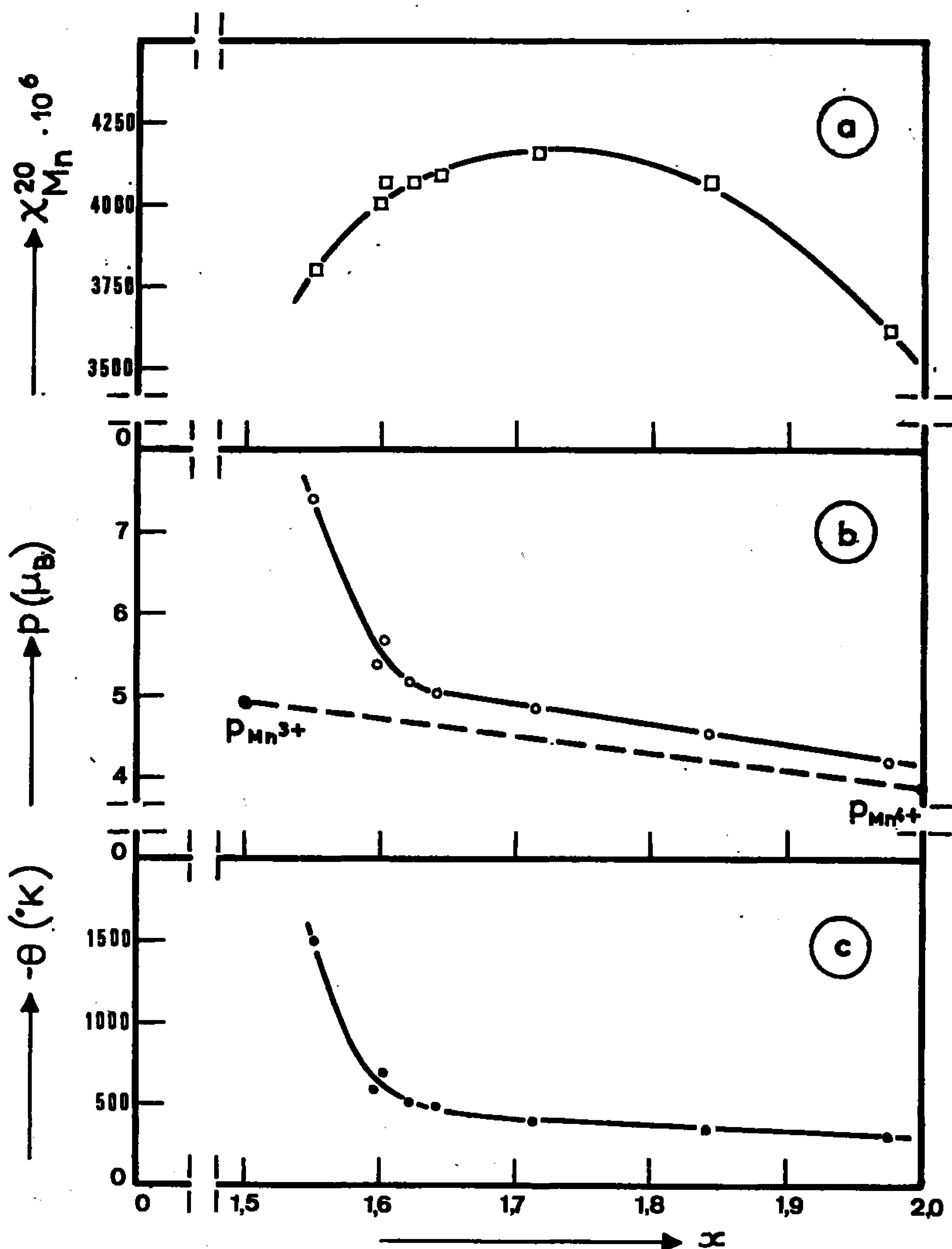


Fig. 1.

en Mn(III) et Mn(II) ou même directement en Mn(II), alors qu'il avait été possible dans le cas de l'oxydoréduction des hydroxydes de nickel de différencier les états de valence du nickel ([8]).

Le champ cristallin déjà intense pour MnO_2 ($\theta = -320$°K) devient de plus en plus fort au cours de la réduction (*fig.* 1 *c*), révélant ainsi une croissance des interactions entre les ions paramagnétiques voisins. Ces inter-

actions augmentent d'intensité jusqu'à l'apparition, pour une valeur de x voisine de 1,6, d'une structure antiferromagnétique qui est suggérée par les valeurs anormalement élevées du moment magnétique p, et l'oxyde, bien qu'incomplètement réduit, perd alors toute réactivité chimique vis-à-vis de l'alcool cinnamique. L'étude thermomagnétique de 77 à 293°K n'a pas permis de déterminer la température de transition T_λ; des mesures à températures plus élevées ne sont pas possibles du fait de l'instabilité de cet oxyde. A titre de comparaison, il est utile de rappeler que, malgré

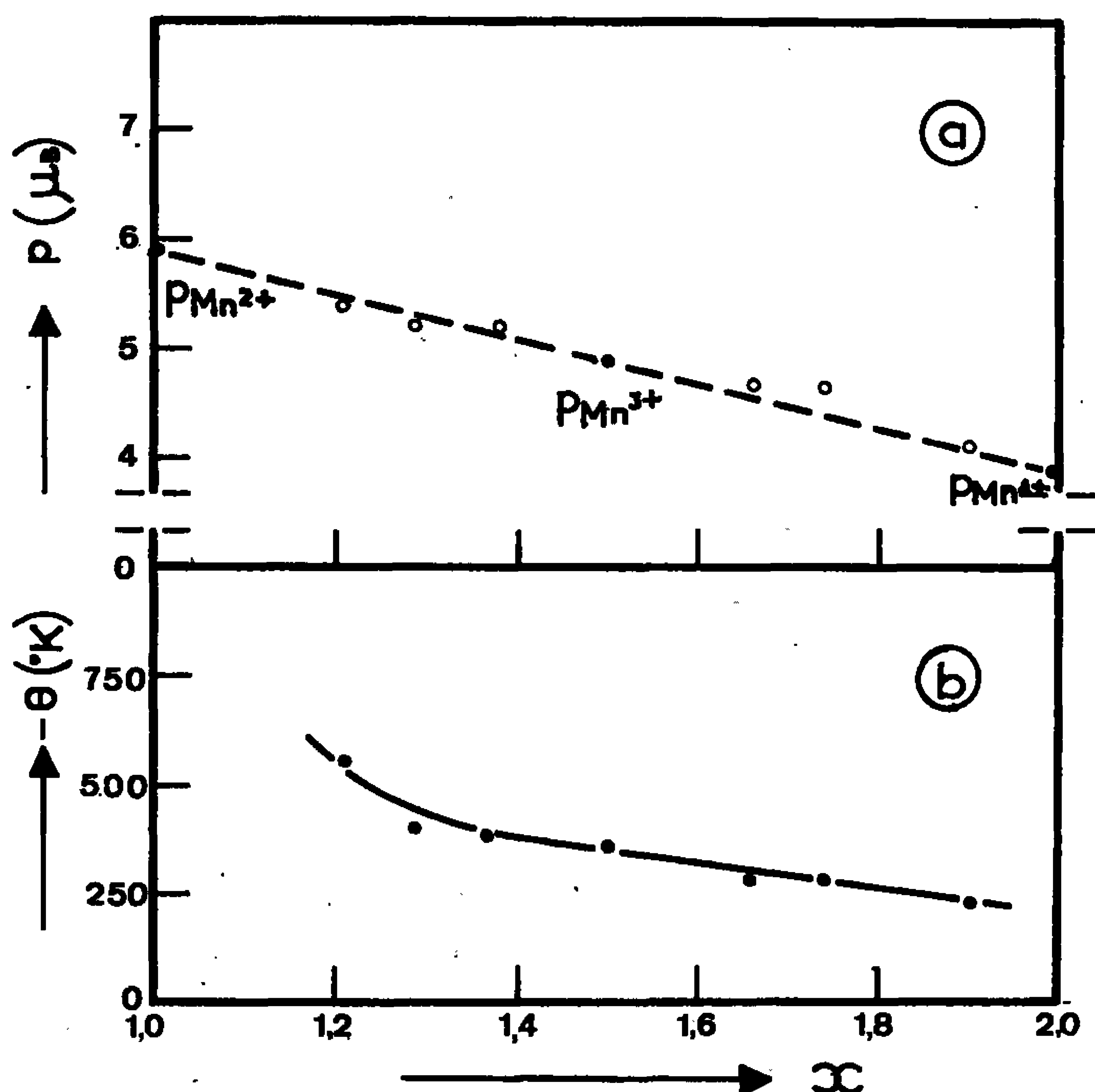


Fig. 2.

une structure cristalline différente, la manganite MnOOH ($x = 1,5$) a une susceptibilité magnétique pratiquement indépendante de la température entre 88 et 298°K (9).

Réduction électrochimique du $MnO_2\gamma$. — Un dépôt très fin (épaisseur de l'ordre du micron) de $MnO_2\gamma$ a été effectué sur des baguettes de graphite spectroscopiquement pur par oxydation anodique d'une solution acide de SO_4Mn (10). L'oxyde formé est ensuite réduit à 25°C dans une solution de KOH (9 N), sous 2.10^{-2} mA/cm², pendant des temps variables. Sur la poudre obtenue par grattage superficiel des baguettes, on effectue les mesures magnétiques et le dosage du manganèse; la valeur de x est déterminée à partir du nombre de coulombs utilisés pour la réduction. Les résultats obtenus sont portés sur la figure 2.

Ces mesures sont moins précises que les précédentes, à cause d'une part, de la correction importante due à la présence de graphite mélangé à l'oxyde de manganèse et, d'autre part, de la solubilité non négligeable de Mn(II) et Mn (III) dans l'électrolyte, ce qui provoque une certaine indétermination sur le degré d'oxydation du dépôt résiduel dont on mesure la susceptibilité.

Néanmoins, on constate que la variation de p en fonction de x est en bon accord avec la théorie et que le champ cristallin est moins intense (valeurs de θ plus faibles); la réactivité de l'oxyde est donc accrue par rapport au cas précédent et la réduction peut se poursuivre dans un domaine beaucoup plus étendu jusqu'à une valeur de x proche de 1; la comparaison des résultats obtenus suivant les deux modes de réduction étudiés n'est pas possible car les conditions expérimentales diffèrent notablement. Cependant, un phénomène équivalent apparaît dans les deux cas : les interactions dues à une forte concentration en ions paramagnétiques diminuent la réactivité des oxydes.

En conclusion, il semble que les limites de la réduction chimique de $MnO_2\gamma$ ainsi que de ses propriétés dépolarisantes soient liées à la faible dilution des ions paramagnétiques dans la substance et à la formation d'un réseau antiferromagnétique dans lequel l'existence de liaisons dans les directions d'antiferromagnétisme augmente la stabilité et, en conséquence, diminue sa réactivité chimique et électrochimique.

(*) Séance du 7 décembre 1966.

(1) J. Amiel, J. Brenet et G. Rodier, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 60.
(2) P. W. Selwood, R. P. Elschens, M. Ellis et K. Wethington, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1948, p. 3039.
(3) S. Ghosh et J. Brenet, *Ber. Buns. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 723.
(4) J. P. Gabano, B. Morignat, E. Fialdes, B. Emery et J.-F. Laurent, *Z. Phys. Chem.*, 46, 1965, p. 359.
(5) G. Gattow et H. G. Wendlandt, *Z. Anal. Chem.*, 174, 1960, p. 15.
(6) J. P. Gabano, B. Morignat et J.-F. Laurent, *Electrochim. Acta*, 9, 1964, p. 1093.
(7) J. Labat et A. Pacault, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4963.
(8) J. Labat, *Ann. Chim.*, 9, 1964, p. 399; A. Pacault et J. Labat, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5421.
(9) T. E. Moore, M. Ellis et P. W. Selwood, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 856.
(10) A. Kozawa et J. F. Yeager, *J. Electrochem. Soc.*, 112, 1965, p. 959.

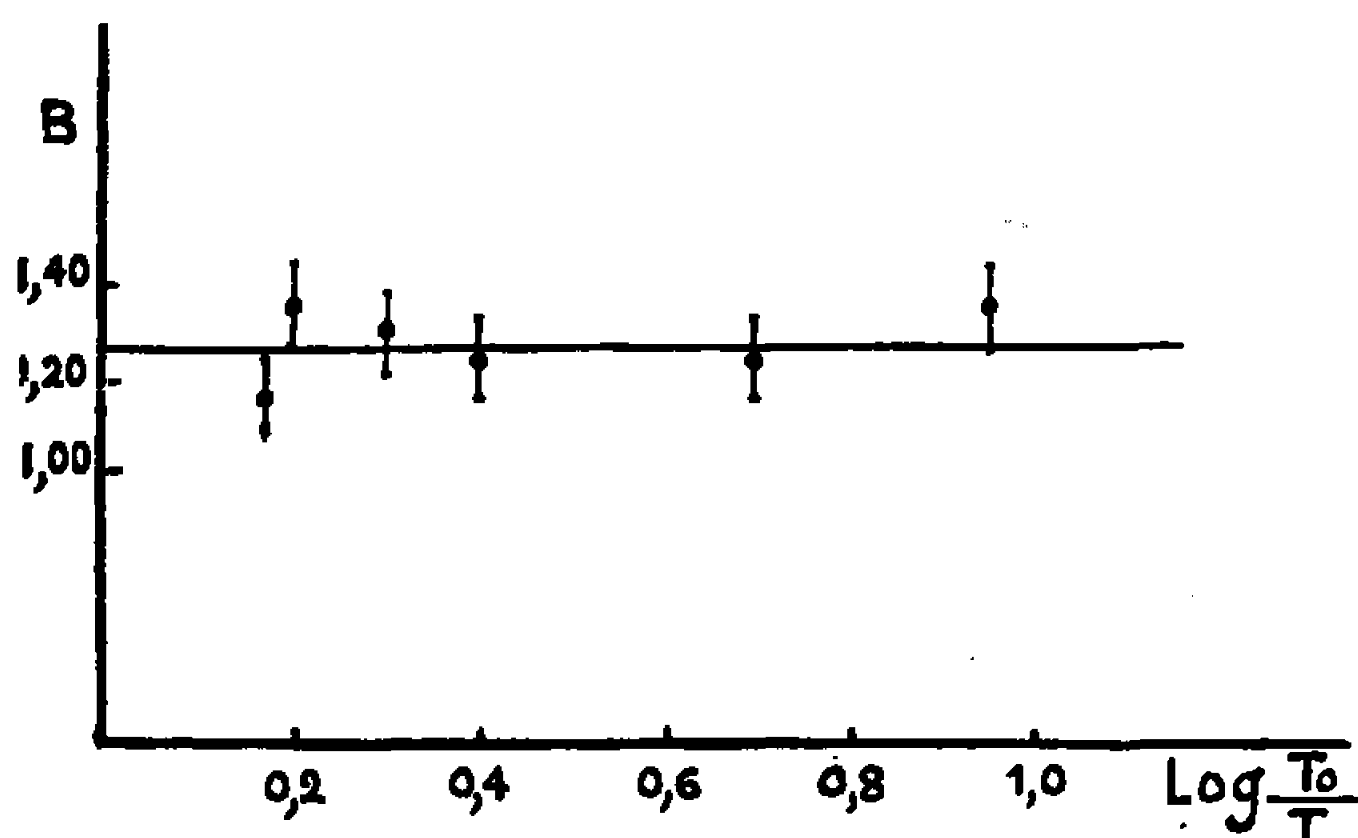
(Laboratoire de Recherches fondamentales, Société des Accumulateurs fixes et de Traction, 156, avenue de Metz, Romainville, Seine Saint-Denis, rue Georges Leclanché, Poitiers, Vienne.)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Intensités et largeurs de bandes de quelques composés en* RCX_2 *dans différents solvants.* Note (*) de Mme ÉLISE DERVIL, présentée par M. Jean Lecomte.

Nous avons mesuré l'intensité et la largeur de la bande ν_{C-Cl} de quatre composés en RCX_2 dans différents solvants.

Notre étude a porté sur les variations de largeur et d'intensité de la bande de valence C-Cl_{as} du chlorure de méthylène, du dichloroéthane, du *cis*-1.2-dichloroéthylène, du *trans*-1.2-dichloroéthylène dans différents solvants.

Nous disposions, d'un spectrographe « Perkin-Elmer », simple faisceau, à prisme de sodium. La largeur s de fente spectrale variant entre 1,8 et 2,2 cm^{-1}, le rapport $s/\Delta\nu_a$ étant généralement inférieur à 0,20, nous pouvons



$B = 1/Cl \int \log(T_0/T)\, d\nu = f[\log(T_0/T)]$.

Bande ν_{C-Cl} de CH_2Cl_2 dans le nitrométhane.

admettre que les valeurs expérimentales des largeurs de bandes sont très proches des valeurs vraies.

Les concentrations utilisées n'ont jamais excédé 0,2 mole/l. Nous avons pour chaque composé étudié six à huit solutions et vérifié la validité de la loi de Beer-Lambert.

Les intensités ont été déterminées soit par mesure directe [méthode de Ramsay I ([1])], les bandes ayant sensiblement un profil de Lorentz, soit par planimétrie (domaine de fréquence de $\pm$ 50 cm^{-1} de chaque côté du sommet de la bande); dans ce cas, nous avons porté $B = 1/Cl \int \log T_0/T\, d\nu$ en fonction de $\log T_0/T$, l'intensité est alors donnée par la valeur de l'ordonnée à l'origine (*figure*). Une séparation graphique a été souvent nécessaire, les bandes ν_s et ν_{as} étant proches l'une de l'autre.

Aucune correction d'aile n'a été faite.

RÉSULTATS :

TABLEAU I.

Intensités et largeurs de bandes dans différents solvants de quatre composés ayant la formule générale : RCX_2.

		CH_2Cl_2.	$C_2H_4Cl_2$.	Cis-1.2-$C_2H_2Cl_2$.	Trans-1.2-$C_2H_2Cl_2$.
Corps pur.	ν (cm⁻¹)	742	710	849	818,5
	Δν (cm⁻¹)	16	17	13,5	15
	10^{-3} A (cm/mmole)	14,5	–	–	–
Cyclohexane.	ν	745	718,5	–	–
	Δν	9,5	9	–	–
	10^{-3} A	9,7	7,15	–	–
n-hexane.	ν	–	–	853	–
	Δν	–	–	8,5	–
	10^{-3} A	–	–	7,15	–
Sulfure de carbone.	ν	742	715	–	815,5
	Δν	9,5	9,5	–	9
	10^{-3} A	12,5	6,5	–	14,0
Nitrométhane.	ν	738,5	709	843,5	813
	Δν	11,5	11,5	8	10
	10^{-3} A	13,6	4,74	6,42	12,0
p-dioxanne.	ν	736	708,5	–	810
	Δν	12,5	12	–	10
	10^{-3} A	15,5	6,48	–	12,6
Acétone.	ν	–	–	842,5	–
	Δν	–	–	9,5	–
	10^{-3} A	–	–	6,75	–

FRÉQUENCES ET LARGEURS DE BANDES. — La précision est ici de $\pm$ 0,5 cm⁻¹ pour les solutions et de 1 cm⁻¹ pour le corps pur (la bande étant très forte, la détermination est plus délicate).

Nos valeurs de fréquences sont en assez bon accord avec celles données par Hallam et Ray [2].

Nous pouvons observer une diminution de la fréquence ainsi qu'un élargissement de la bande en passant des solvants non polaires aux solvants polaires.

D'autre part, pour tous ces composés, la largeur de bande est bien plus importante pour le corps à l'état pur que pour le corps en solution.

INTENSITÉS. — Les valeurs mentionnées ci-dessus correspondent à la moyenne des valeurs obtenues par les méthodes de Ramsay I et IL La précision de ces mesures n'excède guère 5 à 10 %.

Aucune variation systématique n'est à observer (tableau I).

Les intensités pour les corps purs ne peuvent être mesurées par absorption, les bandes étant trop fortes. Nous avons déterminé seulement l'intensité de la bande $\nu_s + \nu_a$ du chlorure de méthylène par une méthode de dispersion, et nous avons trouvé une valeur de $1,45.10^4$ cm/mmole, valeur en accord avec celle donnée par W. H. Prichard et W. T. Orville-Thomas [3].

Les autres intensités ne sont pas mesurables, car cette méthode nécessite des bandes suffisamment isolées.

Conclusion. — La comparaison des largeurs de bandes révèle des différences notables entre le corps pur et sa solution. Une étude à l'état gazeux s'impose pour des intensités, les variations observées étant en général du même ordre que les erreurs expérimentales. Cette étude est en cours et fera l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 19 décembre 1966.

(1) D. A. Ramsam, *J. Amer Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 72.
(2) Hallam et Ray, *Trans. Faraday Soc.*, 49, 1961, p. 1298.
(3) W. H. Prichard et W. J. Orville-Thomas, *Trans. Faraday. Soc.*, 59, 1963, p. 2218.

(*Laboratoire de Recherches physiques, Département Infrarouge,*
tour 22, 9, quai *Saint-Bernard, Paris,* 5e.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Évolution des carbures de fer au cours du revenu de la martensite.* Note (*) de MM. **Paul Fau**, **Roland Bigot** † et **René Faivre**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les analyses thermodilatométrique et radiocristallographique ainsi que la microdiffraction électronique sur répliques d'extraction mettent en évidence la formation, dès 120°C, du carbure ε (ou hexagonal), sa transformation entre 280 et 350°C en carbure χ (ou de Hägg) et la transformation entre 450 et 500°C de ce dernier carbure en cémentite.

Notre étude principale a porté sur un alliage fer-carbone, légèrement hypereutectoïde, à 0,96 % de carbone. Cependant, lorsque les phénomènes qui se déroulaient dans cet alliage n'étaient pas assez nets, nous comparions son comportement, soit à celui d'alliages plus chargés en carbone (1,57 et 2,03 %), soit à celui d'alliages ternaires contenant, outre le fer et le carbone, du silicium, du manganèse ou encore du molybdène. Certains phénomènes étaient ainsi exaltés ou seulement déplacés dans l'échelle des températures et la transposition d'un cas à l'autre, nous permettait de conclure.

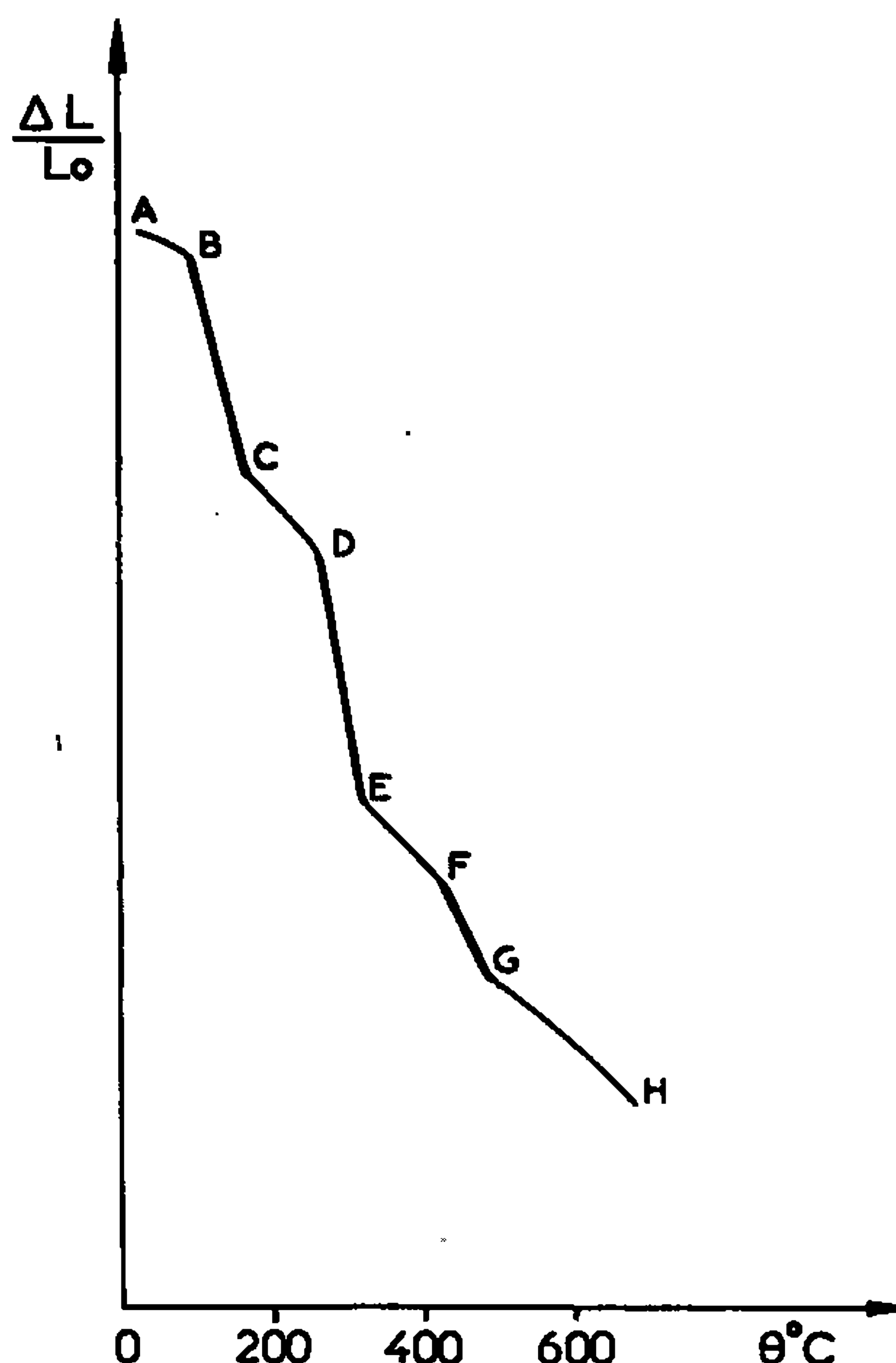


Fig. 1. — Courbe d'analyse thermodilatométrique en température croissante effectuée sur l'alliage fer-carbone à 0,96 % C ayant subi une trempe étagée depuis 950°C jusqu'à — 5°C (eau salée) puis —196°C (azote liquide).

AB, CD, EF, GH : dilatation pure.

Réactions de précipitation et de transformation des carbures :



BC, $\alpha' \rightarrow \alpha'' + \varepsilon$; DE, $\varepsilon \rightarrow \chi$; FG, $\chi \rightarrow Fe_3C$.

Tous nos alliages ont été élaborés par coulée sous vide au four à induction à partir de fer ex-carbonyle ONIA (CN-S 1450) à 0,040 % de carbone, 0,022 % d'azote et 0,22 % d'oxygène, de carbone pour analyse spectrographique et, éventuellement, de silicium à 99,9 %, de manganèse à 99,9 % ou de molybdène à 99,95 %. Les charges étaient frittées de façon à faciliter un chauffage uniforme et limiter les pertes en carbone et en éléments d'addition. Les creusets étaient fabriqués en pisé de Péchiney HF, BS renfermant 70 % de Al_2O_3, 29 % de MgO, 0,5 % de SiO_2 et 0,5 % de CaO.

La structure martensitique de ces alliages était obtenue par trempe étagée depuis 950°C (ou 1130°C dans le cas de l'alliage à 2,03 % de carbone) à — 5°C puis de — 5 à — 196°C. Le premier milieu refroidissant était de l'eau salée dont le pouvoir de refroidissement est supérieur d'environ 20 % à celui de l'eau pure [1]. Le second était l'azote liquide. Cette structure martensitique était pratiquement exempte d'austénite résiduelle même dans le cas de l'alliage à 2,03 % de carbone.

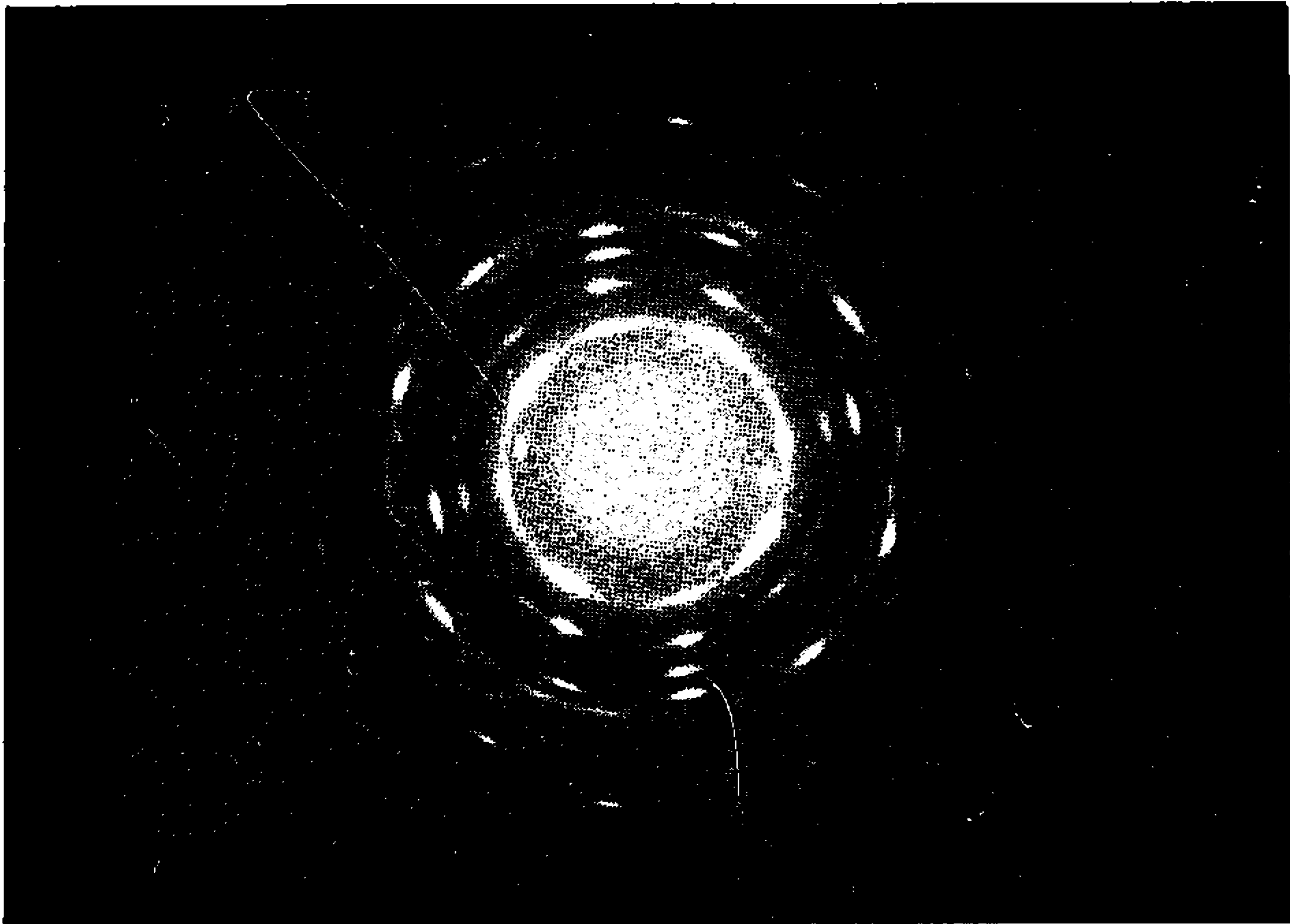
La figure 1 représente la courbe d'analyse thermodilatométrique, en température croissante, de l'alliage fer-carbone à 0,96 % de carbone ayant subi la trempe étagée martensitique depuis 950°C. Les segments AB, CD, EF et GH de pente légèrement négative, représentent sensiblement la loi de dilatation pure de la matrice. Les clichés de diffraction de rayons X effectués par réflexion sur les carbures déchaussés de la matrice par attaque au nital à 40 % d'acide nitrique puis arrachés à l'aide d'un grattoir et les clichés de microdiffraction des électrons effectués sur répliques d'extraction montrent que le segment BC correspond à la formation du carbure hexagonal ε, le segment DE à la transformation de ce carbure en carbure χ, ou de Hägg et le segment FG à la transformation du carbure de Hägg en cémentite. Les clichés de microdiffraction électronique 1, 2 et 3 de la planche hors texte définissent les meilleures conditions d'identification des trois carbures cependant que les courbes 4, 5 et 6 d'enregistrement du diffractogramme montrent comment ces carbures, même coexistants, se distinguent les uns des autres par diffraction des rayons X.

Nous avons pu observer directement, sur une réplique d'extraction, la transformation du carbure ε en carbure de Hägg, en élevant volontairement la température de l'objet par accroissement de l'intensité du

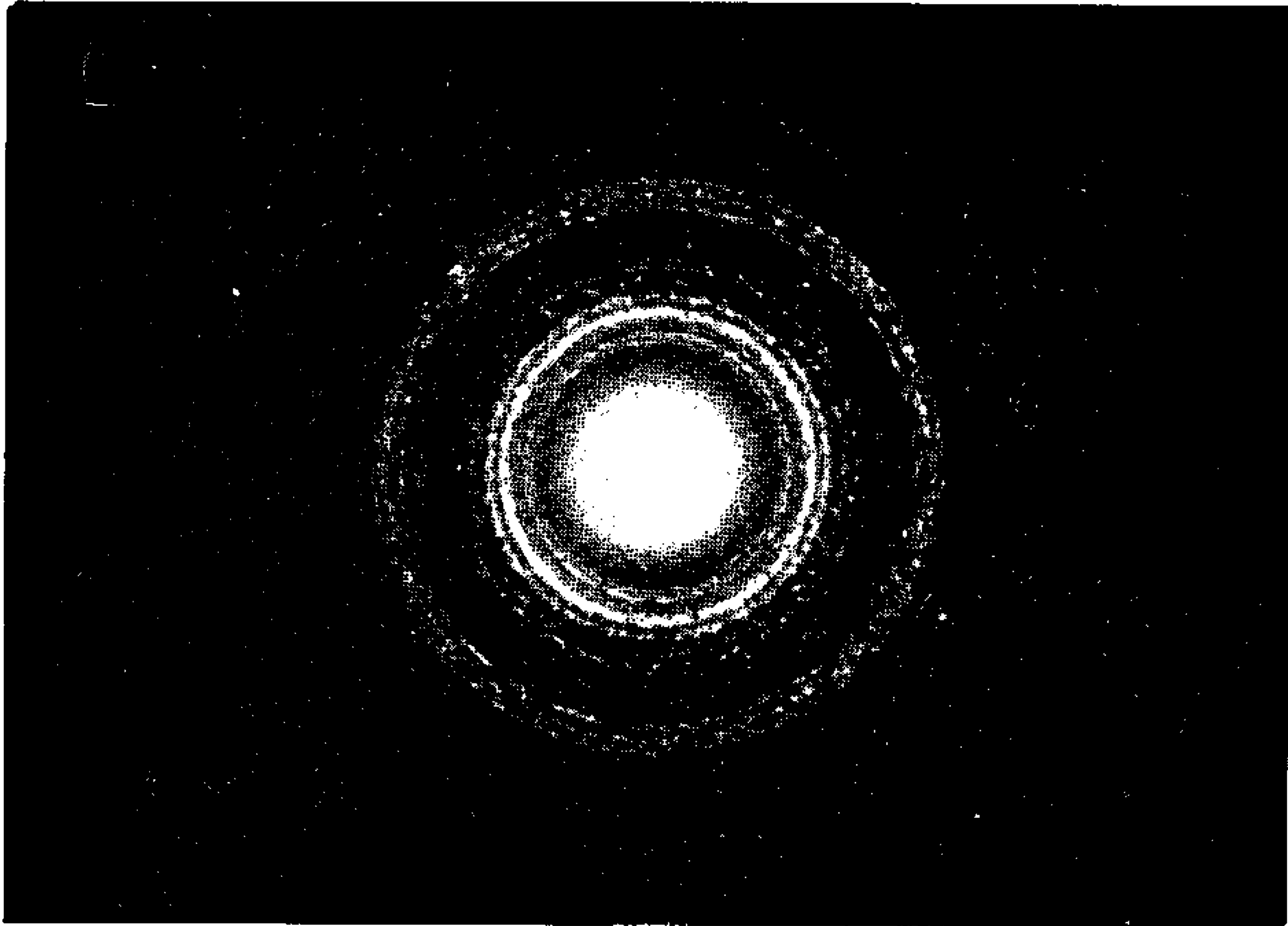
EXPLICATION DES PLANCHES.

Clichés de microdiffraction des électrons.

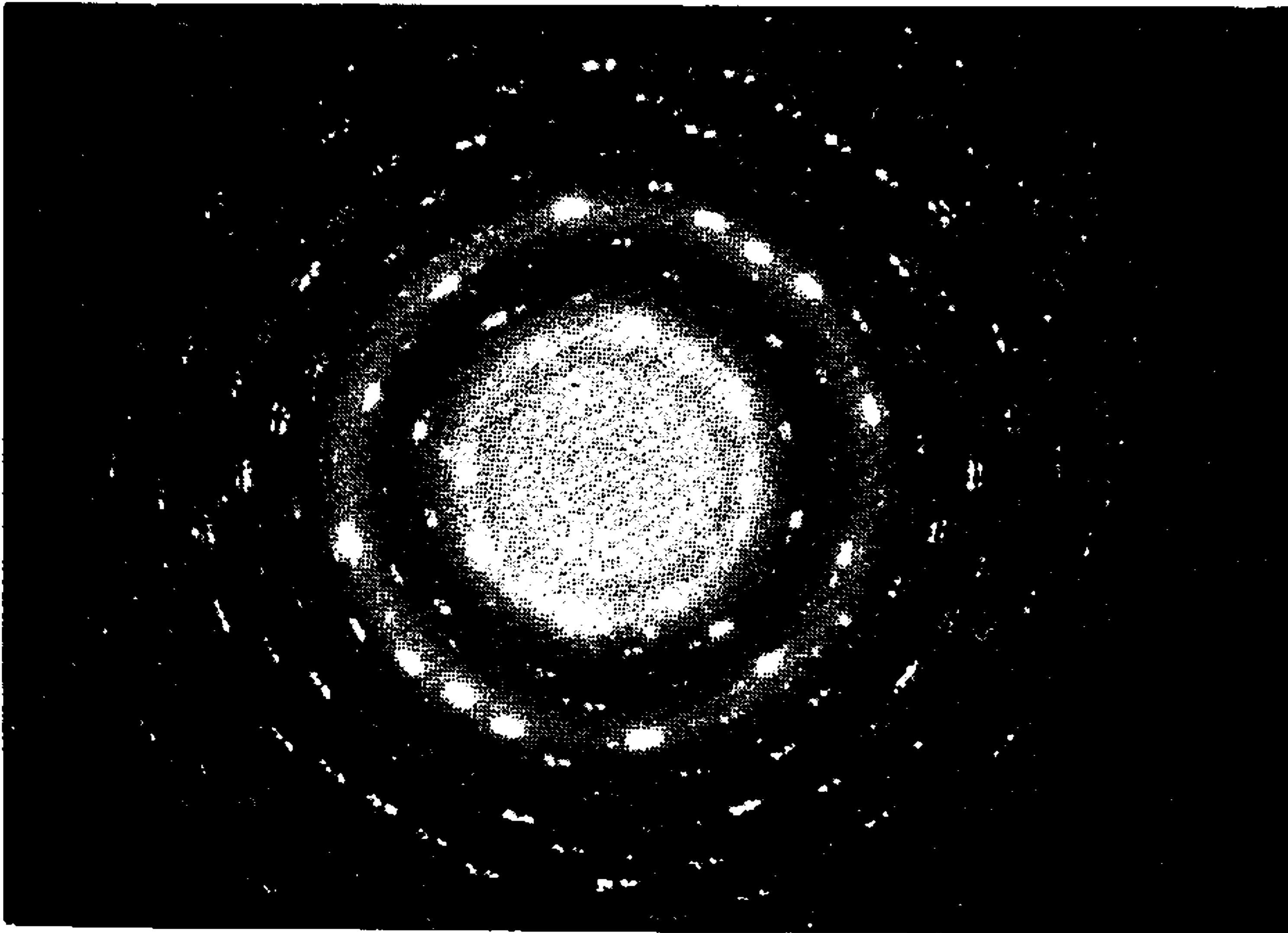
(1) Carbure hexagonal ε. Texture fibreuse complexe imposée par la matrice martensitique.
(2) Carbure de Hägg χ. Texture polycristalline sans relation d'orientation avec la matrice.
(3) Cémentite Fe_3C à cristallisation grossière.



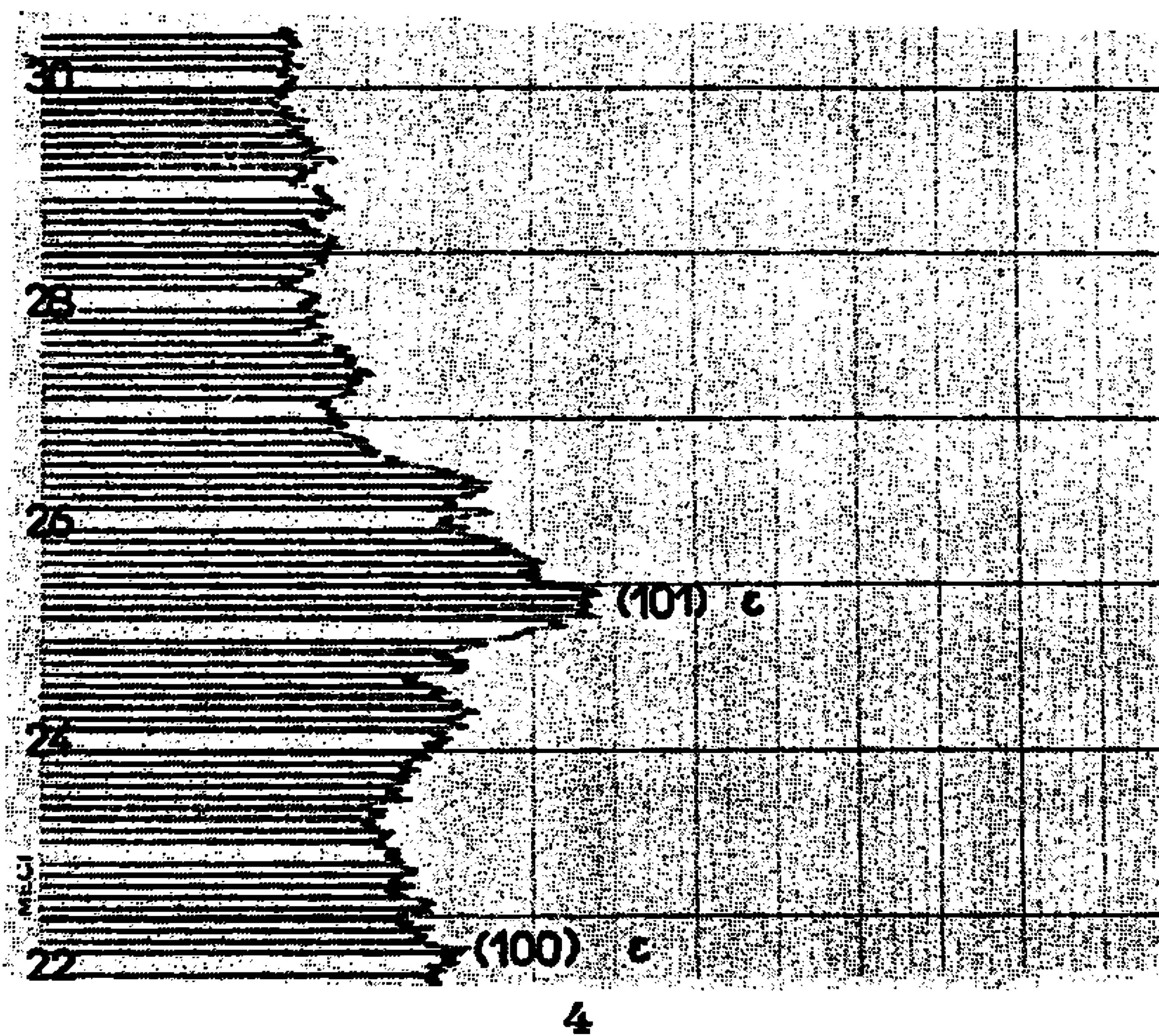
1



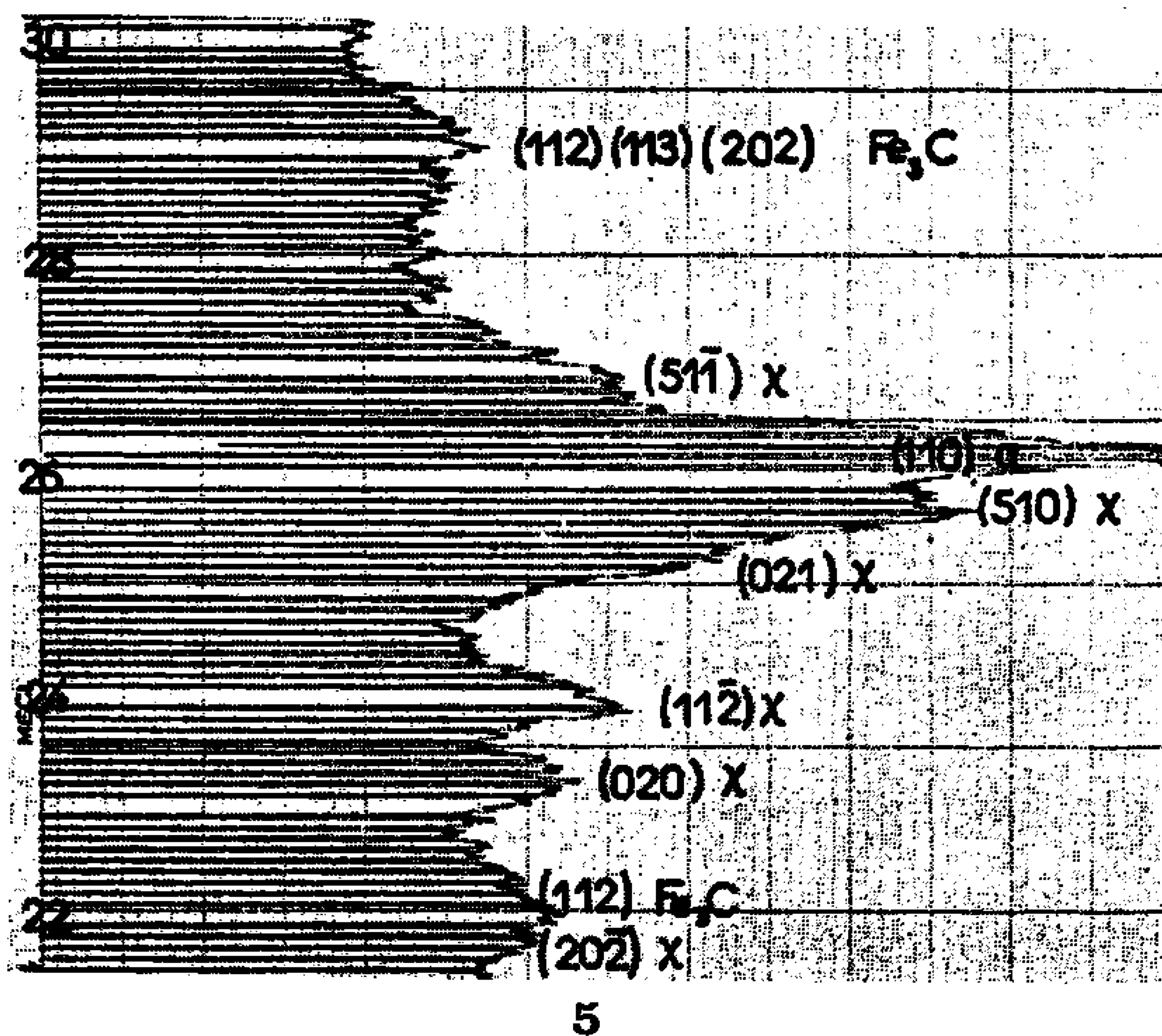
2



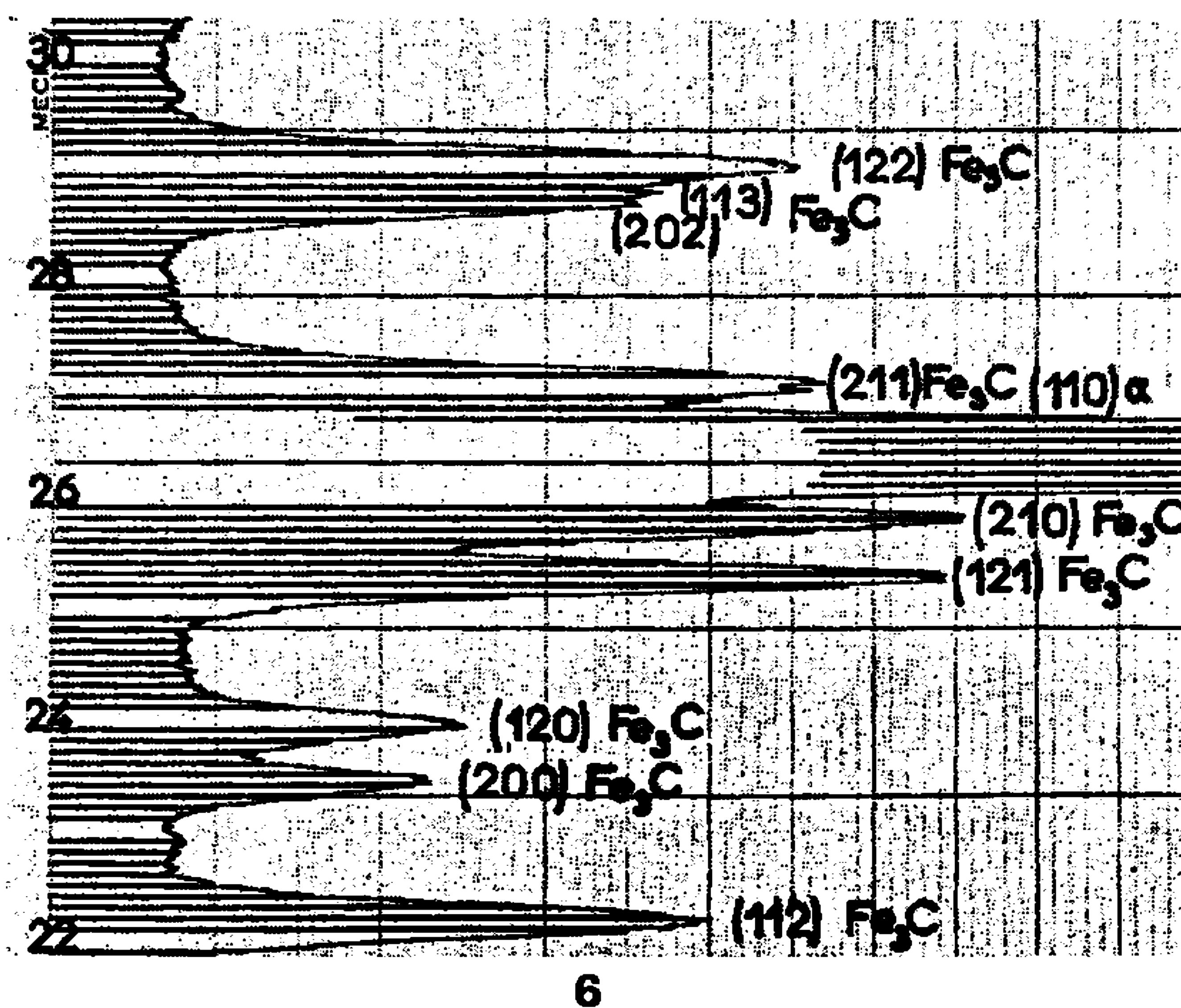
3


30
28
26
(101) ε
24
22
(100) ε

4


30
(112) (113) (202) Fe3C
28
(51$\bar{1}$) X
(110) α
26
(510) X
(021) X
(11$\bar{2}$) X
(020) X
(112) Fe3C
22
(20$\bar{2}$) X

5


30
(122) Fe3C
(113) Fe3C
(202)
28
(211)Fe3C (110)α
26
(210) Fe3C
(121) Fe3C
24
(120) Fe3C
(200) Fe3C
22
(11$\bar{2}$) Fe3C

6

Clichés de diffraction des rayons X enregistrés à l'aide du goniomètre à compteur.

Échantillon : alliage fer-carbone à 0,96 % de carbone.

(4) Revenu à 185°C pendant 24 h : carbure ε.
(5) Revenu à 305°C pendant 15 h : carbure de Hägg χ et cémentite Fe_3C.
(6) Revenu à 515°C pendant 6 h : Fe_3C. Les raies de la matrice sont notées α.

faisceau électronique. Nous n'avons pas pu ensuite observer la transformation du carbure de Hägg en cémentite parce que notre réplique s'est contaminée (2).

Il est important de noter la différence de morphologie des différents carbures. Le carbure ε présente toujours une structure fibreuse, souvent à deux ou plusieurs directions de fibres, qui est due au processus épitaxique de sa formation à partir des lamelles de martensite. Le carbure de Hägg est formé de cristallites, parfois très fins, qui ne présentent aucune orientation préférentielle. La cémentite a une structure lamellaire qui se traduit parfois par la formation de très belles lignes de Kikuchi.

En outre, les conditions de formation et de décomposition des carbures de fer dans les alliages se sont révélées identiques à celles qui ont été observées sur des carbures isolés de toute matrice [(2), (3)]. Dans une prochaine Note, nous confirmerons ce point en montrant que la nature de la matrice n'a pratiquement pas d'influence sur ces phénomènes.

Il ne nous est pas possible de citer tous les auteurs qui ont donné une description correcte, partielle ou complète, de ces processus de formation et de transformation des carbures de fer dans les aciers [(4) à (8)].

(*) Séance du 19 décembre 1966.
(1) R. BIGOT, *Thèses*, Nancy, 1964.
(2) P. FAU, *Thèses*, Nancy, 1966.
(3) A. MICHEL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1, 1961, p. 143.
(4) S. OKETANI et J. J. TRILLAT, *Métaux et Corrosion, Industries*, n° 308, 1951, p. 145.
(5) J. POMEY et R. COUDRAY, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 62.
(6) S. OKETANI et J. GAKURA, *Japan Inst. Metals*, 20, n° 8, 1956, p. 460.
(7) M. MENSTER, *Trans. A. S. M.*, 51, 1959, p. 517.
(8) B. A. APAEV, *Fiz metal i metalloed*, 9, n° 3, 1960.

(Laboratoire de Métallurgie et de Chimie du Solide associé au C. N. R. S. sous le n° 26 : Groupe de Métallurgie physique E.N.S.M.I.M., parc de Saurupt, Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

MÉTALLURGIE. — *Viscosité de l'aluminium et des alliages aluminium-silicium. Influence du film d'alumine.* Note (*) de MM. JEAN MANUEL VIGNAU, PIERRE AZOU et PAUL BASTIEN, présentée par M. Georges Chaudron.

La méthode de viscosimétrie à deux couches liquides a été appliquée au cas de l'aluminium et de quelques alliages aluminium-silicium. Elle a permis d'atteindre la valeur absolue de la viscosité et les variations de celle-ci en fonction de la température et de la composition.
La perturbation créée par le film superficiel d'oxyde a également été mise en évidence.

La détermination de la viscosité de l'aluminium est rendue délicate par la présence d'un film superficiel d'alumine dont l'influence est très difficile à éliminer. Pour résoudre ce problème, nous avons été amenés à proposer une technique de viscosimétrie à deux couches liquides pour laquelle nous avons établi la théorie [1] et donné une méthode de calcul [2]. Ces résultats ont été successivement appliqués au cas de l'aluminium et de quelques alliages aluminium-silicium, fondus sous un flux à base de carnallite.

1. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX SUR L'ALUMINIUM (99,996 %). — Trois types d'expériences ont été réalisés, ayant pour but de mettre en évidence les perturbations apportées par les films d'alumine.

1° *Aluminium fondu et essayé sans flux.* — L'aluminium, sous forme de barreaux de 0,8 cm de diamètre, a été fondu sous pression résiduelle de 10^{-3} torr dans un viscosimètre à oscillations de torsion [3]. En l'absence de flux, des films d'alumine subsistent dans le métal liquide. Les valeurs obtenues pour la viscosité (courbe 1, *fig.* 1) sont relativement élevées et nous avons constaté des phénomènes d'hystérésis analogues à ceux observés sur l'étain par Goriaga-Chvidkovski [4] et Armbruster [5].

2° *Aluminium fondu sous flux et essayé sans flux.* — Un lingot, préalablement traité sous flux et soigneusement débarrassé par des procédés chimiques de toute trace de celui-ci, est fondu sous vide dans le viscosimètre. La détermination de la viscosité est réalisée en tenant compte de la correction de ménisque [4]. Les valeurs ainsi obtenues (courbe 2, *fig.* 1) sont systématiquement inférieures aux valeurs actuellement publiées [[6] à [10]].

3° *Aluminium fondu et essayé sous flux.* — Le métal fondu est surmonté par une couche de flux liquide; le film superficiel d'alumine ne peut donc se former. Les résultats alors obtenus (courbe 3, *fig.* 1) sont encore inférieurs à ceux du deuxième cas.

2. INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS. — La présence de particules et de films solides dans le métal liquide explique d'une part l'écart entre les courbes 1 et 2 et, d'autre part, les phénomènes d'hystérésis. En effet, dans

le cas de l'étain, Goriaga et Chvidkovski les avaient éliminés par filtration soignée.

La différence entre la courbe 2 et celle de Gebhardt-Detering ([6]) est due au fait que ces derniers ne font pas de correction de ménisque ce qui augmente leur valeur de viscosité.

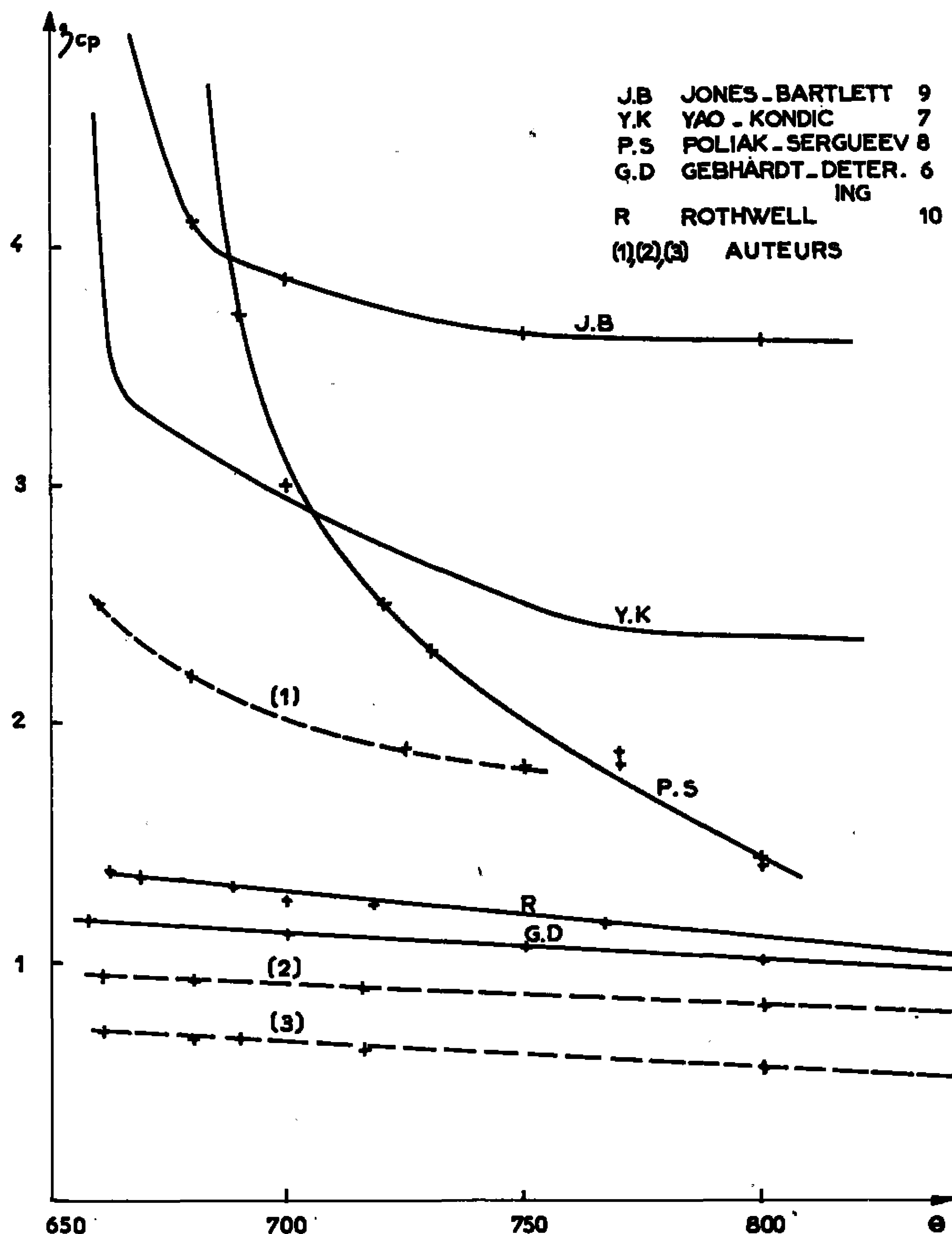


Fig. 1.

Enfin, l'écart entre les courbes 2 et 3, obtenues par nous, met clairement en évidence l'influence d'un film superficiel d'oxyde sur les résultats de viscosité. Cependant l'aluminium est un cas particulièrement typique en raison de sa grande oxydabilité et de la ténacité de la couche d'alumine formée.

3. Viscosité des alliages aluminium-silicium. — Nous avons également mesuré la viscosité d'alliages aluminium-silicium (*fig.* 2) contenant, en poids : 5, 10, 12,5 (eutectique) et 15 % de silicium. Le silicium utilisé est d'une très haute pureté (99,9998 %) et l'homogénéisation de l'alliage

est réalisée par la convection créée dans le creuset à l'aide d'une résistance chauffante convenablement placée à son voisinage dans l'enceinte. Nous avons appliqué à ces alliages la méthode de viscosimétrie à deux couches liquides (métal-flux). Les résultats montrent qu'une addition de silicium diminue la viscosité et les courbes isothermes ne font pas apparaître d'anomalie à la composition eutectique.

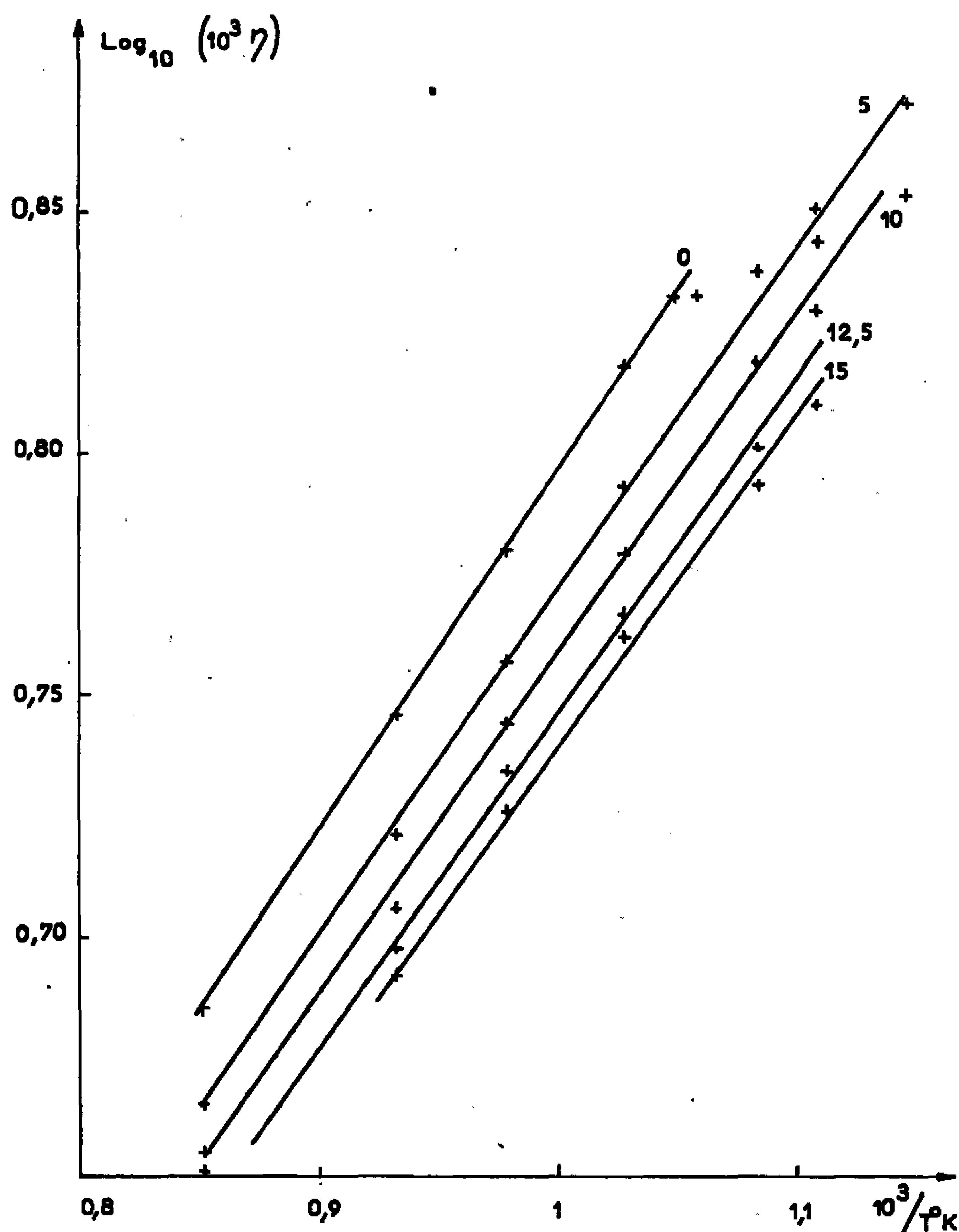


Fig. 2.

Sur la figure 2 nous avons représenté la variation du logarithme de la viscosité en fonction de l'inverse de la température absolue. En première approximation, on constate que dans le domaine de température envisagé, la relation

$$\eta = \eta_0 \exp\frac{B}{T}$$

est vérifiée. Cette loi semble la mieux adaptée à la description des variations de la viscosité en fonction de la température et nous l'avons adoptée.

De nombreux auteurs interprètent B comme étant en relation avec un processus d'activation d'énergie molaire $Q = BR$. Dans cet ordre d'idées, nous avons pu calculer les valeurs de Q pour les différents alliages aluminium-silicium. L'addition, jusqu'à 15 % en poids, de silicium n'entraîne pas, en accord avec les expériences de Gebhardt et Detering ([6]), de modifications significatives de cette énergie dont la valeur, légèrement supérieure à celle trouvée par ces derniers auteurs, est

$$Q = 3\,450 \pm 20 \text{ cal/mole} \quad \text{soit} \quad 0,150 \pm 0,001 \text{ eV/at.}$$

En conclusion, nous avons appliqué la méthode viscosimétrique à deux couches liquides au cas de l'aluminium pour lequel les divers résultats publiés présentent une dispersion considérable. Ceci nous a permis d'une part de constater que, au point de vue de la viscosité, ce métal ne présente d'anomalie ni au voisinage du point de fusion ni vers 750° ([7]) et, d'autre part, de mettre en évidence l'influence d'un film de surface sur les résultats d'une mesure de viscosité. La viscosité des alliages Al-Si ne subit aucune variation particulière pour la composition eutectique.

(*) Séance du 19 décembre 1966.

([1]) Vignau, Azou et Bastien, *Comptes rendus*, 262, série B, 1966, p. 862.
([2]) Vignau, Azou et Bastien, *Comptes rendus*, 262, série B, 1966, p. 985.
([3]) Armbruster, Azou et Bastien, *Met. Corr. Ind.*, 35, n° 418, 1960, p. 860.
([4]) Goriaga et Chvidkovski, *Vest. Mosk. Uni.* (C. C. C. P.), série Phys. Math., 1956, p. 33.
([5]) Armsbruster, *Thèse Doctorat ès sciences*, Paris, 1961.
([6]) Gebhardt et Detering, *Z. Metallkunde*, 50, n° 7, 1959, p. 379.
([7]) Yao et Kondic, *J. Inst. Metals*, 81, 1952, p. 17.
([8]) Polyak et Sergueev, *Dok. Akad. Nauk.* (C. C. C. P.), 30, 1941, p. 136.
([9]) Jones et Bartlett, *J. Inst. Metals*, 81, 1952-1953, p. 145.
([10]) Rothwell, *J. Inst. Metals*, 1962, p. 389.

(*Centre de Recherches de Physique des Métaux,*
École Centrale des Arts et Manufactures,
1, *rue Montgolfier, Paris,* 3e.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Propriétés de quelques polytéréphtalamides.* Note (*) de Mme **Geneviève Roques** et M. **Jean Néel**, présentée par M. Georges Champetier.

On a comparé les solubilités, les températures de fusion commençante et les stabilités thermiques de quelques polytéréphtalamides. Les dérivés du diamino-4.4′ diphénylméthane et de la diamino-4.4′ diphénylsulfone sont filmogènes et peuvent être considérés comme les matériaux thermostables.

1. Introduction. — Nous avons décrit, dans une Note précédente ([1]), les procédés qui nous avaient permis de préparer des polytéréphtalamides de poids moléculaire élevé en polycondensant les chlorures d'acide et les diamines indiqués dans la liste qui suit.

	Chlorures d'acide.		Diamines.
A...	Téréphtalique	*a*...	Hexaméthylènediamine
B...	Monochlortéréphtalique	*b*...	Pipérazine
C...	Dichlor-2.5 téréphtalique	*c*...	Paraphénylènediamine
D...	Monobromtéréphtalique	*d*...	Diamino-4.4′ diphénylméthane
E...	Dibrom-2.5 téréphtalique	*e*...	Diamino-4.4′ diphénylsulfone

Nous rapportons ci-après les observations que nous avons pu faire relativement aux solubilités et à la stabilité thermique de ces polyamides.

2. Solubilités des polytéréphtalamides. — Les polytéréphtalamides sont insolubles dans les solvants usuels. Il est nécessaire, pour les dissoudre, d'employer des liquides actifs à caractère acide (phénol, métacrésol, acide trifluoracétique, acide sulfurique) ou basique (diméthylsulfoxyde, N-diméthylformamide, pyridine). L'examen du tableau I qui rassemble les résultats de nos essais, conduit aux conclusions suivantes :

Les polytéréphtalamides de l'hexaméthylènediamine (*a*) et de la pipérazine (*b*) conservent une légère solubilité dans les phénols et l'acide trifluoracétique. Celle-ci est accrue dans le cas des dérivés téréphtaliques monohalogénés.

Les polycondensats de la paraphénylènediamine (*c*) se dissolvent dans l'acide sulfurique et exceptionnellement dans le diméthylsulfoxyde lorsque le noyau téréphtalique est monohalogéné.

Au contraire, le recours au diamino-4.4′ diphénylméthane (*d*) et à la diamino-4.4′ diphénylsulfone (*e*) confère aux polymères correspondants une solubilité notable dans les liquides accepteurs de protons comme le diméthylsulfoxyde et le diméthylformamide. En particulier, il nous a été possible, en évaporant des solutions dans le D. M. S. O., d'obtenir des films résistants, incolores et transparents à partir de tous les polytéréphtalamides de la diamino-4.4′ diphénylsulfone et de certains polycondensats du diamino-4.4′ diphénylméthane (composés B-*d* et D-*d*).

TABLEAU I.

Caractéristiques des polytéréphtalamides.

	Solubilité dans									
Polyamide.	Pyridine.	D. M. F.	D. M. S. O.	Phénol.	*m*-crésol.	CF_3CO_2H.	SO_4H_2.	F (°C).	$T_{0,1}$ (°C).	$T_{0,5}$ (°C).
A-*a*					p^t +	+ +	+ +	350	400	437
B-*a*			+	+ +	+ +	+ +	+ +	290	341	410
C-*a*				p^t +	p^t +	+ +	+ +	340	349	414
D-*a*			+	+ +	+ +	+ +	+ +	275	334	397
E-*a*				p +	p^t +	+ +	+ +	340	342	379
A-*b*				p^t +	p^t +		+ +	>400	430	459
B-*b*				+ +	+ +	+ +	+ +	370 d.	391	443
C-*b*				p^t +	p^t +	p^t +	+ +	370 d.	393	452
D-*b*				+ +	+ +	+ +	+ +	360 d.	393	428
E-*b*				p^t +	p^t +	p^t +	+ +	360 d.	377	416
A-*c*							+ +	>400	454	560
B-*c*			+ +				+ +	inf. d. 340	404	
C-*c*							+ +	inf. d. 355	404	
D-*c*			+ +				+ +	inf. d. 330	412	555
E-*c*							+ +	inf. d. 340	394	530
A-*d*							+ +	>400	464	520
B-*d*	+	+ +	+ +	p^t +	p^t +		+ +	inf. d. 360	418	
C-*d*	p^t +	+ +	+ +	p^t +	p^t +		+ +	inf. d. 360	416	
D-*d*	+	+ +	+ +	p^t +	p^t +		+ +	inf. d. 360	383	
E-*d*	p^t +	+ +	+ +	p^t +	p^t +		+ +	inf. d. 340	353	580
A-*e*		+	+ +	p^t +	p^t +		+ +	>400	446	
B-*e*	+ +	+ +	+ +	+ +	+ +		+ +	inf. d. 360	406	
C-*e*		+ +	+ +	p^t +	p^t +		+ +	inf. d. 360	398	
D-*e*	+ +	+ +	+ +	+ +	+ +		+ +	inf. d. 360	401	
E-*e*		+ +	+ +	p^t +	p^t +		+ +	inf. d. 360	395	

Solubilité : + +, soluble à froid; +, soluble à chaud; p^t +, partiellement soluble à chaud; sans indication, insoluble.
F, Température de fusion commençante; d., fusion avec décomposition; inf. d., infusible, se décompose à.

3. STABILITÉ THERMIQUE DES POLYTÉRÉPHTALAMIDES. — Le tableau I résume également les résultats de nos études relatives au comportement des polytéréphtalamides à haute température.

Les zones de ramollissement ont été observées sur bloc Maquenne en atmosphère inerte. Les températures F rapportées correspondent à la limite au-delà de laquelle l'échantillon adhère à la surface métallique.

Pour apprécier la stabilité thermique de ces polycondensats, nous avons procédé, sur chacun d'eux à un essai thermogravimétrique complet (thermobalance Ugine-Eyraud utilisée en méthode dynamique, atmosphère d'azote sous pression résiduelle de 10^{-1} mm de mercure, programme linéaire de température : + 2°C par minute, prise d'essai pulvérulente préalablement desséchée de 50 mg). Nous indiquons seulement, sur le tableau, les températures $T_{0,1}$ et $T_{0,5}$ qui correspondent respectivement, dans les conditions expérimentales adoptées, à des pertes de poids de 10 et 50 %.

Dans le cas des dérivés de l'hexaméthylènediamine, on constate que la fusion précède la décomposition. La monosubstitution du segment téréphtalique abaisse simultanément la température de ramollissement et la stabilité thermique. La disubstitution est sans influence sur la première, mais elle accroît également l'aptitude à la pyrolyse.

Les polycondensats à base de pipérazine et de *p*-phénylènediamine fondent plus difficilement. L'introduction des halogènes favorise la dégradation et les produits correspondants se décomposent avant la fusion.

Les polytéréphtalamides du diamino-4.4' diphénylméthane et de la diamino-4.4' diphénylsulfone dont les caractéristiques de solubilité sont intéressantes sont également des espèces thermostables.

4. CONCLUSION. — Si l'on apprécie les qualités d'un nouveau polycondensat en considérant, d'une part la stabilité thermique et, d'autre part, le fait qu'il possède une solubilité suffisante, capable de le rendre apte à la préparation de collodions filmogènes, on conclura que les polytéréphtalamides les plus appropriés sont ceux qui ont été préparés en polycondensant, en solution, les dérivés téréphtaliques avec le diamino-4.4' diphénylméthane et la diamino-4.4' diphénylsulfone.

(*) Séance du 7 décembre 1966.

(1) G. ROQUES et J. NÉEL, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 63.

(*Laboratoire de Chimie industrielle organique,*
E.N.S.I.C., Faculté des Sciences de Nancy,
1, *rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

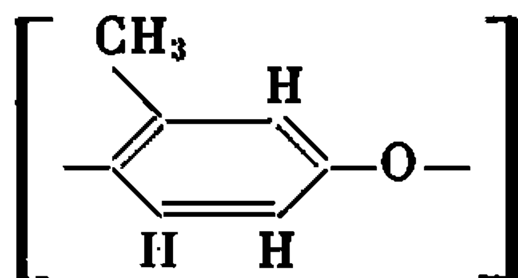
CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la synthèse de polyoxyphénylènes métamonométhylés et métadiméthylés.* Note (*) de Mme FRANÇOISE LABORIE-GARDAIX, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de la synthèse et des propriétés des polyoxyphénylènes méthylés a été réalisée ici en partant du métacrésol et du diméthyl-3.5 phénol. Les polyoxyphénylènes obtenus par réaction de couplage oxydant possèdent dans tous les cas un certain nombre de motifs carboxylés.

1. COUPLAGE OXYDANT DU MÉTACRÉSOL. — En effectuant la réaction de couplage oxydant décrite par Hay et coll. [1] de façon habituelle, il est possible d'observer un échauffement du milieu réactionnel, mais aucune précipitation par le méthanol chlorhydrique ou divers non solvants ne se produit dans de telles conditions. Pour obtenir une précipitation par l'éther de pétrole, il est nécessaire de chauffer le mélange réactionnel. Plusieurs essais ont été effectués à des températures comprises entre 30 et 110° et pendant des durées comprises entre 4 et 12 h.

Le produit obtenu avec un rendement de 35 % environ est marron foncé. Le produit est partiellement soluble dans le benzène, soluble dans le dioxanne, le tétrahydrofuranne, le chloroforme. Seuls l'éther et l'éther de pétrole sont des non-solvants. Une mesure de masse moléculaire par la méthode de distillation isopieztique dans le chloroforme a donné 800.

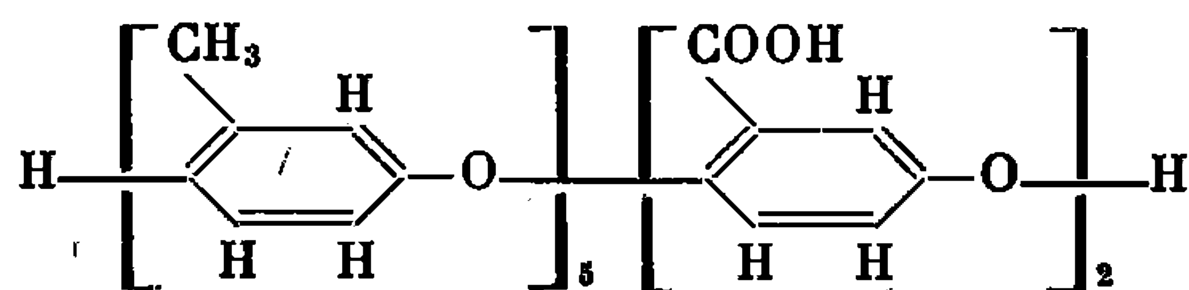
L'analyse élémentaire (%) : C 72,86; H 4,94; O 20,27, indique par conséquent un défaut de carbone vis-à-vis de la valeur théorique 79,24 calculée pour le motif



Ce défaut est encore beaucoup plus important que dans le cas du polyoxyphénylène orthométhylé [2]. Le produit est donc très oxydé, mais les purifications faites ici par précipitation dans l'éther de pétrole ne permettent pas d'affirmer que toutes les quinones ont été éliminées. L'analyse spectrale infrarouge indique la présence d'un groupement carbonyle dont la bande d'absorption est à 1680 cm^{-1}. On observe aussi la présence d'une faible bande à 1430 cm^{-1} ainsi que celle d'une bande plus forte à 1250 cm^{-1}, correspondant à l'absorption de l'acide carboxylique. On note la présence à 930 cm^{-1} d'une bande correspondant à la déformation de

l'hydroxyle. Le spectre présente aussi les bandes d'absorption habituelles du groupement méthylique, du noyau aromatique et de l'éther arylique. Nous avons pu déterminer un indice d'acide égal à 109.

La formule topochimique suivante pourrait donc représenter globalement l'oligomère se rapprochant le plus des résultats expérimentaux :



correspondant aux valeurs théoriques suivantes :

C	73,13 %
H	4,97
O	21,6 %
I A	139
Masse moléculaire	804

2. Couplage oxydant du diméthyl-3.5 phénol. — Plusieurs essais ont été effectués dans ce cas avec des valeurs croissantes du rapport N/Cu, du nombre de molécules de pyridine au nombre de molécules de chlorure cuivreux, à des températures variant de 70 à 120°C et pendant des durées réactionnelles allant jusqu'à 20 h. Dans aucun cas, il n'a été possible d'obtenir une précipitation par le méthanol chlorhydrique. Seule, une précipitation par l'éther de pétrole a été possible. Au cours des purifications, il apparaît qu'une partie seulement du produit est soluble dans le benzène. Cette fraction a permis de faire une mesure de masse moléculaire par distillation isopieztique dans le benzène. La valeur trouvée : 1000 indique que le produit serait un oligomère constitué par environ huit motifs. Cette fraction du produit ne représente que 10 % du produit attendu. Son analyse élémentaire montre qu'il est très fortement oxydé : C 70,10 %; H 5,91 %.

Son spectre contient une bande importante à 1740 cm^{-1} correspondant au groupement carbonyle, ainsi qu'une bande très faible à 1320 cm^{-1} qui pourrait être celle du groupement carbonyle d'une fonction acide carboxylique. On note aussi deux bandes assez faibles à 830 et 860 cm^{-1} qui correspondent vraisemblablement à la tétrasubstitution du noyau. La présence de quinones dans le produit final est possible car les purifications ne permettent pas d'affirmer qu'elles sont éliminées.

D'autre part, les très faibles quantités de produit obtenu ne permettent pas d'effectuer une mesure d'indice d'acide.

Dans ce cas particulier, la réaction de couplage s'effectue donc beaucoup plus difficilement et avec un très mauvais rendement.

(*) Séance du 19 décembre 1966.

(1) A. S. Hay, H. S. Blanchard, G. F. Endres et J. W. Eustance, *J. Amer. chem. Soc.*, 81, 1959, p. 6335.

(2) Mme F. Laborie-Gardaix, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1352.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire,*
C. N. R. S., rue Henry-Dunant, Thiais, Val-de-Marne.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polymérisations et copolymérisations d'amines mono- et polyallyliques optiquement actives.* Note (*) de M. Éric Sélégny, Mme Liliane Merle-Aubry et M. Yves Merle, présentée par M. Georges Champetier.

Des mono- et diallylamines ou triallylammoniums quaternaires ont été préparés à partir des isomères optiques de la désoxyéphédrine, de l'amphétamine, de la menthylamine et de la N-méthylmenthylamine. Les homopolymérisations par initiateurs radicalaires ou ioniques donnent des polymères optiquement actifs avec les monomères polyalliques. Les amines monoallyliques et des monomères vinyliques conduisent à des copolymères statistiques et en particulier à des polyampholytes à rotation optique anormale avec l'acide méthacrylique.

La polymérisation des amines allyliques est peu connue, leurs propriétés électrochimiques aussi. Cependant, notre intérêt croissant pour les polymères optiquement actifs, porteurs de groupes fonctionnels asymétriques [(1), (2)] nous a fait entreprendre une étude sur des amines allyliques tertiaires et des ammoniums quaternaires à carbone asymétrique. Les allylamines ou leurs sels ont une faible aptitude à la polymérisation. Ce phénomène bien connu est attribué à la réaction de transposition allylique, véritable transfert de chaîne dégradatif, équivalent à une terminaison par un inhibiteur qui dans ce cas est le monomère lui-même. De plus, les amines libres posent une difficulté supplémentaire : le doublet *p* de l'azote inhibe les radicaux libres et complexe la plupart des initiateurs ioniques usuels, ce qui explique l'inexistence de travaux dans ce domaine à l'exception de deux brevets [(3), (4)].

En revanche, les sels d'ammonium quaternaires insaturés di-, tri- et même tétraallyliques, ont déjà été polymérisés : Butler et coll. (5) admettent que les diallyliques conduisent à une cyclopolymérisation tandis que les monoallyliques ne se polymérisent pas.

Difficilement homopolymérisables, les monoallylamines peuvent entrer en *copolymérisation* avec des monomères vinyliques; en particulier des polyampholytes ont ainsi été obtenus par initiateur radicalaire [(6), (7)] ou par irradiation γ [(8), (9)]. L'étude bibliographique n'a révélé aucun exemple *d'homo- ou copolymères allyliques optiquement actifs.* L'unique tentative, celle de Squibb (10) est restée infructueuse.

Les monomères ont été préparés par la réaction d'Hofmann d'alcoylation des amines avec le bromure d'allyle, en solution benzénique à 60°C. Les rendements sont supérieurs à 60 %. L'analyse élémentaire et les spectres infrarouge et R. M. N. ont confirmé l'identité de ces nouveaux produits.

Polymérisations. — Sous l'action *d'initiateurs radicalaires usuels*, *les diallylamines* ne donnent que des traces de polymère, mais leur forme chlorhydrate conduit à des polymères solides, solubles dans les mêmes

Monomère.	Rotation moléculaire. $\lvert M \rvert_D^{Alc}$.	Indice de Réfraction.	Point d'ébullition (*a*) ou de fusion (*b*) (°C/mm Hg).
(±) N-allyldésoxyéphédrine....	(±) 46°,0	n_D^{21} 1,409 3	95/4 (*a*)
(±) N-N-diallylamphétamine...	(±) 37°,60	n_D^{21} 1,508 5	90/5 (*a*)
(—) N-méthyl N-allylmenthyl-amine....................	— 50°,80	n_D^{19} 1,467 0	84/6 (*a*)
(—) N N-diallylmenthylamine..	—119°,80	n_D^{19} 1,468 5	95/6 (*a*)
Bromure de N, N, N-tirallylamphé-tammonium : forme *dl*..	–	–	105-107 (*b*)
Bromure de N, N, N-tirallylamphé-tammonium : » *d*...	+ 91°,56	–	140-142 (*b*)

solvants que les monomères, le mieux sous l'influence de l'hydroperoxyde de tertiobutyle — comme l'a déjà mentionné Butler pour d'autres sels. De même le bromure de *triallylamphétammonium* (isomères *dl* ou *d*) se polymérise en macromolécules solides mais solubles, gonflant fortement dans l'eau et présentant une activité optique ($\lvert \alpha \rvert_{436}^{D.M.F.} = +9°,0$).

A priori, il était difficile de savoir si la *polymérisation ionique* de ces composés pouvait être amorcée par un initiateur cationique ou anionique, la double liaison étant très faiblement polarisée. Nous avons tenté cependant à la lumière des travaux récents, en particulier ceux de P. Teyssie ([11]), quelques polymérisations cationiques des *diallylamines* en présence de tétrachlorure de titane. Dans certaines conditions particulières : soit par *précomplexion* de l'amine par une liaison dative faible (addition de la quantité équivalente de nitrate d'argent puis initiation par $TiCl_4$) ou encore par *variation brutale de la température* de réaction (— 60 à + 60°C), de façon à rendre labile le complexe (amine-sel de Ti) formé, les diallylamines ont donné des polymères solides de faible viscosité ($[\pi]_{CHCl_3}^{25} = 0{,}03$ *dl*/g, $\lvert \alpha \rvert_D^{Alc} = +11°{,}50$). Aucun résultat n'a été obtenu avec les formes chlorhydrates.

Copolymérisations. — Les *monoallylamines* seules ne se polymérisent pas. Mais nous avons pu en obtenir *des copolymères optiquement actifs* avec le styrène, le méthacrylate de méthyle et surtout l'*acide méthacrylique*.

Dans ce dernier cas pour éviter la formation du sel d'amine de l'homopolymère méthacrylique ou l'inhibition de la polymérisation par l'amine tertiaire, il s'est avéré nécessaire en milieu aqueux, de copolymériser le chlorhydrate d'amine avec le sel (de sodium) de l'acide. La réaction initiée par l'azodi-isobutyronitrile a été poursuivie en ampoule scellée, sous vide, à 60°C pendant 72 h. Après traitement à la soude, les polyampholytes ont été purifiés en 48 h, par dissolution dans l'eau et reprécipitation par le méthanol.

L'application de la théorie d'Alfrey et Mayo ([12]) a permis d'établir l'équation de copolymérisation pour différentes proportions molaires d'amine M_1 dans le mélange monomère initial. La fraction molaire d'amine (m_1) contenue dans le polyampholyte est déterminée par dosage d'azote. La courbe de copolymérisation $m_1 = f(M_1)$ (*fig.* 1), caractérise un couple à réactivités très différentes. En extrapolant cette courbe pour $M_1 = 1$, on constate que m_1 tend vers 0,5 donc on doit s'attendre à une grande *difficulté sinon une impossibilité à dépasser l'alternance d'un motif aminé avec un motif acide.* L'évaluation des rapports des constantes des vitesses d'homo- et copolymérisation r_1 (amine) et r_2 (acide), déterminés

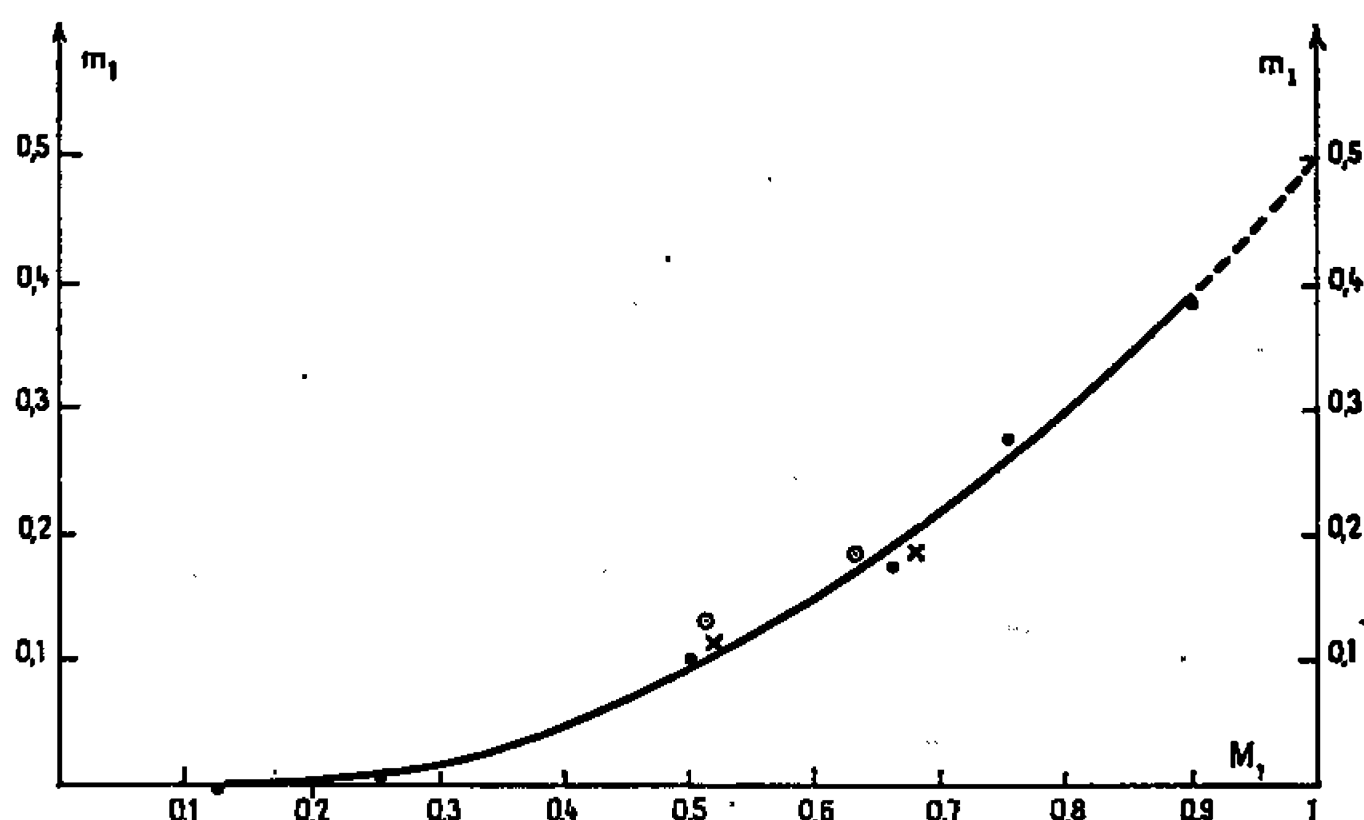


Fig. — Courbe de copolymérisation $m_1 = f(M_1)$

● Copolymère avec la (+)-N-allyl, désoxyéphédrine.
× » » (—) » »
⊙ » » (—)-N-allyl, N-méthylmenthylamine.

par les intersections des droites d'équation $r_2 = f(r_1)$ pour les différents mélanges, le confirme, en effet, $r_1 = 0{,}35 \pm 0{,}6$ et $r_2 = 10{,}9 \pm 0{,}5$; $r_1 \leqslant 1$ équivaut à dire qu'une chaîne activée terminée par un motif aminé n'a qu'une chance infime de réagir sur une amine.

Ces polymères sont des *polyampholytes.* Pour l'un de nos échantillons (acide/amine = 3,05), le point isoélectrique se situe à pH 7,75 et le pouvoir rotatoire est inverse de celui de l'amine monomère : $\alpha]_D^{H_2O} = -5^{\circ},7$ à pH 11,50, alors que le monomère est dextrogyre et la même inversion a été observée avec l'antipode optique.

Des polyampholytes ont été également obtenus avec la N-méthyl N-allylmenthylamine et la NN-diallylamphétamine (par l'azodiisobutyronitrile et par irradiation γ).

En conclusion, ces recherches dans trois directions différentes ont permis malgré la difficulté de polymériser ces composés allyliques, d'aboutir à des produits nouveaux, homo- et copolyamines, et à des polyampholytes, tous optiquement actifs; ces derniers présentant deux groupes ionisables dont l'un à carbone asymétrique, sont susceptibles de donner aux poly-

mères des propriétés complexantes spécifiques et font actuellement l'objet d'investigations dans ce sens. Enfin notons qu'il serait également possible d'obtenir ces polyamines indirectement, à partir de polymères vinyliques de masse molaire élevée et de différentes tacticités, comme nous l'avons fait pour des polyalcools allyliques [13].

(*) Séance du 19 décembre 1966.

(1) E. Sélégny, M. Vert et N. Thoai, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 189; E. Sélégny et Tran-Cong-Ngon, *Symposium international de Chimie macromoléculaire*, Tokyo, Preprints n° I, 1966, p. 182.
(2) E. Selegny, J. Huguet-Luzaic et Y. Merle, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 71.
(3) Lovett-Esison, Brevet U. S. 30.57833, 1962.
(4) P. Devlin, Brevet U. S. 30.57933, 9 octobre 1962.
(5) Par exemple G. Butler et R. Bunch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 3120; G. Butler et R. Angelo, *Ibid.*, 79, 1957, p. 3128.
(6) Morawetz et Drucker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 366; Morawetz et coll., Brevet U. S. 31.04205, 17 septembre 1963.
(7) Ascoli et Botre, *J. Polymer. Se.*, 174, 1962, S. 56.
(8) Gurashi et Meleshevich, *Ukr. Khim. Zh.*, 30, n° 1, 1965, p. 89-93; Brevet U. R. S. S. n° 159654, 28 décembre 1963.
(9) Scherbina et Fedorova, *Vysokomolekul. Soedin*, 7, n° 9, 1965, p. 1549-1553.
(10) D. Squibb, *Thèse Ph. D.*, Université de Florida, août 1956.
(11) P. Teyssie et R. Dauby, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2842.
(12) T. Alfrey et I. R. Mayo, *J. Polymer. Se.*, 1, 1947, p. 581.
(13) E. Sélégny, L. Merle-Aubry et N. Thoai, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (à paraître).

(Faculté des Sciences de Rouen,
Laboratoire de Chimie macromoléculaire,
Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.)

CATALYSE. — *La migration de l'eau interne dans les oxydes de silice et silice-alumine et son influence sur les propriétés isomérisantes des oxydes mixtes.* Note (*) de Mlle **Denise Barthomeuf**, MM. **Roger Devaux**, **Yves Trambouze** et **Marcel Prettre**, Correspondant de l'Académie.

Un phénomène de migration d'eau interne a été mis en évidence dans certaines silices et silices-alumines. Le taux d'isomérisation du *cis*-butène sur oxydes mixtes subit des modifications de l'ordre de 30 % dans le domaine de température où ce phénomène perturbe la surface de la masse de contact.

Au cours de leur chauffage, les oxydes mixtes silice-alumine présentent à l'analyse thermique différentielle, un pic exothermique irréversible (*fig.* 1, courbe 1). Cet effet est lié à des modifications des propriétés superficielles (1). Il disparaît lorsque l'acidité du catalyseur a été neutralisée, avant chauffage, par un cation fixe tel que l'ion sodium (*fig.* 1, courbe 2). Une étude systématique a révélé que ce pic exothermique n'est pas lié à la teneur en alumine et qu'il existe en son absence. Les silices obtenues soit par élimination de toute l'alumine de silices-alumines, soit à partir de gels de silice présentent ce même effet exothermique qui se situe entre 400 et 475° selon leur mode d'obtention (*fig.* 1, courbe 3). De même qu'avec les oxydes mixtes, il disparaît par fixation d'ion sodium (*fig.* 1, courbe 4) (2). Ce phénomène ne peut être associé à une transformation cristalline de la silice puisque la seule possible à température modérée est la transformation réversible β-α du quartz à 573°C et que silices-alumines et silices sont amorphes à la diffraction X.

Les variations des acidités des silices-alumines observées dans le domaine de température où se produit le phénomène exothermique, nous avaient conduits à associer au départ de l'eau de constitution depuis le sein du solide, la fixation d'une certaine quantité de cette eau sur des sites superficiels particuliers. En l'absence de ces centres réhydratables, ce qui est le cas de silices ou silices-alumines neutralisées par des cations Na^+, l'eau interne de constitution est éliminée sans réhydratation superficielle. Les perturbations étudiées peuvent donc être attribuées à deux effets : d'une part, élimination de l'eau interne, d'autre part, fixation d'une fraction de cette eau sur la surface. Les variations de texture sont essentiellement dues à l'élimination de l'eau interne (3), tandis que les modifications d'acidités et d'activité catalytique [(2) à (6)] sont liées à la simultanéité des deux effets. Il est légitime d'appeler ce phénomène déplacement ou migration de l'eau de constitution, par opposition au simple départ sans réhydratation.

Ce phénomène de migration est extrêmement important lorsqu'il concerne les catalyseurs silice-alumine dont l'activité est intimement liée aux propriétés superficielles et, en particulier, à leurs acidités. En effet, les

diverses transformations d'hydrocarbures catalysées par de telles masses de contact, ainsi que les traitements de régénération des catalyseurs, s'effectuent entre 350 et 650°C. Or, avec les silices-alumines, si le maximum de l'effet thermique apparaît vers 600°C, il a été montré par A. T. D. que la migration est, en fait, achevée au terme d'un chauffage isotherme de 40 h à 450°C ([2]).

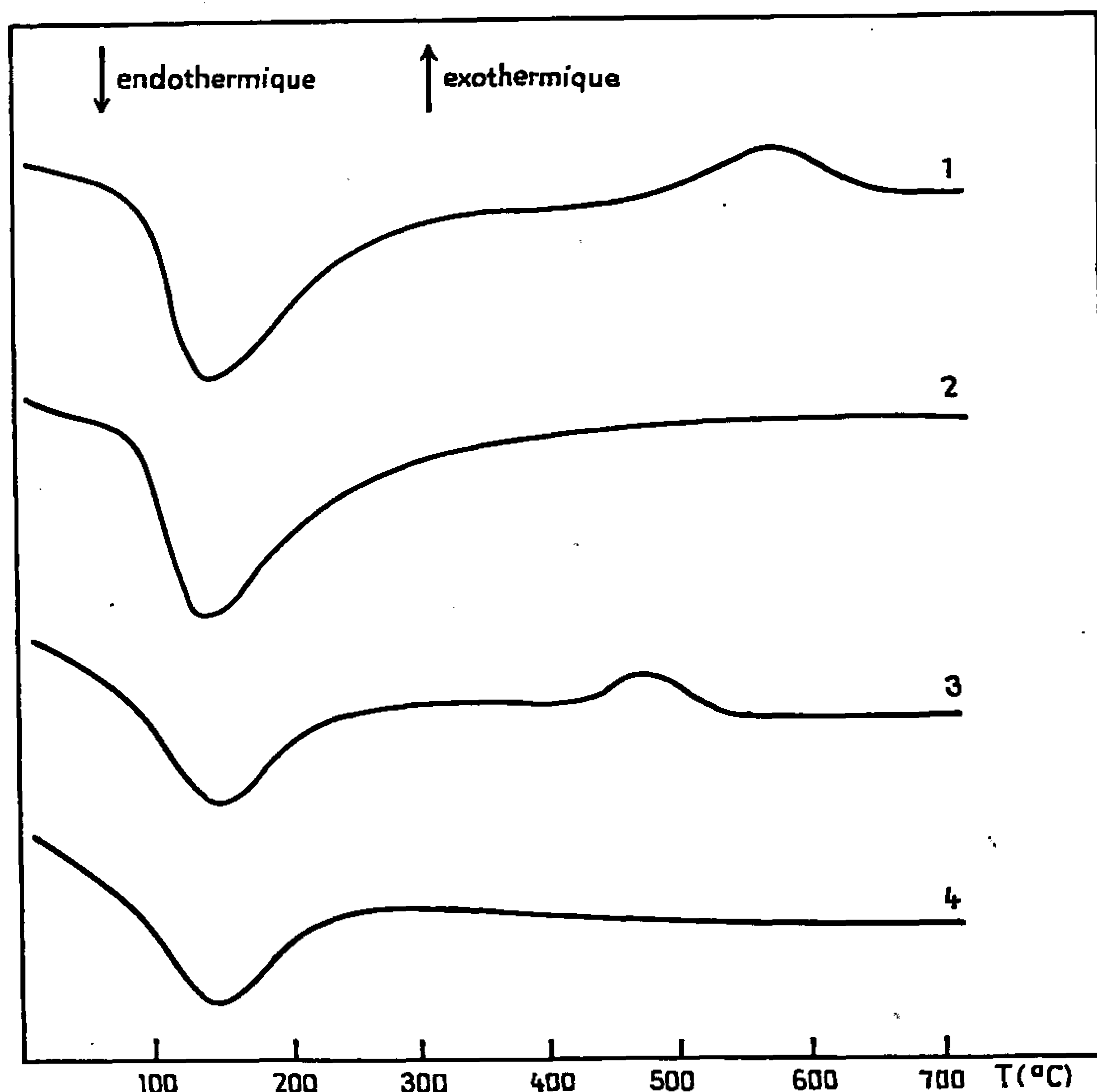


Fig. 1. — Courbes d'analyse thermique différentielle (10°/mn) de silices-alumines (1-2) et de silices (3-4).

Pour étudier l'influence de la migration sur l'activité catalytique, nous avons choisi une réaction qui ne nécessite pas la présence d'une forte acidité superficielle, celle-ci ne semblant pas jouer un rôle dans cette migration qui s'observe pour la silice pure. L'isomérisation du *cis*-butène-2 en butène-1 ou 2-*trans* semble convenir à cette étude.

Les deux catalyseurs choisis sont une silice-alumine industrielle Ketjen à 13 % d'alumine : A, et un échantillon : B obtenu à partir du même solide par un traitement chimique qui abaisse sa teneur en alumine à 2,65 %.

La réaction catalytique a été réalisée dans un microréacteur du type à gaz porteur ([7]) avec analyse des produits par chromatographie. Elle a

été effectuée à 125° sur des échantillons préalablement chauffés en montée linéaire de 5°/mn à des températures comprises entre 300 et 500°C et maintenues 14 h à ces valeurs. Le catalyseur est traité dans le réacteur même sous courant d'hydrogène sec. Il a été vérifié par des expériences répétées que ces traitements conduisent à des échantillons reproductibles.

Les courbes de la figure 2 montrent que l'activité isomérisante des deux masses de contact évolue de la même manière en fonction de la tempé-

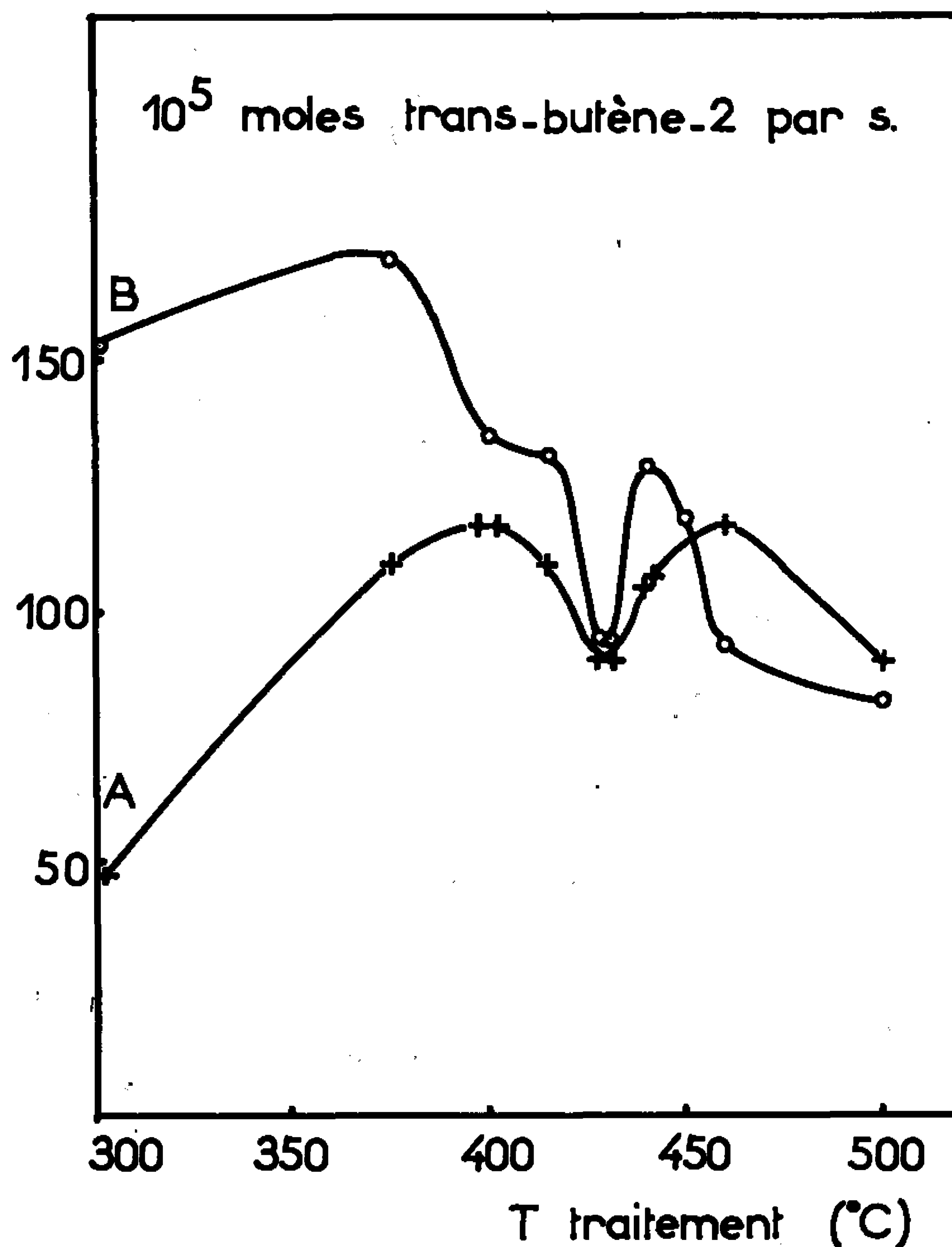


Fig. 2.

rature du traitement thermique préalable. Le fait le plus caractéristique est la variation rapide de cette activité pour les échantillons des catalyseurs traités entre 400 et 440-460°C. Entre 400 et 430°, l'activité de A diminue de 23 %, celle de B de 30 % entre 415 et 430°, pour augmenter ensuite aussi rapidement à une valeur pratiquement égale à celle mesurée pour les échantillons traités à 400°. C'est dans ce même intervalle de température que les échantillons de nos catalyseurs subissent, du fait de leur traitement préalable, les effets de la migration de leur eau interne de constitution.

L'importance des perturbations observées dans un intervalle étroit de température fait ressortir clairement la nécessité de ne jamais perdre de vue

les effets que peut exercer la migration de l'eau sur les propriétés superficielles de catalyseurs tels que ceux étudiés dans le présent travail. Il importe, en particulier, de savoir si la température d'activation, de régénération ou d'emploi se situe en deçà ou au-delà du domaine de déplacement de cette eau. Et si la température d'activation est comprise dans l'intervalle où se produit ce déplacement, ou si elle en est proche, il importe de définir un protocole de traitement thermique qui, tel celui précisé précédemment, conduit à des échantillons reproductibles.

(*) Séance du 19 décembre 1966.

(1) Y. Trambouze, M. Perrin, J. L. Weill et M. Prettre, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 998; Y. Trambouze, M. Perrin, J. L. Weill, D. Barthomeuf et M. Prettre, *Actes 2e Cong. int. Cat.*, 1, 1960, p. 1313.

(2) D. Barthomeuf, M. Perrin et Y. Trambouze, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 4154 et *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 605.

(3) Y. Kodratoff, G. Dalmai, C. Naccache et M. Prettre, *Comptes rendus*, série C, 263, 1966, p. 509.

(4) J. Rouquerol, *Thèse*, Paris, 1964.

(5) J. Bandiera, *Thèse*, Lyon, 1965.

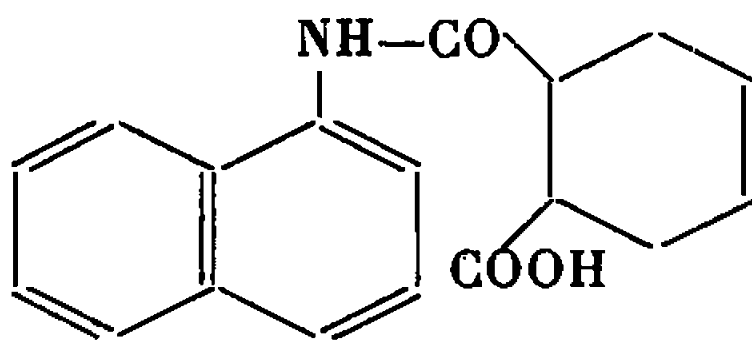
(6) P. Pichat, *Thèse*, Lyon, 1966.

(7) L. de Mourgues, M. Perrin, F. Sattonay et Y. Trambouze, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 843.

(*Institut de Recherches sur la Catalyse, C. N. R. S., Laboratoire de Chimie industrielle de la Faculté des Sciences de Lyon, 39, boulevard du Onze-Novembre 1918, Villeurbanne, Rhône.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Application de la méthode d'addition symbolique. Structure cristalline de l'acide α-naphtyl-*cis*-tétrahydrophtalamique.* Note (*) de M. **Jean-Paul Mornon**, présentée par M. Jean Wyart.

La détermination de cette structure fait suite à celle de l'acide α-naphtyl-4-chlorophtalamique [1]. L'acide α-naphtyl-*cis*-tétrahydrophtalamique de formule



cristallise dans le système monoclinique en plaquettes incolores. Les paramètres de la maille ont pour valeur :

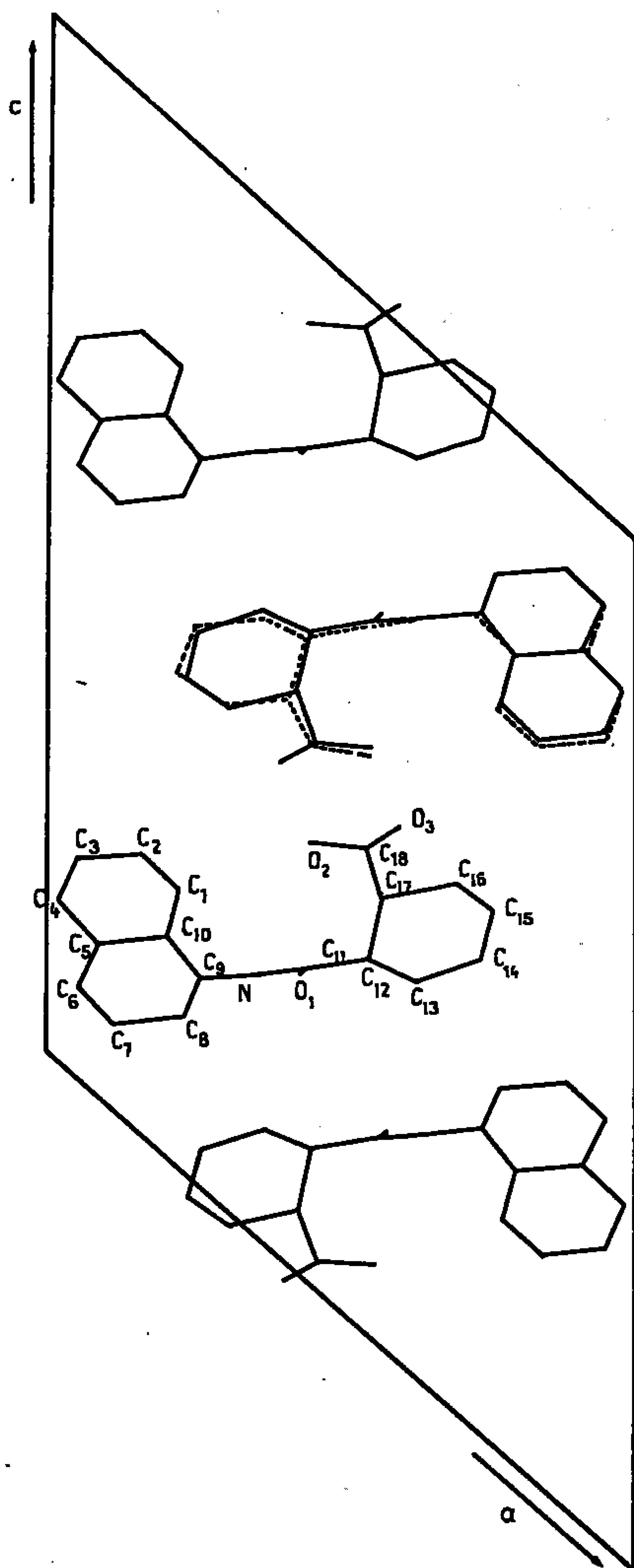
$$a = 17{,}43 \pm 0{,}03\ \text{Å};\quad b = 4{,}97 \pm 0{,}015\ \text{Å};\quad c = 22{,}90 \pm 0{,}04\ \text{Å};$$
$$\beta = 132 \pm 0{,}3^\circ;\quad V = 1475\ \text{Å}^3;\quad D_c = 1{,}31\ \text{g.cm}^{-3};\quad Z = 4$$

avec le groupe d'espace $P2_1/c$. 2850 réflexions dont 550 nulles ont pu être mesurées sur les taches $h0l$, $h1l$, $h2l$, $h3l$, $h4l$, $h5l$, $0kl$.

Détermination des signes des facteurs de structure. — Les signes des réflexions de facteur de structure normalisé E de modules élevés ont été obtenus, à partir des intensités mesurées, par l'emploi de la méthode d'addition symbolique définie par I. L. et J. Karle [2]. La distribution suivante a été constatée : 0,7 % $|E| \geqq 3$; 4,5 % $|E| \geqq 2$; 31,5 % $|E| \geqq 1$ contre théoriquement 0,3, 5 et 32 % pour une distribution atomique uniforme dans un cristal centrosymétrique. Le travail a été engagé avec la séquence de départ suivante :

s.	*h.*	*k.*	*l.*	|E|.	
+	$\bar{2}$	1	7	2,68	Choix de l'origine
+	$\bar{3}$	2	8	3,00	
+	$\bar{5}$	3	12	2,95	
a	$\bar{2}$	1	4	2,40	
b	6	3	3	3,28	
c	$\overline{14}$	0	6	3,25	
d	$\overline{17}$	2	16	2,90	

De nombreuses relations firent admettre comme très probables les égalités $a = -c = +1$, résultat limitant alors à quatre le nombre de séquences de signes possibles. Étant donné la faible valeur du paramètre b le choix a pu alors s'opérer sur la projection $h0l$ conduisant à admettre la séquence $a = b = d = +1$, $c = -1$ comme étant la bonne solution. Cette séquence est celle satisfaisant au mieux la cohérence interne de la formule fondamentale de la méthode (Σ_2). Les sections effectuées alors



Projection de la structure selon $\vec{b}$.
La molécule en pointillé indique le résultat des sections photosommées $E \geqq 1,5$.

avec $367 \mid E \mid \geqq 1,5$ dont les signes venaient ainsi d'être déterminés indiquèrent avec une bonne résolution les 22 atomes de l'unité asymétrique. Notons ici que la séquence $a = d = +1$, $c = b = -1$ donne une structure voisine mais dont l'unité asymétrique est décalée par rapport aux centres de symétrie; la séquence $a = +1$, $b = c = d = -1$ indique une unité asymétrique partielle et désorientée.

Il a été constaté après affinement qu'un seul signe avait été mal déterminé $\overline{20}\,0\,18 \mid E \mid = 1,70$).

Affinement. — Après 7 cycles d'affinement avec le programme de Busing et Levy utilisant les facteurs B isotropes, le coefficient R possède la valeur 0,150. Les 15 atomes d'hydrogène ont alors été partiellement affinés.

Coordonnées atomiques :

	x.	*y*.	*z*.	B.		*x*.	*y*.	*z*.	B.
C_1....	0,2325	—0,2327	0,2773	3,4	C_{12}...	0,5601	0,0968	0,3697	2,1
C_2....	0,1631	—0,3525	0,2809	4,5	C_{13}...	0,6359	0,3158	0,3864	2,8
C_3....	0,0527	—0,2994	0,2181	4,9	C_{14}...	0,7473	0,2594	0,4617	3,3
C_4....	0,0193	—0,1228	0,1597	4,1	C_{15}...	0,7718	0,0916	0,5172	3,1
C_5....	0,0892	—0,0007	0,1564	3,1	C_{16}...	0,6961	—0,0720	0,5134	2,6
C_6....	0,0545	0,1838	0,0952	4,0	C_{17}...	0,5799	0,0087	0,4455	2,0
C_7....	0,1208	0,3083	0,0907	4,4	C_{18}...	0,5478	0,2275	0,4712	2,2
C_8....	0,2305	0,2514	0,1500	3,2	O_1...	0,4322	0,4502	0,2953	3,6
C_9....	0,2652	0,0738	0,2105	2,3	O_2...	0,4472	0,2258	0,4325	2,8
C_{10}...	0,1985	—0,0529	0,2162	2,5	O_3...	0,6075	0,3919	0,5235	3,0
C_{11}...	0,4482	0,2090	0,3063	2,2	N....	0,3743	0,0143	0,2686	2,3

Les erreurs standard moyennes sont respectivement pour C, N, O de 0,011, 0,008 et 0,007 Å.

Les calculs préliminaires concernant les corrections des intensités mesurées ont été effectués sur « C. D. C. 3600 »; la détermination de signe a été menée à la main; les sections ont été préparées au moyen du photosommateur et l'affinement s'est opéré sur « I. B. M. 704 ».

Une publication plus détaillée est prévue avec celles concernant les autres acides arylphtalamiques dont l'étude est en cours.

(*) Séance du 19 décembre 1966.

(1) J. P. Mornon, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 286.
(2) J. Karle et I. L. Karle, *Acta Cryst.*, 21, 1966, p. 849.

(*I. R. C. H. A.*, 12, *quai Henri-IV*, *Paris*, 4e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Quelques décompositions du composé d'insertion graphite-chlorure ferrique.* Note (*) de Mme CLAUDINE MARTIN-LEFÈVRE, présentée par M. Paul Pascal.

Le but de cette étude a été de préciser l'action de l'eau distillée, de l'acide chlorhydrique et de plusieurs cétones sur le composé d'insertion du graphite avec $FeCl_3$, et de déterminer les modifications que l'action de ces divers solvants peut apporter à la structure de ce composé.

Les échantillons furent tous préparés à partir du graphite naturel de Madagascar et de $FeCl_3$ anhydre par une méthode classique : chauffage en ampoules scellées sous vide pendant 24 h à 300°C. Le produit obtenu était purifié du $FeCl_3$ en excès par lavage à HCl 0,5 N et à l'eau distillée. Après avoir vérifié chaque préparation par un diagramme de rayons X (Debye et Scherrer), le contenu de plusieurs ampoules était mélangé puis dosé par microanalyse. Nous avons ainsi obtenu des échantillons contenant de 47,5 à 49,5 g de $FeCl_3$ pour 100 g de produit.

Étant donné le fort pouvoir hygroscopique de $FeCl_3$, sa manipulation a été conduite dans une boîte à gants où nous pouvions ainsi travailler en atmosphère anhydre.

1. ÉTUDE CHIMIQUE. — Le composé d'insertion a été attaqué par l'eau distillée, l'acide chlorhydrique 6 N, l'acétone, la méthyléthylcétone, la diéthylcétone et l'acétylacétone. Les expériences étant effectuées à 26°C, nous avons d'abord déterminé expérimentalement le poids P de solvant juste nécessaire pour faire passer en solution 1 g de $FeCl_3$ anhydre à cette température. Les valeurs trouvées sont les suivantes :

	P (g).		P (g).
Acétone	2,2	Méthyléthylcétone	2,1
Diéthylcétone	1,9	Acétylacétone	4,5
Eau distillée	0,7	HCl 6 N	1,5 (*)

(*) La valeur de P relative à HCl 6 N est en accord avec celle déduite des isothermes du système ternaire $HCl-H_2O-FeCl_3$, étudié par B. Roozeboom et R. Schreinemackers ([1]).

L'influence du temps d'attaque sur le taux de $FeCl_3$ extrait du composé d'insertion a été établie en utilisant HCl 6 N. Les pertes furent déterminées par la différence de poids de l'échantillon avant et après attaque et vérifiées par des dosages du carbone en microanalyse.

Une première série d'expériences a été effectuée sans agitation; 2 à 4 g du composé d'insertion sont maintenus en contact avec 100 cm³ d'acide pendant des temps variant de 1 h à 26 mois. Les pertes en $FeCl_3$ observées (rapportées à 100 g d'échantillon) montrent qu'une très longue attaque n'augmente pratiquement pas la quantité de $FeCl_3$ extrait. C'est ainsi qu'une expérience de 1 h permet d'extraire 0,57 g de $FeCl_3$. Après 10 h d'attaque, on enlève 1,26 g et après 15 jours d'attaque 1,52 g. Passé ce laps de temps, la quantité extraite ne varie plus.

Dans une deuxième série d'expériences nous avons essayé de déterminer si le maintien d'une agitation permanente favorisait le départ de $FeCl_3$ inséré. Les temps étudiés varièrent de 1 à 30 jours. Les quantités de $FeCl_3$ extrait, rapportées à 100 g d'échantillon, s'avèrent un peu plus importantes mais atteignent encore une valeur limite (2,7 g) obtenue après 3 à 10 jours d'attaque.

Afin d'extraire davantage de $FeCl_3$ inséré dans le graphite nous avons effectué des attaques successives sur le même échantillon. Le phénomène suivant est d'ailleurs signalé par R. Gross ([2]) : un composé graphite $FeCl_3$ « lavé » et séché à l'étuve perd une autre fraction de chlorure ferrique lors d'un nouveau lavage. Le phénomène s'arrête après deux ou trois opérations avec le composé graphite de Madagascar chlorure ferrique.

Nos expériences furent entreprises avec les six solvants déjà cités. La durée de chaque attaque fut comprise entre 3 et 10 jours. Les résultats sont groupés dans le tableau suivant où T représente la teneur en $FeCl_3$ dans le composé non attaqué et T′ la teneur en $FeCl_3$ dans le composé final recueilli après *n* attaques, T et T′ étant exprimées en pourcentage pondéral.

Solvants.	Nom de l'expérience.	T (%).	Nombre d'attaques successives.	T′ (%).
H_2O	*a*	47,5	9	36,1
HCl 6 N	B	49,5	27	34,4
	b	47,5	9	38,1
Acétone	C	49,5	26	35,2
	c	47,5	9	43,6
Méthyléthylcétone	D	48,4	13	42,0
	d	47,5	9	43,2
Diéthylcétone	E	48,4	6	44,5
	e	47,5	9	43,1
Acétylacétone	F	48,4	6	45,6
	f	47,5	9	43,4

Nous n'avons indiqué, dans ce tableau, que la composition initiale et finale des échantillons. Nous signalons toutefois qu'après un certain nombre d'attaques, les échantillons perdaient de moins en moins de $FeCl_3$ au cours de chaque expérience, même si l'on en augmentait, alors, un peu la durée. Cependant, même après un grand nombre d'attaques, le phénomène se poursuit et les pertes observées ne sont pas nulles.

2. Étude aux rayons X. — Cette étude fut menée en utilisant le rayonnement K_α du cuivre. Nous avons éliminé le rayonnement de fluorescence du fer en mettant au point un montage basé sur la discrimination des hauteurs des impulsions. Les raies de diffraction caractéristiques de tous les échantillons de départ sont en accord avec celles indiquées par Cowley et Ibers ([3]). Les phases en présence dans les échantillons sont

constituées par le composé d'insertion du premier stade [4] et un peu de graphite libre. Comme l'indique le tableau suivant pour lequel nous avons gardé la notation de Cowley et Ibers [3] : FC désigne le composé d'insertion, F, $FeCl_3$ dans le composé; C, le carbone dans le composé et G, le graphite libre.

d_{hkl} (Å).......	9,50	5,27	4,65	3,35	3,14	2,90	2,56
I.............	45	100	72	100	36	72	31
Indices........	001	10	002	002	003	11	20
	FC	F	FC	G	FC	F	F
d_{hkl}...........	2,12	2,03	1,76	1,73	1,56	1,20	–
I.............	45	28	89	46	1	26	–
Indices........	10, 100	101	30	301	006	110	–
	C G	G	F	FC	FC	G	

I, intensité des faisceaux diffractés en attribuant arbitrairement la valeur 100 à l'intensité la plus forte du diagramme.

Les diagrammes de Debye et Scherrer furent enrégistrés après chacune des neuf attaques relatives aux expériences *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f*. L'examen des six séries d'enregistrements montre certaines modifications des pics de diffraction.

Le pourcentage en chlorure ferrique dans le composé d'insertion diminue. Mais cette diminution étant très faible, l'intensité des raies *hk* de diffraction dues aux couches de chlorure ferrique inséré F ne se trouve guère modifiée. En rappelant que G désigne le graphite libre et C les plans de carbone dans le composé, on constate que les raies 110 G, 100 G et 10 C augmentent faiblement d'intensité. La raie 002 G diminue sensiblement d'intensité et ceci dès les premières attaques. Nous nous étions assurés au préalable que des attaques effectuées dans les mêmes conditions et avec les mêmes solvants, sur du graphite de Madagascar, n'amenaient aucune modification de structure. FC désignant le composé en insertion lui-même, l'intensité de la raie 301 FC décroît peu. Par contre, les intensités des raies 001, 002, 003 FC s'atténuent dès les premières attaques, ce qui tendrait à prouver que l'ordre d'empilement, dans la direction de l'axe $\vec{c}$, des couches de $FeCl_3$ et de carbone, est perturbé. Cette disparition des raies de diffraction $00\,l$ peut s'expliquer en admettant qu'au cours des attaques, un certain nombre de plans de chlorure ferrique sont éliminés du composé d'insertion, sans aucune périodicité.

Lors de la synthèse des composés d'insertion ayant diverses teneurs en chlorure ferrique, Cowley et Ibers [3] ont remarqué que lorsque cette teneur est égale à 39 % les raies $00\,l$ du composé d'insertion du premier stade ne sont pas présentes. Mais ces raies apparaissent lorsque le pourcentage en $FeCl_3$ est égal à 43 % dans le composé.

Pour notre part, nous avons constaté que l'attaque par divers solvants d'un échantillon contenant initialement 47 % de chlorure ferrique amène la disparition des raies $00\,l$ du composé d'insertion dès que la teneur en

chlorure ferrique de celui-ci devient inférieure à 43 % environ. Bien que déterminées par une autre méthode, ces limites des domaines d'existence du stade I et du composé désordonné coïncident avec celles signalées par Cowley et Ibers ([3]).

En résumé, ce travail nous a permis d'établir que divers solvants provoquent l'extraction partielle du chlorure ferrique dans le composé d'insertion graphite de Madagascar-$FeCl_3$. La quantité extraite est de plus en plus faible après chaque attaque successive sans atteindre une valeur nulle après un grand nombre d'attaques.

L'examen aux rayons X des échantillons montre qu'aucun des stades intermédiaires 2 et 3 ([4]) n'apparaît. Dès les premières attaques on obtient directement un composé d'insertion de type désordonné. Ceci ne peut s'expliquer que si le chlorure ferrique extrait du composé provient de certaines couches de $FeCl_3$ inséré qui disparaîtraient totalement lors des attaques. Ces couches extraites se distribueraient au hasard dans la structure.

(*) Séance du 19 décembre 1966.

([1]) B. Roozeboom et R. Schreinemackers, *Z. Phys. Chem.*, 15, 1894, p. 588.
([2]) R. Gross, *Thèse Ing. Doct.*, Nancy, 1962.
([3]) J. M. Cowley et J. A. Ibers, *Acta Cryst.*, 9, 1956, p. 421.
([4]) W. Rüdorff et H. Schulze, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 245, 1940, p. 121.

(*Laboratoire de Recherches de Chimie systématique, École Normale Supérieure*, 24, *rue Lhomond, Paris.* 5e
et *Faculté des Sciences de Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Séparation des métaux des terres rares et du fer par distillation au four à bombardement électronique.* Note (*) de MM. **Félix Trombe** et **Germain Malé**, transmise par M. Georges Chaudron.

Les auteurs étudient la possibilité de séparer le fer et les métaux des terres rares par distillation sous haut vide. Une étude théorique des conditions de séparation est donnée. En application des prévisions du calcul, une séparation fer, lanthane a été effectuée par traitement au four à bombardement électronique.

On sait que les éléments des terres rares à l'état métallique présentent respectivement, pour une même température, des pressions de vapeur très différentes.

A partir des données bibliographiques [1], nous avons calculé les valeurs du coefficient de volatilité relative $\alpha_{\mathrm{Ln,Fe}}$ de chaque métal de terres rares par rapport au fer, à diverses températures.

Les courbes (*fig.* 1) donnent les valeurs de $\log \alpha_{\mathrm{Ln,Fe}}$ en fonction de la température absolue; pour mémoire, la valeur de $\alpha_{\mathrm{Ln,Fe}}$ est également indiquée. Pour le lanthane, l'yttrium et l'erbium, plusieurs valeurs sont données.

Les lignes A, B, C, D permettent de déterminer, par leur intersection avec les courbes déjà tracées, les valeurs de la température pour lesquelles les pressions de vapeur des éléments Ln correspondants sont respectivement égales à 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1} et 1 torr.

Il est aisé de constater que suivant l'élément Ln considéré, il pourra théoriquement être purifié au fer, soit dans le premier distillat ($\alpha_{\mathrm{Ln,Fe}} > 1$), soit dans le résidu ($\alpha_{\mathrm{Ln,Fe}} < 1$).

Dans le premier cas, le titre en impureté du distillat, minimal au début, croît avec la proportion de métal distillé; dans le second, le titre en impureté diminue progressivement dans le résidu, mais il sera presque toujours nécessaire d'effectuer une distillation ultérieure du métal rare pour éliminer les éléments réfractaires éventuellement dissous.

En pratique, quand $\alpha_{\mathrm{Ln,Fe}}$ est voisin de 1, la séparation Ln-Fe par distillation pourra s'avérer malaisée, sinon impossible (cas de Y, Se, Pr, Gd).

La valeur du coefficient α étant, en général, d'autant plus éloignée de la valeur 1 que la température est plus basse, on aura intérêt à opérer aux plus faibles températures possibles compatibles avec des temps opératoires adaptés aux méthodes de chauffage utilisées.

On peut évidemment effectuer des distillations à des températures correspondant à des pressions de vapeur des métaux de 10^{-3}, mais elles seront de très longue durée : 24 ou 36 h par exemple, et l'on ne peut envisager de telles opérations à très haute température. Par contre, pour sublimer lentement le samarium pur en dessous de 1000°K [2], les très basses pressions de distillation sont utilisables.

Dans le développement qui suit, on suppose que les deux métaux forment une solution idéale.

La température de travail étant fixée, donc $\alpha_{\mathrm{Ln,Fe}}$ étant déterminé, on peut, à chaque instant, calculer, par application des lois de Raoult et de Dalton, la composition de la phase vapeur en équilibre avec un bain liquide de composition connue.

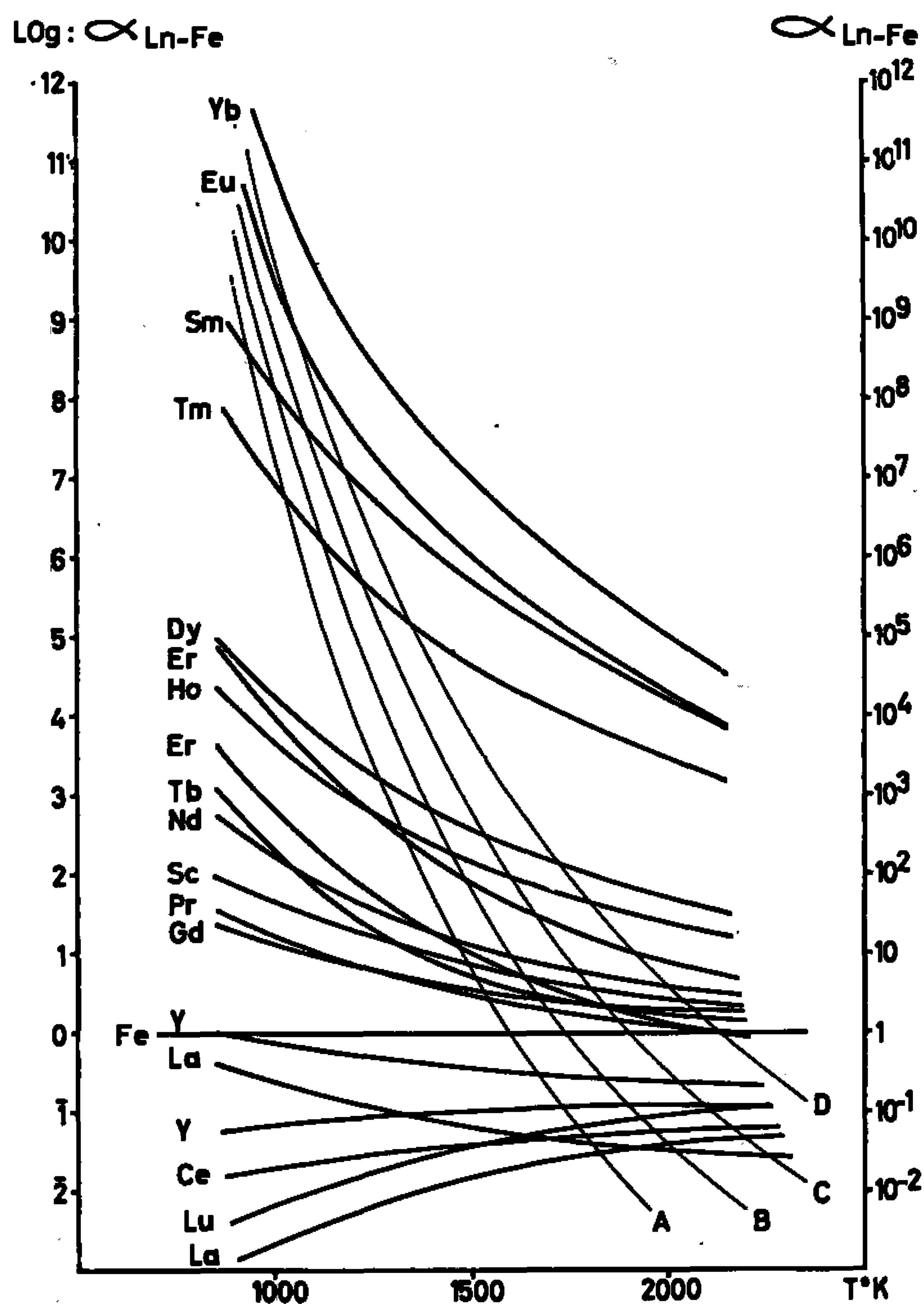


Fig. 1.

Pour deux corps A et B en solution, B représentant l'impureté nous aurons

$$\left[\frac{y_{\mathrm{A}}}{y_{\mathrm{B}}}\right]_{\mathrm{vap}} = \left[\frac{x_{\mathrm{A}}}{x_{\mathrm{B}}}\right]_{\mathrm{liq}} \alpha_{\mathrm{A,B}}, \tag{1}$$

y_{A} et y_{B} sont les proportions molaires de A et de B dans la phase vapeur, x_{A} et x_{B} les proportions molaires des mêmes constituants dans le bain liquide.

Par intégration de la forme différentielle de l'équation (1), nous obtenons

$$\alpha_{\mathrm{A,B}} = \frac{\log a_0 - \log a_n}{\log b_0 - \log b_n}, \tag{2}$$

a_0 et b_0 étant respectivement les masses initiales des corps A et B, a_n et b_n étant leurs masses dans le bain liquide à un instant donné de la distillation.

On retrouve dans les travaux de Von Weber [3], une formule analogue pour définir la composition des phases en présence.

Moyennant certaines approximations $(a_n \neq a_n + b_n)$, l'équation (2) permet de suivre l'évolution de la teneur en impureté B des phases liquide et vapeur, soit en fonction du temps, soit en fonction de la fraction distillée.

Parmi les éléments des terres rares plus volatils que le fer, ceux dont le coefficient $\alpha_{Ln,Fe}$ est très élevé ($>10^9$) seront remarquablement purifiés. C'est le cas de l'ytterbium, europium, samarium et thulium.

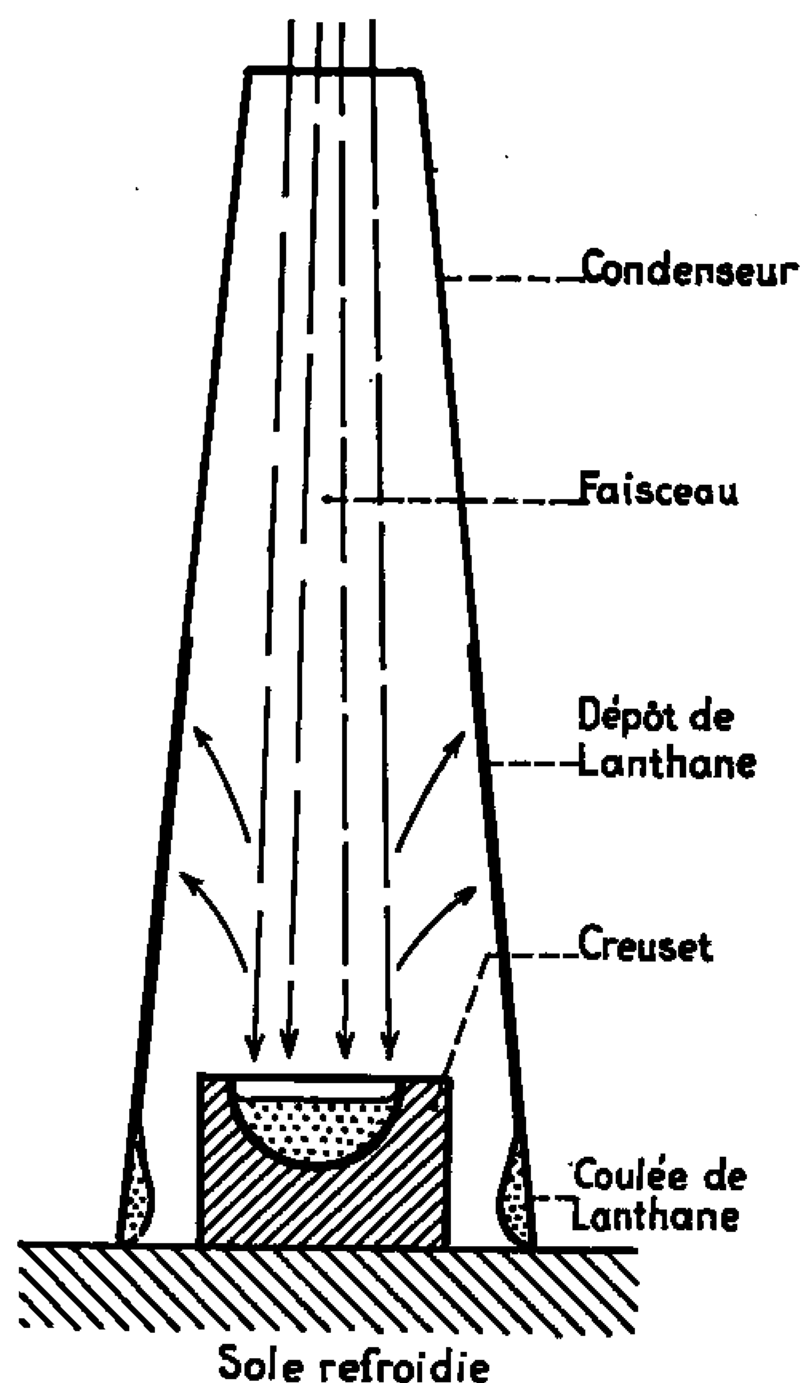


Fig. 2.

D'une manière générale, le titre en fer du distillat croît quand la valeur de $\alpha_{Ln,Fe}$ diminue. Cependant, la séparation reste excellente jusqu'à des valeurs de $\alpha_{Ln,Fe}$ de l'ordre de 10^3.

Nos essais de séparation se rapportent au lanthane qui appartient au groupe moins volatil que le fer ($\alpha_{La,Fe} < 1$).

Nous utilisons un four à bombardement électronique d'une puissance maximale de 5 kW. Il est équipé d'un canon à électrons du type « Pierce » muni d'une bobine magnétique de focalisation et d'un déflecteur permettant le déplacement latéral du faisceau électronique.

Le dispositif de distillation comprend un creuset en niobium massif et un condenseur tronconique en feuille de tantale; l'ensemble est disposé sur une sole refroidie par circulation d'eau (*fig.* 2).

La vapeur émise par le bain liquide se condense à l'état liquide sur les parois du cône, Ce condensat s'écoule jusqu'à la zone inférieure refroidie où il se solidifie.

Le processus de purification comporte deux phases :

a. dans la première, la quasi-totalité du fer est éliminée par distillation avec une première fraction de lanthane;

b. le lanthane résiduel purifié en fer est distillé à son tour afin d'être séparé du niobium provenant de l'attaque du creuset et qui est beaucoup moins volatil.

L'opération (*a*) est réalisée entre 1800 et 1900°C, $\alpha_{La,Fe} = 4.10^{-2}$.

Nous avons groupé dans le tableau ci-dessous les valeurs théoriques calculées à l'aide de la formule (2) et les résultats expérimentaux de quelques distillations effectuées sur un lanthane titrant initialement 130.10^{-6} de fer. On voit que l'accord est satisfaisant et qu'il suffit de distiller dans la première fraction 20 % environ du lanthane pour abaisser la teneur en fer dans le résidu au-dessous de 5.10^{-6}.

Lanthane distillé avec le fer en % de la quantité initiale.	Teneur en fer du deuxième distillat ($\times 10^6$).		Teneur du premier distillat ($\times 10^6$).
	Théorique.	Expérimental.	
0	130	130	–
2,7	65	70	2 220
9,7	10	20	1 130
15	2,8	4	840
29,5	3.10^{-2}	2	45

Pour l'élimination du niobium (*b*), le lanthane est distillé à 2100°C environ. A cette température, d'après nos essais, la solubilité du niobium dans le lanthane atteindrait 2 %. Le calcul montre que, pour cette concentration initiale, le lanthane distillé aurait une teneur en niobium de 10^{-8} environ. La teneur réelle moyenne dans le second distillat est certainement très faible, car nous n'avons pu mettre le niobium en évidence ni par des méthodes spectroscopiques, ni par des méthodes colorimétriques.

(*) Séance du 7 décembre 1966.

(1) *Voir* bibliographie dans *Rev. Hautes tempér. et Réfract.*, 2, n° 1, 1965, p. 1-24 et n° 2, p. 115-136.

(2) CH. HENRY LA BLANCHETAIS, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2785.

(3) VON WEBER, *Z. Phys. Chem. Frankfurt*, 38, n°s 3-4, 1963.

(*Laboratoire des Terres Rares du C. N. R. S.,*
1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'obtention des sulfures de chrome.* Note (*) de MM. **Étienne Vallet** et **Jacques-M. Pâris**, présentée par M. Georges Champetier.

Par action d'hydrogène sulfuré, éventuellement en présence d'hydrogène sur l'anhydride chromique ou l'oxyde hydraté de chrome III ou l'oxalate complexe de Cr III à basse température (500°C) les auteurs obtiennent la phase Cr_2S_3 rhomboédrique qui peut ensuite, par traitement désulfurant par l'hydrogène conduire aux phases pures Cr_3S_4 (< 600°C) et Cr_7S_8 (entre 750 et 900°C) puis au mélange $C_7S_8 + CrS$ entre 900 et 1000°C.

Depuis l'étude de Jellinek (1) sur le système chrome-soufre, on admet généralement l'existence de six sulfures de chrome. Or ces diverses phases dont les caractéristiques structurales sont rappelées dans le tableau I, ont pu être considérées par Haraldsen (2) comme le résultat d'une série de déformations appliquées au système hexagonal du type NiAs. Cette description générale des sulfures de chrome a le mérite de mettre en évidence une certaine filiation entre ces phases dont les compositions $CrS_{1,00}$ et $CrS_{1,50}$ représenteraient simplement les deux phases limites.

TABLEAU I.

	Composition.			Domaine homogénéité.			
Phases.	x CrS_x.	y Cr_yS.	Structures cristallines.	CrS_{x_1} x_1.	CrS_{x_2} x_2.	$Cr_{y_1}S$. y_1.	$Cr_{y_2}S$. y_2.
CrS	1,00	1,00	Monoclinique	Étroit	Étroit	0,97	0,97
Cr_7S_8	1,14	0,875	Trigonale	1,135	1,150	0,88	0,87
Cr_5S_6	1,20	0,834	»	1,180	1,200	0,85	0,83
Cr_3S_4	1,33	0,750	Monoclinique	1,265	1,315	0,79	0,76
Cr_2S_3T	1,44	0,69	Trigonale	Étroit	1,44	0,69	0,69
Cr_2S_3R	1,49	0,67	Rhomboédrique	»	1,49	0,67	0,67

La méthode générale de préparation des sulfures de chrome [(1), (3), (4)] consiste à faire réagir, à l'abri de l'air, pour éviter l'oxydation, du chrome et du soufre mélangés en proportions convenables. Pour aboutir à une *réaction complète*, un tel procédé nécessite des chauffages à des températures voisines de 1000°C pendant des périodes prolongées (plusieurs jours) et souvent entrecoupées de broyages destinés à homogénéiser la masse réactionnelle. Au cours de ces traitements thermiques effectués généralement dans des ampoules de silice, un certain nombre de précautions doivent être prises pour éviter les risques de pollution du produit final provenant en particulier de l'attaque des parois de silice par le métal. Enfin, un tel mode de préparation conduit souvent à un *mélange* de sulfures de compositions voisines, du fait des analogies structurales présentées par les phases adjacentes.

Récemment Lapluye et Abello (5) ont obtenu un sulfure de chrome Cr_2S_3, en traitant du sulfate de chrome (III) par de l'hydrogène sulfuré à une température atteignant au moins 950°C. Cependant l'examen de ce sulfure

simple, considéré uniquement comme intermédiaire dans la préparation de thiospinelles, ne semble pas avoir retenu l'attention de ces auteurs.

Dans le cadre des recherches de notre laboratoire qui avaient montré qu'on peut obtenir, à des températures relativement basses, des carbures (6) ou des nitrures (7) d'éléments de transition par décomposition de sels métalliques organiques ou minéraux en atmosphère de méthane ou d'ammoniac. nous avons entrepris l'étude de la pyrolyse de combinaisons du chrome effectuée dans un courant gazeux d'hydrogène sulfuré. La présente Note résume les résultats ainsi obtenus.

Nous avons soumis un certain nombre de composés du chrome, sous courant gazeux d'hydrogène sulfuré dilué le cas échéant par de l'hydrogène, à un chauffage progressif (150°C/h) jusqu'à des températures pouvant atteindre 1000°C; le traitement de sulfuration était maintenu pendant 5 h à la température choisie puis l'échantillon était refroidi rapidement (200°C/h) jusqu'à la température ambiante en maintenant l'atmosphère sulfurante. Nous avons d'autre part vérifié que cette durée de sulfuration était suffisante pour obtenir des résultats reproductibles.

Nos résultats les plus significatifs, rassemblés dans le tableau II, montrent que, mis à part le sulfate de chrome, tous les composés envisagés conduisent à une sulfuration complète dès 450°C dans nos conditions de travail. Pourtant la fixation du soufre sur le résidu de pyrolyse commence à des températures inférieures, mais les produits obtenus alors s'oxydent très facilement à l'air; certains sont même pyrophoriques : ils ne sont donc pas justiciables de déterminations analytiques précises.

TABLEAU II.

Produit de départ.	Température (°C).	Analyses chimiques % Cr.	% S.	Formule du sulfure.
Chrome (III) trioxalate d'ammonium $(NH_4)_3[Cr(C_2O_4)_3]\,3\,H_2O$	450	50,4	49,4	$CrS_{1,60}$
	800	51,6	48,3	$CrS_{1,52}$
Oxyde de chrome (III) hydraté	450	50,4	49,6	$CrS_{1,60}$
Anhydride chromique	450	50,5	49,4	$CrS_{1,59}$
Bichromate d'ammonium	450	50,5	49,3	$CrS_{1,59}$
Sulfate de chrome (III) hydraté	700	51,6	48,2	$CrS_{1,52}$

Les sulfures préparés au voisinage de 500°C correspondent à une composition voisine de celle du sulfure Cr_2S_3. Ils renferment pourtant un léger excès de soufre non combiné puisqu'on peut l'éliminer, par extraction au sulfure de carbone. Le résidu est par contre exempt de soufre « libre » si la sulfuration est effectuée à des températures supérieures à 700 ou 500°C en présence d'hydrogène qui s'oppose au craquage de l'hydrogène qui s'oppose au craquage de l'hydrogène sulfuré.

L'analyse radiocristallographique montre que les résidus obtenus au voisinage de 500°C sont très finement cristallisés comme en témoigne

la largeur des raies de diffraction. Les sulfures préparés à des températures supérieures à 700°C présentent une meilleure organisation cristalline et sont constitués par une *seule phase*, le sesquisulfure de chrome appartenant au *système rhomboédrique*.

C'est à partir de la phase Cr_2S_3 obtenue à basse température (450°C) que nous avons pu, par désulfuration progressive, préparer les autres sulfures. En la traitant en effet par de l'hydrogène pur pendant 48 h à 500°C, on obtient un résidu de composition $CrS_{1,32}$ qui représente la phase Cr_3S_4 finement cristallisée, mais on peut aussi aboutir à cette même phase, plus rapidement (16 h) en opérant à température un peu plus élevée (575°C). Poursuivant la désulfuration à des températures supérieures à 600°C, nous avons obtenu, entre 750 et 900°C, la *phase pure* Cr_7S_8 (c'est-à-dire $CrS_{1,13}$). Si, enfin, on porte cette dernière, toujours sous courant d'hydrogène, entre 900 et 1000°C, on aboutit au mélange des sulfures Cr_7S_8 et CrS.

Du fait qu'ils étaient préparés à des températures relativement basses, certains de nos échantillons étaient mal cristallisés. Pour améliorer leur organisation cristalline, nous permettant des déterminations cristallographiques plus précises, nos produits ont été recuits dans des ampoules de silice en l'absence d'air pendant 16 h à 1000°C. Un tel recuit était suivi soit d'un refroidissement lent jusqu'à la température ambiante (20°C/h), soit d'une trempe à l'air. Des trois sulfures envisagés Cr_2S_3, Cr_3S_4 et Cr_7S_8, ce dernier seul conduit à un mélange des phases Cr_7S_8, Cr_5S_6 et CrS s'il est refroidi lentement; il importe donc de figer par trempe la structure désordonnée du sulfure Cr_7S_8.

Ainsi les phases réactives provenant de la pyrolyse de combinaisons du chrome (III) ou du chrome (VI) réagissent à des températures inférieures à 500°C avec l'hydrogène sulfuré. La sulfuration n'est cependant complète que dans le cas où le résidu de thermolyse conserve sa réactivité, c'est-à-dire sa mauvaise organisation cristalline. Nous avons remarqué en effet, que certaines sulfures pouvaient être souillés par de petites quantités d'oxyde Cr_2O_3, qui ont pu cristalliser lors d'un chauffage trop rapide du composé de départ.

Grâce aux températures relativement basses mises en œuvre pour l'obtention du sesquisulfure Cr_2S_3 puis des sulfures « inférieurs » Cr_3S_4 et Cr_7S_8 qui se forment par élimination graduelle et contrôlée du soufre, *nous avons pu préparer des phases pures* [8], c'est-à-dire exemptes de leurs phases adjacentes. Cet avantage manifeste de notre technique vis-à-vis des méthodes classiques de combinaisons des éléments tient essentiellement à la mise en jeu de réactivités meilleures. Lorsqu'on opère d'emblée à 1000°C pour faire réagir le chrome sur le soufre, on forme simultanément plusieurs phases adjacentes, trop bien cristallisées et par conséquent peu enclines à réagir entre elles et se transformer en un réseau homogène de phase pure.

Remarquons enfin qu'il est probablement possible de régler de façon plus fine que nous ne l'avons fait, la désulfuration d'un composé tel que Cr_2S_3. Nous n'avons fait varier que les facteurs température et temps, mais nous pensons et nous nous proposons de vérifier qu'en agissant sur la composition de la phase gazeuse, c'est-à-dire en ajoutant de faibles proportions d'hydrogène sulfuré à l'hydrogène afin de mieux contrôler l'équilibre du soufre entre le solide et le gaz, nous pourrions obtenir directement les phases telles que Cr_5S_6 et Cr_2S_3 trigonal.

(*) Séance du 4 janvier 1967.

(1) F. Jellinek, *Acta Cryst.*, 10, 1957, p. 620.
(2) H. Haraldsen, *Experientia*, 1957, p. 165-182.
(3) E. F. Bertaut, G. Roult, R. Aleonard, R. Pauthenet, M. Chevreton et R. Jansen, *J. Phys.*, 25, 1964, p. 582-595.
(4) S. L. Holt, R. J. Bouchard et A. Wold, *J. Phys. Chem. Solids*, 27, 1966, p. 755.
(5) G. Lapluye et L. Abello, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1062.
(6) E. Clar, *Thèse*, Lyon, 1964.
(7) M. Roubin, *Thèse de 3e cycle*, Lyon, 1965.
(8) L'examen de la structure, notamment par diffraction neutronique, et des propriétés magnétiques des phases pures, Cr_2S_3 rhomboédrique et Cr_7S_8, est en voie d'achèvement au Centre d'Études nucléaires de Grenoble et dans le Laboratoire d'Électrostatique et Physique du Métal de Grenoble. Ces résultats feront l'objet de prochaines publications.

(Chaire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Lyon, 43, boulevard du Onze-Novembre, Villeurbanne, Rhône.)

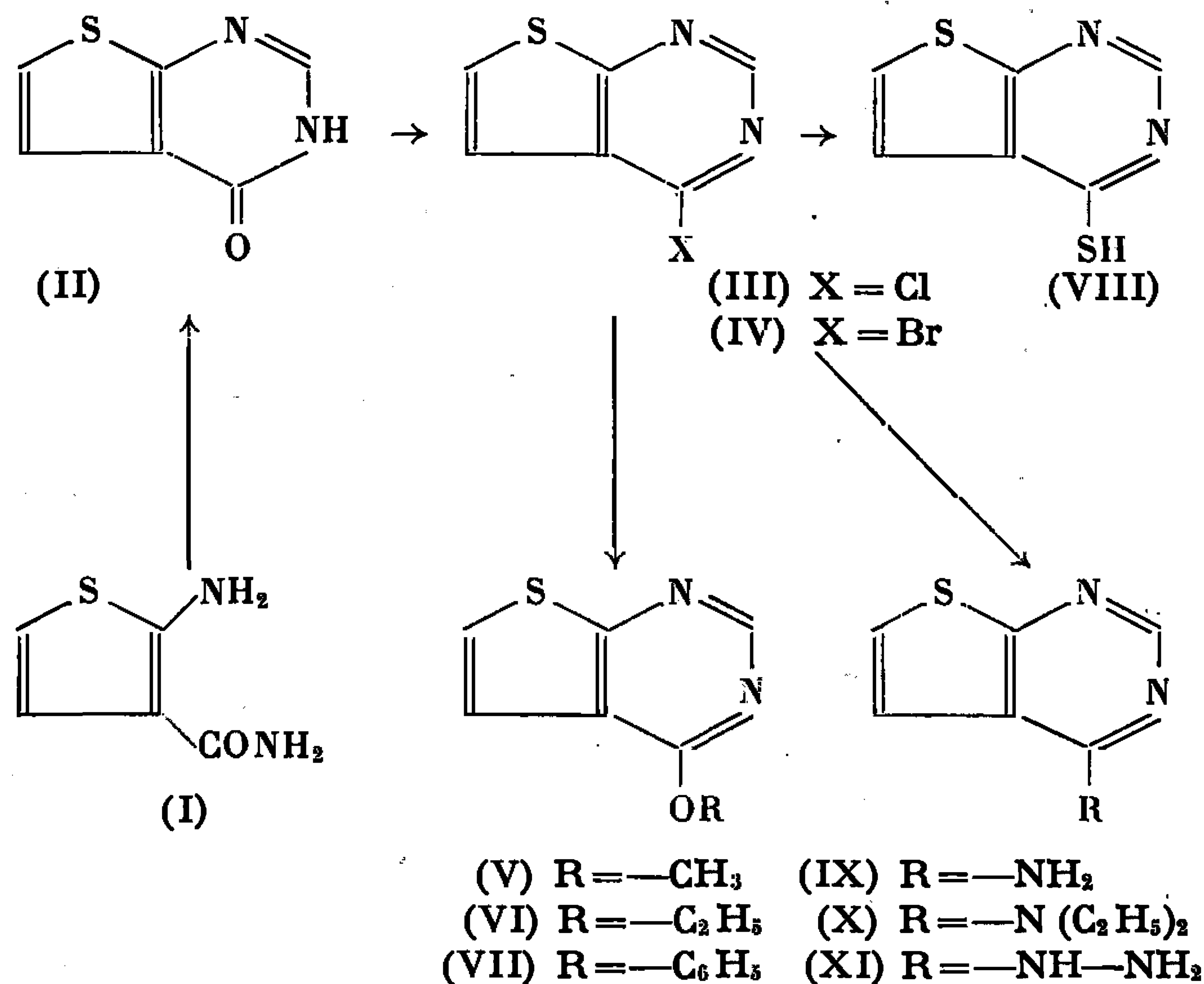
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de dérivés de la thiéno-[2.3-d] pyrimidine.* Note (*) de M. **Max Robba** et Mme **Jeanne-Marie Lecomte**, présentée par M. Georges Champetier.

Synthèse de thiéno-[2.3-d] pyrimidines substituées en 4 à partir de l'oxo-4 dihydro-3.4 thiéno-[2.3-d] pyrimidine obtenue par cyclisation du carboxamido-3 ou du carbométhoxy-3 amino-2 thiophène.

Les thiéno-[2.3-*d*] pyrimidines substituées en 4 sont accessibles à partir de la chloro-4 thiéno-[2.3-*d*] pyrimidine résultant de la chloration de l'oxo-4 dihydro-3.4 thiéno-[2.3-*d*] pyrimidine (II); ce dérivé a déjà été obtenu par Baker [1] en traitant par l'ammoniac à température ambiante le carbométhoxy-3 formamido-2 thiophène, mais le rendement est de 4 %; les tentatives d'amélioration de ce rendement, faites en chauffant le formamidoester entre 100 et 120° en autoclave avec une solution d'ammoniac dans le méthanol, ont échoué : la réaction provoque une déformylation et donne l'amino-2 carbométhoxy-3 thiophène, F 77°, dont le spectre infrarouge est identique au dérivé obtenu par Gewald [2] en cyclisant le cyanacétate de méthyle avec le thioacétaldéhyde. Par contre, le dérivé (II) est préparé avec un rendement de 80 % par chauffage de l'amino-2 carbométhoxy-3 thiophène dans le formamide à 200° pendant 2 h; cristaux blancs, F 264°, litt. F 210-212° [1], sublimable à 230° sous 0,3 mm, soluble dans l'éthanol. Analyse : $C_6H_4N_2OS$, calculé %, C 47,35; H 2,65; N 18,41; S 21,07; trouvé %, C 47,62; H 2,75; N 18,44; S 20,96. Spectre infrarouge (KBr) : bandes NH très faibles à 3190 et 3145 cm^{-1}, bande CO très forte à 1675 cm^{-1}. Une autre synthèse de (II) est possible par formylation de l'amino-2 carboxamido-3 thiophène (I) à l'aide de l'acide formique à 95° en présence d'acétate de sodium, puis par cyclisation du formamido-2 carboxamido-3 thiophène brut après chauffage à 180°; l'aminoamide (I) est obtenu selon la méthode mise au point par Gewald [2] pour des dérivés analogues, en condensant le thioacétaldéhyde avec le cyanacétamide à 60° en présence de triéthylamine; cristaux blancs, F 161°, cristallisable dans l'eau. Analyse : $C_5H_6N_2OS$, calculé %, C 42,25; H 4,26; N 19,71; S 22,58; trouvé %, C 42,31; H 4,15; N 19,62; S 22,46. Spectre infrarouge (nujol) : bandes NH à 3 452, 3 335 et 3 225 cm^{-1}, bande CO à 1665 cm^{-1}.

L'oxo-4 dihydro-3.4 thiéno-[2.3-*d*] pyrimidine (II) présente la tautomérie lactame-lactime; à l'état solide elle se trouve sous la forme lactame (II), mais l'équilibre est déplacé vers la forme lactime au cours des réactions avec l'oxychlorure ou l'oxybromure de phosphore qui permettent d'aboutir à des dérivés halogénés aromatiques (III) et (IV). La chloro-4 thiéno-[2.3-*d*] pyrimidine (III) est préparée par chauffage au reflux du dérivé (II) dans l'oxychlorure de phosphore en présence de pyridine; cristaux blancs, F 105°, cristallisable dans l'éther éthylique, sublimable à 130° sous 0,3 mm.

Analyse : $C_6H_3ClN_2S$, calculé %, C 42,23; H 1,77; Cl 20,78; N 16,42; S 18,79; trouvé %, C 42,40; H 1,90; Cl 20,85; N 16,31; S 18,66. La bromo-4 thiéno-[2.3-*d*] pyrimidine (IV) est préparée par chauffage pendant 30 mn à 130° du dérivé (II) avec l'oxybromure de phosphore; aiguilles blanches, F 112°, cristallisable dans l'hexane, sublimable à 150° sous 0,3 mm. Analyse : $C_6H_3BrN_2S$, calculé %, C 33,50; H 1,40; N 13,02; S 14,91; Br 37,15; trouvé %, C 33,62; H 1,37; N 13,03; S 15,06; Br 37,46.



L'attaque du dérivé chloré (III) par les réactifs nucléophiles permet d'aboutir à des thiéno-[2.3-*d*] pyrimidines substituées en 4 par les groupements alcoxy, phénoxy, mercapto, amino et hydrazino. Les réactions sont faites dans les conditions suivantes : méthoxy-4 thiéno-[2.3-*d*] pyrimidine (V), par chauffage au reflux pendant 8 h du dérivé (III) avec le méthylate de sodium dans le méthanol; cristaux blancs, F 70°, cristallisable dans l'eau, sublimable à 100° sous 0,5 mm. Analyse : $C_7H_6N_2OS$, calculé %, C 50,58; H 3,64; N 16,86; S 19,29; trouvé %, C 50,56; H 3,92; N 16,69; S 19,01. Éthoxy-4 thiéno-[2.3-*d*] pyrimidine (VI), par chauffage au reflux de (III) pendant 8 h dans l'éthanol avec l'éthylate de sodium; cristaux blancs, F 74°, cristallisable dans l'eau, sublimable à 110° sous 0,3 mm. Analyse : $C_8H_8N_2OS$, calculé %, C 53,31; H 4,47; N 15,54; S 17,79; trouvé %, C 53,22; H 4,77; N 15,44; S 17,84. Phénoxy-4 thiéno-[2.3-*d*] pyrimidine (VII), par chauffage de (III) avec du phénate de sodium dans le phénol à 100° pendant 3 h 30 mn; cristaux blancs, F 105°, soluble dans l'éther éthylique, cristallisable dans l'hexane, sublimable à 140° sous 0,5 mm. Analyse : $C_{12}H_8N_2OS$, calculé %, C 63,14; H 3,53; N 12,27; S 14,04; trouvé %, C 63,16; H 3,54; N 12,33; S 14,19. Thio-4 thiéno-[2.3-*d*] pyrimidine (VIII), par chauffage au reflux de (III) avec

la thiourée dans l'éthanol pendant 2 h; cristaux jaune clair, F 276°, cristallisable dans l'éthanol, soluble dans le méthanol. Analyse : $C_6H_4N_2S_2$, calculé %, C 42,83; H 2,40; N 16,65; S 38,12; trouvé %, C 42,82; H 2,24; N 16,50; S 38,35. Amino-4 thiéno-[2.3-*d*] pyrimidine (IX), par réaction à 100° pendant 4 h avec une solution saturée d'ammoniac dans le méthanol; ce dérivé peut aussi être préparé par chauffage au reflux de l'amino-2 cyano-3 thiophène [2] dans le formamide; cristaux blanc verdâtre, F 235°, soluble dans l'éthanol, sublimable à 200° sous 0,4 mm. Analyse : $C_6H_5N_3S$, calculé %, C 47,66; H 3,33; N 27,79; S 21,21; trouvé %, C 47,77; H 3,34; N 27,64; S 21,02. Spectre infrarouge (nujol) : bandes NH à 3 330, 3150 et 1688 cm^{-1}. Diéthylamino-4 thiéno-[2.3-*d*] pyrimidine (X), cristaux blancs, F 72°, soluble dans l'éther éthylique, sublimable à 160° sous 0,4 mm. Analyse : $C_{10}H_{13}N_3S$, calculé %, C 57,94; H 6,32; N 20,27; S 15,47; trouvé %, C 58,09; H 6,30; N 20,11; S 15,62. Hydrazino-4 thiéno-[2.3-*d*] pyrimidine (XI), cristaux jaunes, F 222°, cristallisable dans l'éthanol. Analyse : $C_6H_6N_4S$, calculé %, C 43,36; H 3,64; N 33,71; S 19,29; trouvé %, C 43,53; H 3,47; N 33,56; S 19,13. Spectre infrarouge (nujol) : bandes NH à 3 341, 3 255, 3 213 et 1649 cm^{-1}.

(*) Séance du 4 janvier 1967.

[1] B. R. Baker, J. P. Joseph, R. E. Schaub, F. J. Me Evoy et J. H. Williams, *J. Org. chem.*, 18, 1953, p. 138.

[2] K. Gewald, *Ber. der deutsch. chem. Ges.*, 98, 1965, p. 3571.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Polytechnique, 17, rue Descartes, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation de composés spiraniques dérivés des homophtalimides.* Note (*) de MM. **Claude Fournier** et **Jean Décombe**, présentée par M. Georges Champetier.

Généralisation d'une Note précédente ([2]). Synthèse de composés à structure spiranique par condensation des homophtalimides avec le bromure d'éthylène, la chloracétone et le sel d'ammonium de la base de Mannich de l'acétone.

En utilisant les propriétés acides bien connues ([1]) du groupement méthylénique de l'homophtalimide et de ses dérivés N-subtitués, nous avons décrit précédemment ([2]) quelques dérivés de ces composés à structure spiranique en condensant à froid les homophtalimides avec le dibromobutane et le dibromopentane en milieu potasse alcoolique. Nous avons généralisé ce type de synthèse en opposant aux homophtalimides le bromure d'éthylène, la chloracétone et l'iodure d'ammonium quaternaire de la base de Mannich dérivée de l'acétone. Nous avons trouvé plus avantageux dans les deux premiers cas de remplacer la potasse par la triéthylamine, ce qui permet d'opérer en milieu rigoureusement anhydre.

1. En condensant, à la température du bain-marie, les homophtalimides avec deux molécules de bromure d'éthylène dans l'alcool absolu en présence de deux molécules de triéthylamine, on obtient des composés spiraniques de formule (I).

TABLEAU I.

Composés.		Rdt (%).	F (°C).	F des phénylhydrazones (°C).
(I)	R = H	15	212	–
	R = CH_3	33	172	–
	R = C_6H_5	21	195	–
(II)	R = H	53	232	235
	R = CH_3	47	168	193
	R = C_6H_5	51	234	232

Composés.		Rdt (%).	F (°C).	F des phénylhydrazones (°C).
(III)	R = H.......	58	202	243
	R = CH_3.....	90	167	203
	R = C_6H_5....	67	211-212	229
(IV)	R = H.......	59	169	–
	R = CH_3.....	66	122	–
	R = C_6H_5....	53	148	–

Composés.		Rdt (%).	F (°C).	F des semicarbazones (°C).
(V)	R = H.......	65	160	264
	R = CH_3.....	70	120	234
	R = C_6H_5....	65	133	172

2. Dans les mêmes conditions, avec deux molécules de chloracétone pour une molécule d'homophtalimide, on obtient dans une première réaction des δ-dicétones de formule (II) donnant quantitativement les diphénylhydrazones correspondantes. Traitées ensuite par l'acide *p*-toluène sulfonique ces dicétones se cyclisent en cyclohexénones (III) fixées au reste d'homophtalimide par une liaison spiranique, lesquelles donnent quantitativement une phénylhydrazone.

3. La condensation de Robinson ([3]) avec le sel d'ammonium quaternaire de la base de Mannich de l'acétone $ICH_3, (C_2H_5)_2N-CH_2-CH_2-CO-CH_3$, (toujours à raison de deux molécules pour une d'homophtalimide) a été réalisée dans la potasse alcoolique à chaud. Elle devait donner des dicétones-1.6. Mais en fait, les produits obtenus ne donnent aucun des dérivés

caractéristiques des fonctions cétones. Il s'agit en effet de composés résultant d'une cétolisation interne de formule (IV) dont le spectre infrarouge montre la présence d'un groupe OH (absorption à 3 500 cm^{-1}) dont l'hydrogène est probablement chélaté avec le groupe CO voisin. Ces composés déshydratés par l'acide *p*-toluène sulfonique dans le xylène se transforment en composés spiraniques de formule (V) donnant quantitativement des semicarbazones.

L'ensemble de ces résultats se trouvent rapporté dans le tableau I.

(*) Séance du 19 décembre 1966.

(1) GABRIEL, *Ber. d. Chem. Ges.*, 19, 1886, p. 2363.
(2) C. FOURNIER et J. DÉCOMBE, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 507.
(3) E. C. DU FEU, F. J. MC. QUILIN et R. ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, 1937, p. 53.

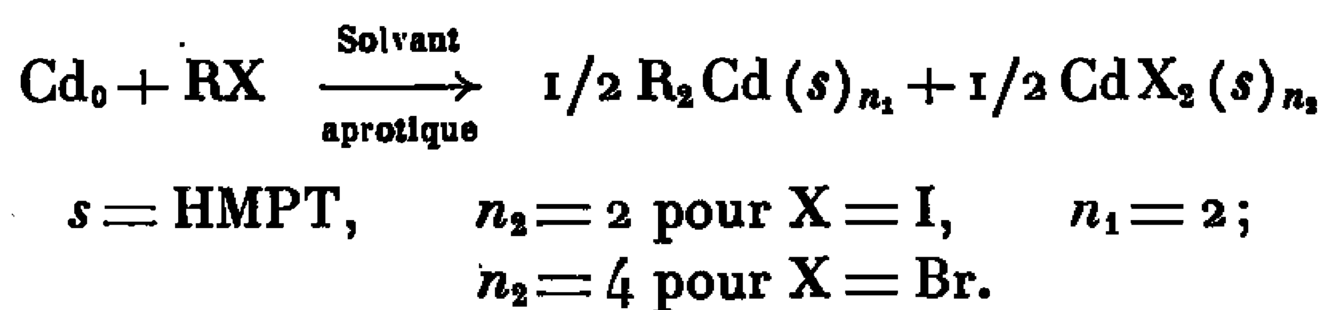
(*Laboratoire de Chimie appliquée,
Faculté des Sciences, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Composition et réactivité des organocadmiens préparés à partir du cadmium métallique dans l'hexaméthylphosphotriamide.* Note (*) de MM. **Jacques Chenault** et **Frank Tatibouët**, présentée par M. Georges Champetier.

Des dérivés organiques du cadmium préparés directement à partir du cadmium métallique et d'halogénures organiques dans l'hexaméthylphosphotriamide, se présentent sous la forme $R_2Cd(HMPT)_2$ et réagissent sur les chlorures d'acide pour donner la cétone d'addition.

Nous avons étudié les diverses possibilités de préparation des organocadmiens dans des solvants aprotiques (HMPT, DMSO, DMF) à partir du cadmium métallique et d'un halogénure, ces solvants semblant favoriser la réaction, grâce à leur forte basicité et à leur pouvoir ionisant [1].

D'une façon générale, nous obtenons



$$Cd_0 + RX \xrightarrow[\text{aprotique}]{\text{Solvant}} 1/2\, R_2Cd(s)_{n_1} + 1/2\, CdX_2(s)_{n_2}$$

$$s = \text{HMPT}, \quad n_2 = 2 \text{ pour } X = I, \quad n_1 = 2;$$
$$n_2 = 4 \text{ pour } X = Br.$$

En effet, nous pouvons facilement isoler les deux produits ainsi formés. De plus, nous avons étudié la réactivité du cadmien ainsi préparé et nous l'avons comparée à celle d'un cadmien usuel préparé *in situ* dans l'éther. Nous avons constaté que les rendements en produit d'addition vis-à-vis des chlorures d'acide sont toutefois nettement inférieurs, pour le cadmien préparé à partir de Cd_0 dans l'hexamétapol, que pour celui préparé *in situ* dans l'éther. Ceci semble dû au fait que nous nous approchons plus du cadmien symétrique R_2Cd pur obtenu par distillation et, de plus, pour sa formation nous employons des iodures qui, selon Gilman et Nelson [2], donnent de moins bons rendements pour la formation du cadmien usuel dans l'éther.

En effet, en série saturée, seuls les iodures réagissent, ceci étant dû au fait de l'ionisation plus facile des gros atomes tel que l'iode vis-à-vis du brome ou du chlore, la réaction avec les bromures ayant lieu uniquement pour les halogénures insaturés, tels que le bromure d'allyle, propargyle (benzyle) ou cinnamyle.

Composition des cadmiens préparés a partir de Cd_0 et RI dans l'hexamétapol. — Après une étude sur la formation des cadmiens préparés à partir du métal, nous nous sommes aperçus que, par réaction avec un chlorure d'acide par exemple, le rendement évoluait sensiblement en fonction de la quantité de solvant aprotique jusqu'à une valeur stationnaire de deux molécules de solvant pour une molécule d'halogénure,

ou de Cd_0, dans le cas des iodures plus particulièrement. Deux méthodes nous ont permis de déterminer la composition de ce cadmien (dosage du carbure dégagé par destruction en présence de H_2O, méthode de Zerewitinoff, et dosage du cadmium par méthode polarographique).

Pour des facilités de préparation, nous avons plus particulièrement étudié les dibutyl-cadmiens et dipropyl-cadmiens. En effet, nous devions obtenir des produits dont les points d'ébullition diffèrent de ceux du solvant.

MÉTHODE D'OBTENTION DE $R_2Cd(HMPT)_2$. — Par réaction de l'iodure correspondant sur des copeaux de cadmium métallique en présence d'hexamétapol, on obtient une solution limpide de couleur verte à reflets métalliques qui, par refroidissement (réaction très exothermique) laisse déposer des cristaux de $CdI_2(HMPT)_2$. En travaillant dans des conditions stœchiométriques, le tout se solidifie peu à peu. Nous devons alors ajouter de l'éther pour fluidifier le milieu et précipiter totalement le complexe. En effet, en présence d'un excès de solvant, le complexe est soluble dans HMPT, mais on peut le précipiter par l'éther éthylique facilement. Par filtration et évaporation de la phase éthérée, nous obtenons un résidu qu'on peut distiller sous très basse pression et basse température pour en éviter la destruction. Une autre méthode consiste à distiller la solution brute du cadmien sans séparation préalable du complexe $CdX_2(HMPT)_2$; celle-ci, dans les mêmes conditions que précédemment, nous donne le cadmien $R_2Cd(HMPT)_2$, le résidu se composant essentiellement de $CdX_2(HMPT)_2$. En effet, nous avons repris le résidu par du benzène et nous avons obtenu après recristallisation le complexe $CdI_2(HMPT)_2$, $F = 108°C$.

Le cadmien ainsi préparé présente dans l'infrarouge deux bandes à 610 et 485 cm^{-1} pour le diéthyl-cadmien; on constate un léger déplacement pour les homologues supérieurs. Le produit pur se présente sous forme d'un liquide limpide à point d'ébullition relativement élevé par rapport à son homologue R_2Cd pur. La réactivité de ce produit vis-à-vis de l'eau est identique à celle d'un cadmien symétrique pur obtenu par Krause ([3]).

Nous obtenons des rendements en produit distillé variant entre 70 et 90 % selon les conditions opératoires. Le dosage du cadmium au polarographe et du carbure par méthode Zerewitinoff nous ont amenés à conclure à l'existence d'un atome de cadmium pour deux radicaux R et deux molécules de solvant : $R_2Cd(HMPT)_2$.

Nous avons essayé de recouper ces résultats, en préparant le produit identique obtenu à partir du cadmien préparé selon la méthode usuelle :



$$RMgX + 1/2\,CdX_2 \rightarrow 1/2\,R_2Cd + MgX_2$$

et solvaté par de l'hexamétapol. Au cours de l'addition de ce dernier, nous avons observé la formation d'un complexe cristallisé dont la composition exacte en cours d'étude semble être : R_2Cd, $2(MgX_2)$, $(HMPT)_n$.

Suivant les groupements, ces cristaux se caractérisent par une plus ou moins grande stabilité à l'air, et leur extrême réactivité vis-à-vis de l'eau pour donner le carbure correspondant.

Par chauffage de ce produit, il est possible d'obtenir dans certaines conditions de température et de pression, le cadmien symétrique R_2Cd pur identique à celui obtenu par Krause. Nous continuons parallèlement l'étude de ces cristaux qui pourrait conduire à la structure exacte des cadmiens usuels solvatés.

Réactivité des cadmiens dans HMPT. — Comme nous l'avons vu précédemment, le cadmien préparé dans HMPT se composant de $R_2Cd(s)_n$ et $CdX_2(s)_n$, il fallait s'attendre à une réactivité relativement faible de ce cadmien. De plus, selon Gilman et Nelson [2], les cadmiens correspondant aux iodures sont moins réactifs : nous n'obtenons donc que des rendements assez faibles en ce qui concerne la réaction des cadmiens préparés dans HMPT sur les chlorures d'acides.

R—COCl.	$R_2Cd(s)_2$ (s = HMPT).	Rdt en cétone (%).
CH_3COCl	$Et_2Cd(s)_2$, $Pr_2Cd(s)_2$, $Bu_2Cd(s)_2$	50
C_2H_5COCl		40
C_3H_7COCl		40
C_4H_9COCl		45

Toutefois, nous obtenons en plus de 10 à 20 % de produit de crotonisation correspondant à la cétone obtenue. Nous pensons que ceci est dû au fait que la cétone attendue est partiellement formée avant l'hydrolyse. En effet,



$$CH_3COCl + EtCdEt(s)_2 \xrightarrow{\text{HMPT}} CH_3COEt + ClCdEt(s)_n,$$

ClCdEt, produit intermédiaire qui réagit de nouveau pour donner :



$$ClCdEt(s)_n + CH_3COCl \xrightarrow{\text{HMPT}} CH_3COEt + CdCl_2(s)_4.$$

Nous avons également constaté une certaine réactivité du cadmien $R_2Cd(HMPT)_2$ distillé vis-à-vis des halogénures de cadmium anhydre; toutefois, nous n'avons pas encore pu isoler le cadmien dissymétrique $RCdX(s)_n$ qui serait susceptible de se former.

(*) Séance du 19 décembre 1966.

(1) *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 499.

Préparation d'organocadmiens à partir du cadmium métallique.

(2) Gilman et Nelson, *Rec. Trav. Chim.*, 55, 1936, p. 518-530.

(3) E. Krause, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 50, 1917.

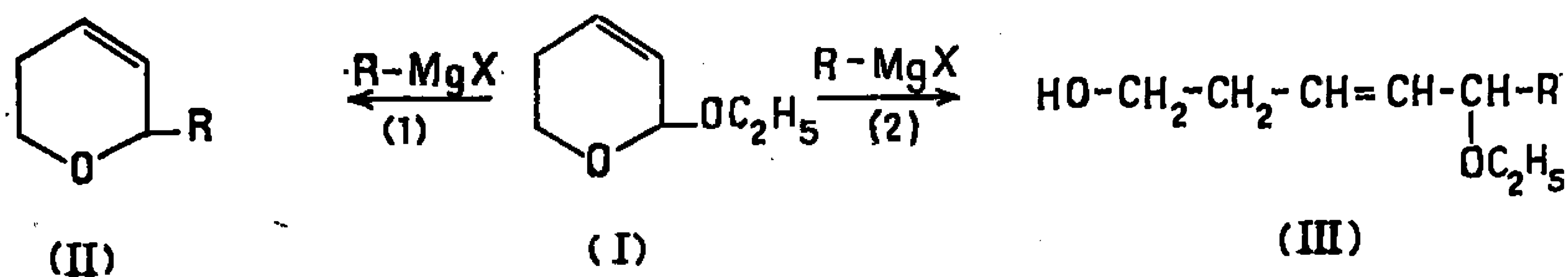
(Faculté des Sciences d'Orléans, Orléans-La Source, Loiret.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse des (éthoxy-2 cyclobutyl) alkyl (ou aryl) carbinols par action des organomagnésiens sur l'éthoxy-2 dihydro-2.3 γ-pyranne.* Note (*) de MM. **Raymond Quelet** et **Jean d'Angelo**, présentée par M. Georges Champetier.

Les organomagnésiens réagissent à chaud sur l'éthoxy-2 dihydro-2.3 γ-pyranne en ouvrant le cycle pyrannique et en provoquant une transposition qui se traduit par une recyclisation avec régression de cycle et permet la synthèse des (éthoxy-2 cyclo-butyl) alkyl (ou aryl) carbinols.

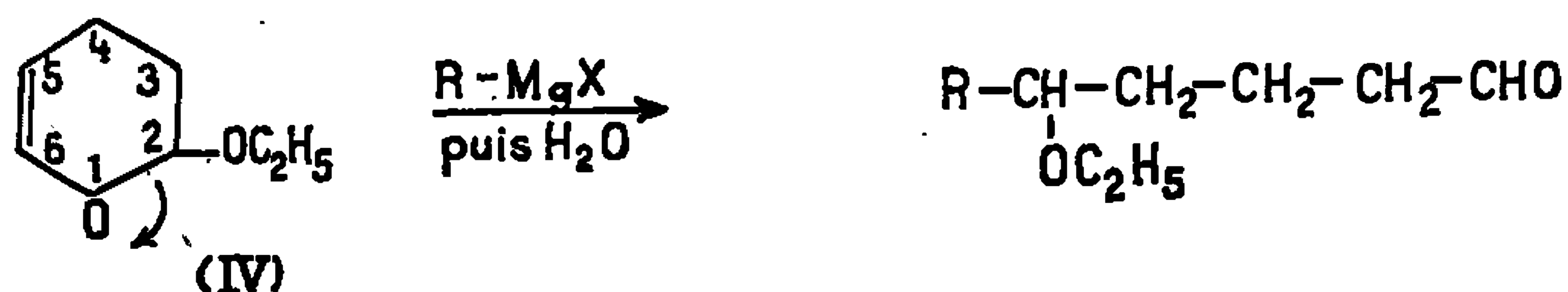
Ayant poursuivi l'étude de l'action des organomagnésiens sur les acétals éthyléniques ([1]), nous sommes en possession d'un certain nombre de faits nouveaux se rapportant au comportement des acétals cycliques dérivant du furanne et des pyrannes.

Parmi ces composés, certains se comportent normalement. C'est le cas, par exemple, de l'éthoxy-2 dihydro-5.6 α-pyranne (I) qui, traité par R-MgX donne un mélange de deux produits : l'alkyl (ou aryl)-2 dihydro-5.6 α pyranne (II) résultant de la substitution de R à OC_2H_5 (réaction prépondérante) et l'alcool-éther éthylénique (III) qui prend naissance à la suite de l'ouverture du cycle pyrannique :



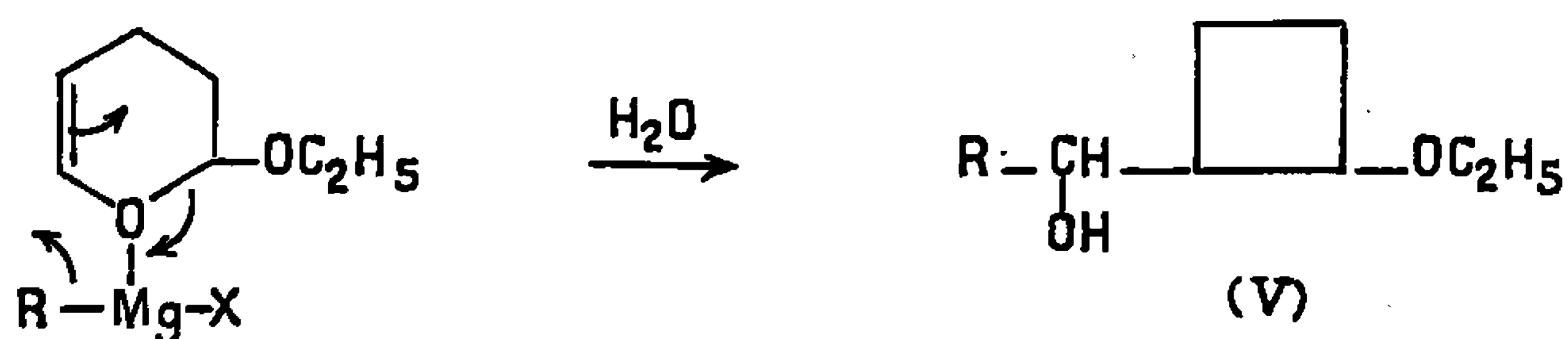
Comme dans le cas des acétals acryliques β-substitués, la première réaction s'effectue ici sans transposition allylique.

Un cas particulièrement intéressant est celui de l'éthoxy-2 dihydro-2.3 γ-pyranne (IV) qui nous a fourni des résultats inattendus. Nous avions pensé que cet acétal se comporterait comme le précédent en donnant principalement la réaction suivante se traduisant par l'ouverture du cycle puis fixation de R sur le carbone 2 :

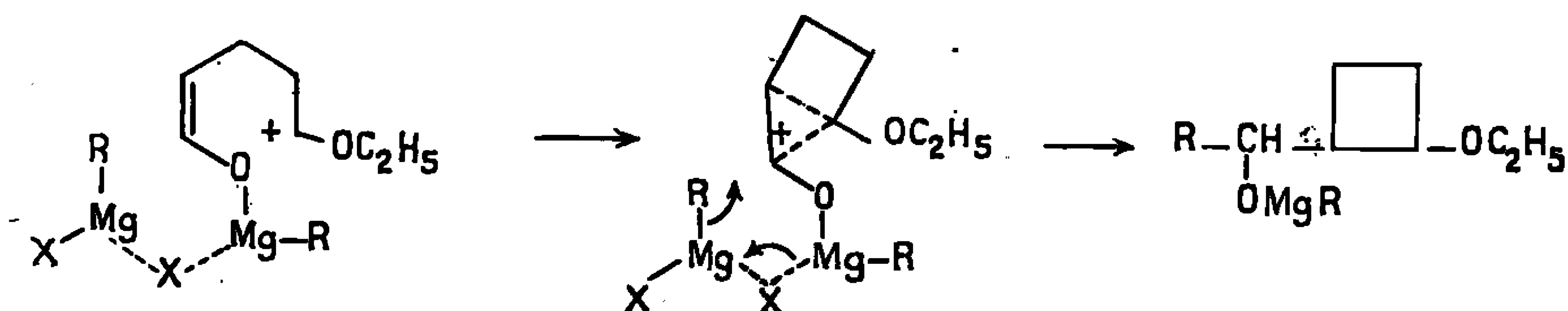


L'expérience n'a pas confirmé cette hypothèse et nous avons constaté que l'ouverture du cycle s'accompagnait d'une transposition faisant apparaître un enchaînement cyclobutanique suivi de la fixation du radical R sur le carbone 6.

Après hydrolyse on isole un (éthoxy-2 cyclobutyl) alkyl (ou aryl) carbinol dont la formation peut être schématisée de façon suivante :



Il est possible que la substitution s'effectue par intervention de deux molécules R-MgX suivant un processus par transfert circulaire. La rupture du cycle devrait alors précéder la fixation de R sur le carbone 6 et l'on peut supposer que la recyclisation s'effectue par l'intermédiaire d'un complexe π. On pourrait alors envisager le mécanisme suivant :



Cette réaction est réalisée comme les précédentes, au sein du toluène, en chauffant l'acétal avec un excès de magnésien pendant 90 mn à 85-90°. Après les traitements habituels, on n'isole à la distillation qu'une seule fraction (Rdt 30 à 50 %) constituée par un liquide qui, à la chromatographie en phase gazeuse, apparaît constitué par un mélange de deux isomères (*cis* et *trans*) que nous n'avons pas réussi à séparer.

En utilisant successivement les magnésiens obtenus avec l'iodure de méthyle et les bromures d'éthyle, de *n*-butyle et de phényle, nous avons préparé les produits suivants :

Formule développée.	R.	Formule brute.	Constantes physiques.	Analyse. Calculé % C.	Analyse. Calculé % H.	Analyse. Trouvé % C.	Analyse. Trouvé % H.	Rdt %.
(V*a*).....	CH_3	$C_8H_{16}O_2$	$É_{23}$ 95-96° ; n_D^{17} 1,4453 ; d_4^{22} 0,941	66,63	11,18	66,12	11,61	34
(V*b*).....	C_2H_5	$C_9H_{16}O_2$	$É_{20}$ 103-104° ; n_D^{24} 1,4473 ; d_4^{27} 0,934	68,32	11,46	68,32	11,31	42
(V*c*).....	*n*-C_4H_9	$C_{11}H_{22}O_2$	$É_{22}$ 132-133° ; n_D^{22} 1,451 ; d_4^{25} 0,915	70,92	11,91	71,26	12,05	48
(V*d*).....	C_6H_5	$C_{13}H_{18}O_2$	$É_{0,015}$ 111-112° ; n_D^{22} 1,522 ; d_4^{25} 1,038	75,69	8,79	75,49	9,10	32

La structure attribuée à ces composés est vérifiée par l'ensemble de leurs propriétés physiques et chimiques.

Les spectres infrarouges mettent en évidence les vibrations des liaisons O—H (fonction alcool) et C—O—C, on y relève, en effet, les bandes caractéristiques aux fréquences suivantes (cm^{-1}) : (V *a*) : 3 430 (F), 1130 (F); (V *b*) : 3 420 (F), 1120 (F); (V *c*) : 3 420 (F), 1125 (F); (V *d*) : 3 420 (F), 1120 (F).

Les spectres de R. M. N. dont nous donnerons l'analyse dans une publication plus complète confirment la structure cyclobutanique, il en est de même pour les valeurs de la réfraction moléculaire.

L'étude chimique montre bien la présence d'une fonction alcool secondaire : acétylation, essai de Lucas, passage à une cétone par oxydation.

Cette oxydation ne peut être effectuée qu'en utilisant l'action de CrO_3 en présence de pyridine.

Effectuée sur le composé (V *c*) ($R = C_4H_9$) elle a fourni la *butyl (éthoxy-2 cyclobutyl) cétone* ($C_{11}H_{20}O_2$), liquide, $É_{19}$ 118-119°; $n_D^{17} = 1,445$.

Analyse : calculé %, C 71,71; H 10,94; trouvé %, C 71,35; H 10,70; infrarouge : 1710 (F), 1125 (F); ultraviolet (dans $CHCl_3$) : maximum d'absorption à 282 $m\mu$, $\log \varepsilon = 1,52$.

La littérature indique, pour la méthyl-cyclobutyl-cétone ([2]) : max. à 281 $m\mu$, $\log \varepsilon = 1,52$.

Ces alcools ne peuvent être déshydratés par chauffage avec des catalyseurs acides qui, par ouverture du cycle provoquent une importante résinification.

Enfin, il faut signaler que l'hydrogénolyse du composé (V *c*) a pu être réalisée par action de H_2 à 270° en présence de platine d'Adams sous 100 kg de pression. Nous avons obtenu un alcool saturé à fonction éther oxyde : $C_{11}H_{24}O_2$, $É_{19}$ 129-130°, $n_D^{22} = 1,4497$.

Analyse : calculé %, C 70,16; H 12,85; trouvé %, C 70,49; H 12,61; infrarouge : 3 430 (F), 1125 (F).

La réaction des organomagnésiens sur le dihydro-2.3 éthoxy-2 γ-pyranne est susceptible d'être très largement généralisée pour réaliser la synthèse d'une grande variété de dérivés des alcools cyclobutaniques précédents. En effet, en utilisant la méthode de Longley ([3]), il est facile de préparer, avec d'excellents rendements, les homologues et dérivés du dihydro-2.3 éthoxy-2 γ-pyranne par condensation des aldéhydes et cétones α-éthyléniques sur les éthers vinyliques.

Il semble, d'après les quelques essais que nous avons effectués dans cette voie, que la présence d'un substituant sur le cycle dihydropyrannique augmente le rendement en alcool cyclobutanique.

L'éthoxy-2 méthyl-4 dihydro-2.3 γ-pyranne traité par le bromure de butyl-magnésium a fourni avec un rendement de 64 % l'*éthoxy-1 (hydroxy-2$_1$ pentyl)-2 méthyl-3 cyclobutane*, ($C_{12}H_{24}O_2$); $É_{23}$ 133-135°; n_D^{20} 1,4497; infrarouge : 3 430 (F), 1080-1140 (F).

L'éthoxy-2 phényl-4 dihydro-2.3 γ-pyranne donne, dans les mêmes conditions, l'*éthoxy-1 (hydroxy-2$_1$ pentyl)-2 phényl-3 cyclobutane* ($C_{17}H_{26}O_2$); $É_{0,1}$ 144-147°; n_D^{18} 1,510 (Rdt 74 %); infrarouge : 3 430 (F), 1120 (F).

(*) Séance du 19 décembre 1966.

(1) R. Quelet, P. Berçot et J. d'Angelo, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1191; *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 10, 1966, p. 3258.

(2) R. P. Mariella et R. R. Raube, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 519.

(3) R. I. Longley, Jr et W. S. Emerson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 3079.

(Laboratoire de Chimie organique II, Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude spectrale de composés aromatiques du magnésium et des métaux alcalins dans l'hexamétapol.* Note (*) de M. JEAN-PIERRE PASCAULT, Mme MONIQUE BARTAGNON-WEISROCK et M. JEAN GOLÉ, présentée par M. Georges Champetier.

Les spectres des ions-radicaux de différents hydrocarbures aromatiques en solution dans l'hexamétapol avec le magnésium comme ion opposé ont été comparés aux spectres obtenus dans les mêmes conditions avec les métaux alcalins. Il semble qu'il y ait formation de paires d'ions séparés par le solvant.

Hogen-Esch et Smid ([1]) ont montré que la proportion de paires d'ions existant dans les solutions éthérées de carbanions et d'ions-radicaux (paires d'ions de contact et paires d'ions séparés par le solvant) dépendent du pouvoir solvatant, de la température, du type de l'ion-radical et du cation opposé. Boileau et Sigwalt ([2]) ont étudié la stabilité du naphtalène-sodium et de l'anthracène-sodium dans l'hexamétapol (HMPT).

Nos mesures ont joué sur deux variables : le cation opposé et le pouvoir solvatant. Les solvants utilisés et les solutions de Mg^{++} sont préparés comme nous l'avons déjà décrit dans une Note précédente ([3]). Les solutions d'ions-radicaux-métaux alcalins sont préparées directement à partir du métal alcalin et de l'hydrocarbure, dans un solvant donné sous courant d'azote sec. Pour les mesures nous utilisons le spectrophotomètre Beckman DB et des cellules de 0,1 cm d'épaisseur.

Ion-radical du naphtalène $N^{\cdot-}$. — Hogen-Esch et Smid ont étudié le naphtalène-sodium $N^{\cdot-}Na^+$ et le naphtalène-lithium $N^{\cdot-}Li^+$ dans différents solvants et à différentes températures ([1]). A température ambiante $N^{\cdot-}Na^+$ dans le tétrahydrofuranne (THF) est essentiellement sous forme de paires d'ions de contact : pic à 322 mμ; alors que $N^{\cdot-}Li^+$ est à 60-80 % sous forme de paires d'ions séparés par le solvant : pic à 326 mμ. La position des maximum d'absorption dépend de l'existence de ces paires d'ions. Nous avons fait des mesures dans l'HMPT en présence d'un excès de naphtalène pour éviter la destruction du solvant par le métal alcalin ([2]). On obtient des pics semblables pour les solutions de $N^{\cdot-}Na^+$, $N^{\cdot-}Li^+$ et $N^{\cdot-}K^+$ dont le pic principal à 326 mμ; ce qui laisse supposer que ces ions-radicaux dans l'HMPT sont entièrement sous forme de paires d'ions séparés par le solvant; on observe de même un déplacement de tous les pics; ainsi pour $N^{\cdot-}Na^+$ on a 326, 367 et 465 mμ au lieu de 322, 363 et 460 mμ dans le THF. Dans le diméthylsulfoxyde DMSO, une mesure pour $N^{\cdot-}Na^+$ nous donne également un pic principal à 326 mμ.

Le spectre de l'ion-radical naphtalène-magnésium est comparable à ceux de $N^{\cdot-}Li^+$ et $N^{\cdot-}Na^+$ dans l'HMPT. Les pics ne sont pas aussi net

mais ceux obtenus à 326-464 mμ permettent de conclure à une structure comparable pour les solutions de Li^{+} et Mg^{++} donc à l'existence de paires d'ions séparés par le solvant pour la solution de naphtalène-magnésium.

Ion-radical du diphényle $\mathrm{D}^{\cdot-}$. — Nous avons préparé une solution de diphényle-sodium $\mathrm{D}^{\cdot-}\mathrm{Na}^{+}$ dans le THF. Elle présente deux pics à 400-620 mμ. En ajoutant 5 % d'HMPT à la solution de THF, on observe alors deux pics à 408-649 mμ. Le pic à 408 mμ présentant un épaulement à 400 mμ. Si l'on prépare directement $\mathrm{D}^{\cdot-}\mathrm{Na}^{+}$ dans l'HMPT on observe le même spectre que précédemment : pics à 408 mμ (ép. 400 mμ), 649 mμ. Dans l'HMPT les solutions de $\mathrm{D}^{\cdot-}\mathrm{Li}^{+}$ et $\mathrm{D}^{\cdot-}\mathrm{K}^{+}$ se comportent de la même manière (ép. 400)-408-649 mμ. Nous pensons donc que $\mathrm{D}^{\cdot-}\mathrm{Na}^{+}$ se présente dans le THF sous forme de paires d'ions de contact alors qu'il existe en grande partie comme paires d'ions séparés par le solvant dans l'HMPT, toutefois il faudrait vérifier cette hypothèse par une étude utilisant d'autres solvants, moins polaires ou plus polaires que le THF.

En présence d'un excès de diphényle nous avons préparé le diphényle-magnésium par échange avec le naphtalène-magnésium. L'échange n'est pas quantitatif, aussi nous avons vérifié sur $\mathrm{D}^{\cdot-}\mathrm{Na}^{+}$ que les pics ne sont pas déplacés en présence de $\mathrm{N}^{\cdot-}\mathrm{Na}^{+}$. Nous observons alors les mêmes pics que précédemment : 646-408 mμ avec un épaulement plus important à 400 mμ.

Ion-radical du phénanthrène $\mathrm{Pt}^{\cdot-}$. — Les solutions de phénanthrène-sodium $\mathrm{Pt}^{\cdot-}\mathrm{Na}^{+}$ et de phénanthrène-lithium $\mathrm{Pt}^{\cdot-}\mathrm{Li}^{+}$ présentent des spectres d'absorption semblables dans le THF : pics à 443, 413 et 380 mμ. L'addition de 8 % d'HMPT dans une solution de $\mathrm{Pt}^{\cdot-}\mathrm{Na}^{+}$ dans le THF entraîne un déplacement des bandes d'absorption : 450, 419 et 388 mμ mais on observe des épaulements très nets à 443 et 413 mμ. Les solutions de $\mathrm{Pt}^{\cdot-}\mathrm{Na}^{+}$ et $\mathrm{Pt}^{\cdot-}\mathrm{Li}^{+}$ dans l'HMPT seul donnent un spectre semblable : 450-ép. 443, 419-ép. 413, 388 mμ.

Si au lieu de l'HMPT on ajoute 1 % de DMSO dans une solution de $\mathrm{Pt}^{\cdot-}\mathrm{Na}^{+}$ dans le THF, on observe un déplacement des bandes d'absorption identique à celui provoqué par l'addition de l'HMPT. D'autre part si l'on poursuit l'addition du DMSO on forme un précipité vert-marron.

Par conséquent il semble bien que nous soyons en présence de paires d'ions de contact dans le THF, alors que dans les solvants plus polaires : HMPT et DMSO, $\mathrm{Pt}^{\cdot-}\mathrm{Na}^{+}$ et $\mathrm{Pt}^{\cdot-}\mathrm{Li}^{+}$ existent à la fois comme paires d'ions séparés par le solvant et paires d'ions de contact. La précipitation dans le DMSO indique la formation d'agrégats de molécules, nous reviendrons sur ce point dans la discussion. Nous avons aussi préparé des solutions de phénanthrène-magnésium dans l'HMPT. Le spectre est tout à fait comparable à ceux obtenus pour $\mathrm{Pt}^{\cdot-}\mathrm{Na}^{+}$ et $\mathrm{Pt}^{\cdot-}\mathrm{Li}^{+}$ dans l'HMPT.

Ion-radical de l'anthracène $A^{\cdot -}$. — Le spectre de l'anthracène-sodium $A^{\cdot -}Na^{+}$ dans le THF présente de nombreux pics aux grandes longueurs d'ondes ([4]) les deux pics les plus distincts sont à 595-548 mμ. Dans l'hexamétapol notre spectre de $A^{\cdot -}Na^{+}$ est comparable à celui de Boileau-Sigwalt ([2]) et l'on observe les pics à 595-548 mμ. Il en est de même pour l'anthracène-lithium $A^{\cdot -}Li^{+}$. Nos résultats ne nous permettent pas de décider de la nature des paires d'ions.

La solution d'anthracène-magnésium donne un spectre comparable aux spectres des solutions précédentes : 548, 586, 595, 642, 656, 696 et 720 mμ; il est très proche du spectre obtenu par Fontanille et Sigwalt ([5]) pour le même composé préparé dans des conditions différentes.

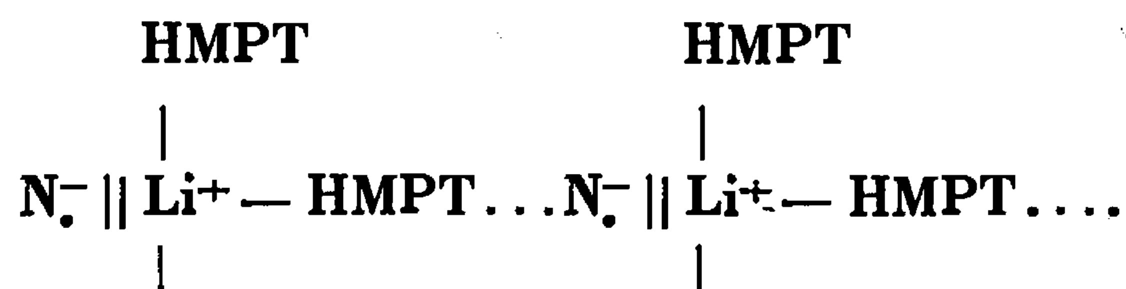
Les solutions d'ions-radicaux de l'anthracène sont bleues; en présence d'un excès de métal et par vieillissement, ces solutions bleues deviennent vertes : c'est le dianion A^{2-} de l'anthracène. Ce dianion est instable, ce qui fait qu'on ne l'obtient pas seul mais toujours en présence de l'ion-radical. Khanna-Levy et Szwarc ([3]) donnent les deux pics du dianion du sodium dans le THF : 606 et 325 mμ. Nous avons pu séparer ces deux pics pour le dianion du lithium dans l'HMPT et nous trouvons 608 et 327 mμ. Notre méthode de préparation de l'anthracène-magnésium, en présence d'un excès d'anthracène, ne nous a pas permis d'obtenir le dianion.

Discussion. — Nous avons étudié l'influence du solvant hexamétapol sur les solutions d'ions-radicaux. Pour tous les hydrocarbures envisagés il n'y a pas de nouveau déplacement des bandes d'absorption, comme dans le cas du fluorène ([6]) : la charge négative de l'ion-radical, n'est plus assez localisée pour permettre une solvatation de l'anion. Par contre dans les cas du naphtalène, du diphényle et du phénanthrène le déplacement des bandes d'absorption par rapport aux spectres des solutions de ces ions-radicaux dans des solvants moins polaires (THF) s'explique par l'existence dans l'HMPT de paires d'ions ésparés par le solvant. L'HMPT se conduit alors comme le DMSO.

Les spectres des sels de magnésium de tous ces hydrocarbures dans l'HMPT, sont identiques à ceux des sels de Li^{+} et Na^{+}. Ce qui est normal puisque pour les paires d'ions séparés par le solvant on n'observe aucun déplacement de bande d'absorption dû aux cations.

De plus les solutions de naphtalène-métal dans l'HMPT sont très visqueuses allant même jusqu'à la formation de gels par vieillissement dans le cas de Mg^{++}. Il s'agit de paires d'ions séparés par le solvant, mais il se forme en plus un coque de solvatation autour du cation, ceci est possible grâce à la réactivité des métaux sur le solvant HMPT (à propos du fluorène-lithium dans le DMSO, Smid et coll. ([1]) avaient fait la même hypothèse). Les terminaisons dipôles positifs de ces molécules de solvant

(atomes P et N) peuvent alors attirer N⁻ et favoriser la formation d'agrégats polymoléculaires, pouvant se propager dans plusieurs directions jusqu'à former des gels.



Mg^{++} possédant un champ électrique plus intense que celui de Li^{+} il se solvate mieux ce qui explique la plus grande viscosité de ses solutions. Le phénomène est identique dans le cas du DMSO où on observe une précipitation du phénanthrène-sodium.

(*) Séance du 19 décembre 1966.

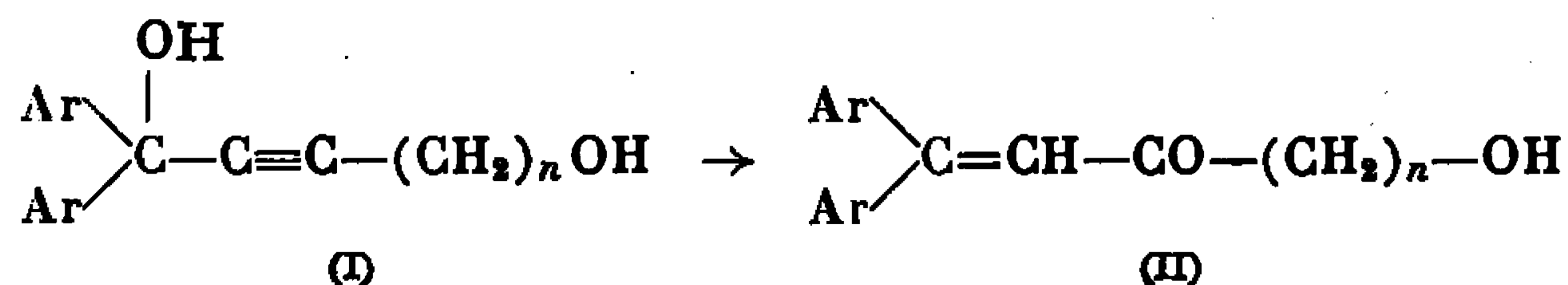
(1) T. E. Hogen-Esch et J. Smid, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 307.
(2) S. Boileau et P. Sigwalt, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1165.
(3) J. P. Pascault et J. Golé, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 115.
(4) Khanna, Levy et Szwarc, *Trans. Faraday Soc.*, 58, 1962, p. 747.
(5) M. Fontanille et P. Sigwalt, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1208.
(6) J. P. Pascault et J. Golé, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967 (à paraître).

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire,*
Institut National des Sciences appliquées,
20, *avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cyclisations furannique et pyrannique de glycols aryl-acétyléniques.* Note (*) de MM. JEAN-ALBERT GAUTIER et CLAUDE COMBET FARNOUX, présentée par M. Georges Champetier.

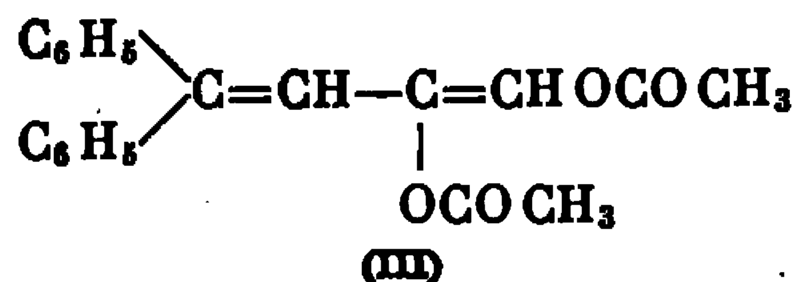
Les γ et δ-glycols acétyléniques diarylés sont transformés par HCl gazeux ou par CH_3COCl en excès en dérivés chlorés du dihydrofuranne ou du dihydropyranne, ce qui révèle leur aptitude à la cyclisation.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons étudié le comportement d'aminoalcools acétyléniques en milieu acide, et observé la formation d'aminocétones α, β-éthyléniques suivant la transposition de Meyer-Schuster. Des recherches d'inspiration pharmacologique nous ont amenés à étendre cette réaction à des glycols acétyléniques de type (I).

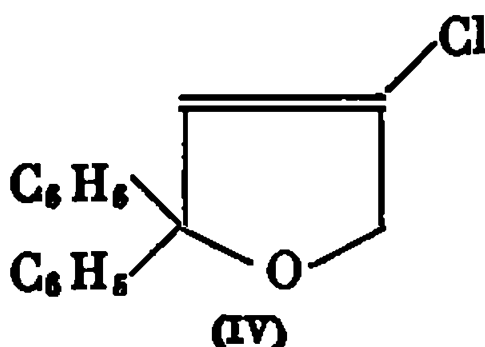


Il ne nous a pas été possible, d'ailleurs, d'isoler le cétol éthylénique (II) attendu, en raison sans doute de son extrême instabilité, mais la réaction de Meyer-Schuster s'est montrée régulière sur l'ester acétique de la fonction alcool primaire [voir *infra*, (VIII)].

Or, la bibliographie relative à ce dérivé acétylé nous a fait connaître un travail de deux auteurs allemands ([2]) sur des γ-glycols acétyléniques, où il est relaté que l'action de CH_3COCl en excès sur le diphényl-1.1 butyne-2 diol-1.4 conduit à un composé défini (crist. F 86°) auquel était attribuée la structure d'un ester diacétylé (III); particularité inattendue, les deux fonctions esters y montraient une résistance inexplicable aux agents d'hydrolyse les plus puissants.



Cette anomalie nous a conduits à reprendre ce travail et nous avons observé que la structure du produit formé ne correspondait nullement à celle proposée par les auteurs. En réalité, il y a cyclisation de la chaîne en C_4 avec formation d'un dérivé furannique chloré (IV) dont nous avons établi la constitution ([3]).



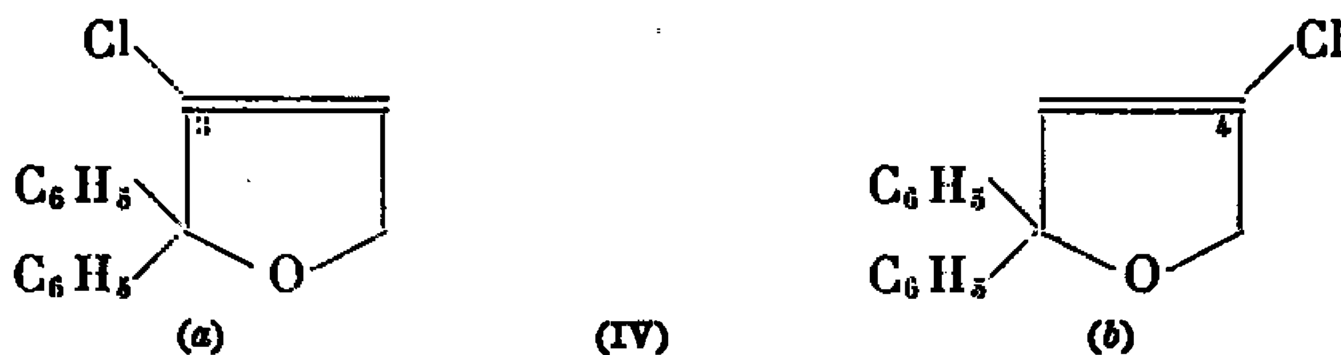
Nous avons, pour notre part, obtenu ce dérivé furannique avec un bon rendement (80 %) en traitant le glycol acétylénique par un large excès de CH_3COCl; après refroidissement du mélange réactionnel et élimination de l'excès de CH_3COCl, le résidu recristallisé de l'éthanol forme des cristaux blancs. F 86°. Le résultat est le même quand on emploie le gaz HCl en solution benzénique.

Nous avons établi la constitution de ce composé, outre l'analyse élémentaire, par l'étude spectrographique et l'analyse fonctionnelle.

L'examen du spectre infrarouge met en évidence, à côté d'une fréquence aromatique 1580 cm^{-1}, une fréquence éthylénique 1630 cm^{-1} que nous attribuons à la double liaison du cycle furannique; on y remarque, en outre, une bande à 1050 cm^{-1} (fonction éther-oxyde). De même, le spectre de R. M. N. révèle la présence des protons phényliques apparaissant à $7{,}25.10^{-6}$, d'un proton oléfinique couplé avec les protons du CH_2 se manifestant par un triplet centré sur $6{,}25.10^{-6}$, ainsi que les deux protons du CH_2 en un doublet centré sur $4{,}7.10^{-6}$.

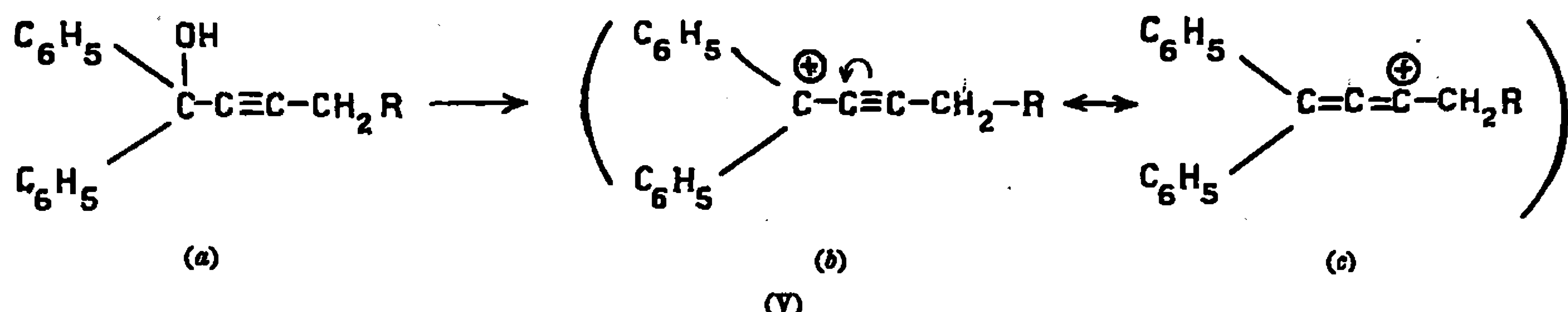
L'existence du noyau dihydrofuranne est confirmée par la réduction de ce dérivé en diphényl-2.2 tétrahydrofuranne au moyen du nickel de Raney alcalin selon la technique de Delépine et Horeau ([4]); ce réactif élimine le chlore et sature la double liaison nucléaire (disparition de la bande d'absorption infrarouge à 1630 cm^{-1}).

Le seul point délicat à élucider réside dans la position du chlore, qui peut occuper dans le noyau dihydrofuranne soit le sommet 3, soit le sommet 4.

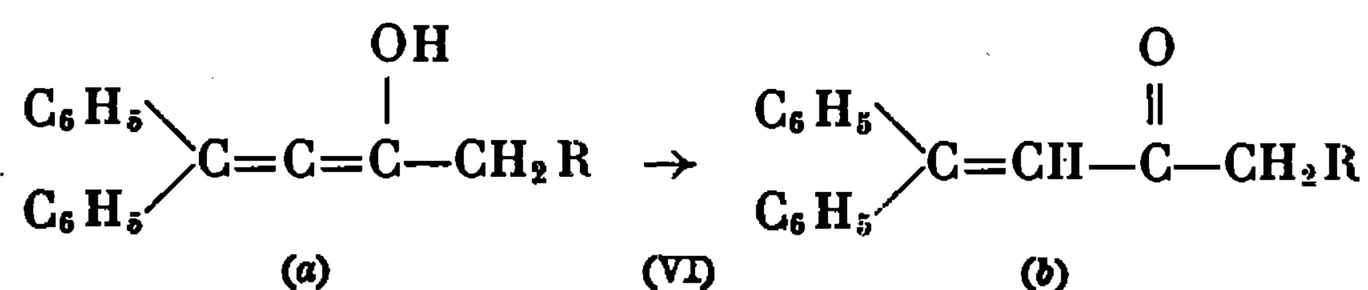


La R. M. N. nous paraît insuffisante à lever cette ambiguïté, car les spectres des dérivés du dihydro-2.5 furanne ne sont pas connus avec précision.

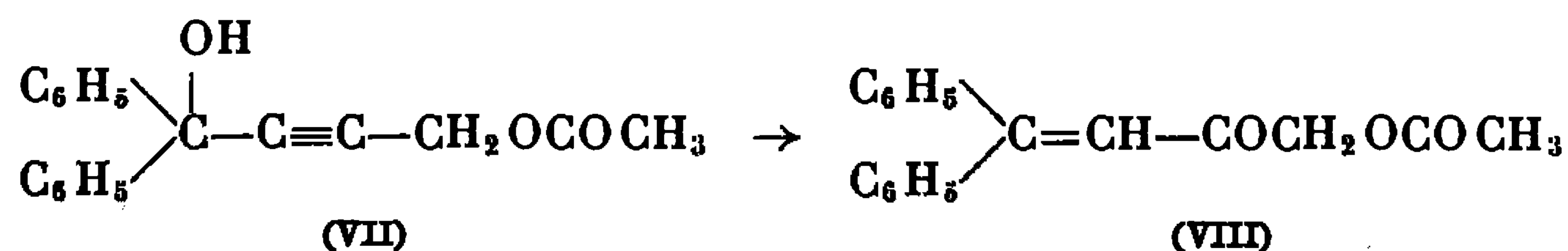
Néanmoins, nous pouvons admettre avec une forte présomption que la cyclisation conduit au composé (IV *b*); cette hypothèse est suggérée par un rapprochement entre le processus de cyclisation et la transposition de Meyer-Schuster; pour celle-ci le premier temps de la réaction consiste dans la formation d'un carbocation par élimination de l'OH tertiaire sous l'action d'une particule positive :



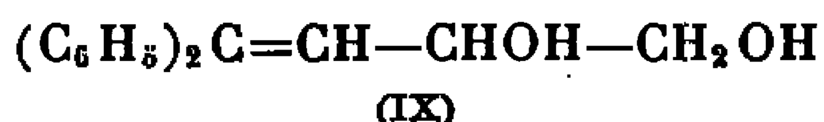
La fixation ultérieure de l'OH^- sur la forme allénique du carbocation conduit à un alcool allénique (VI *a*), forme tautomère de la cétone éthylénique finale :



Nous avons d'ailleurs observé cette évolution normale de la réaction de Meyer-Schuster lorsque le monoester primaire (VII) (crist. F 80°), obtenu facilement par acétylation du glycol (I) par $(CH_3CO)_2O$, est traité par CH_3COCl aussi bien que par H_2SO_4; il se forme alors l'ester α-cétonique insaturé (VIII) (crist. F 89°)

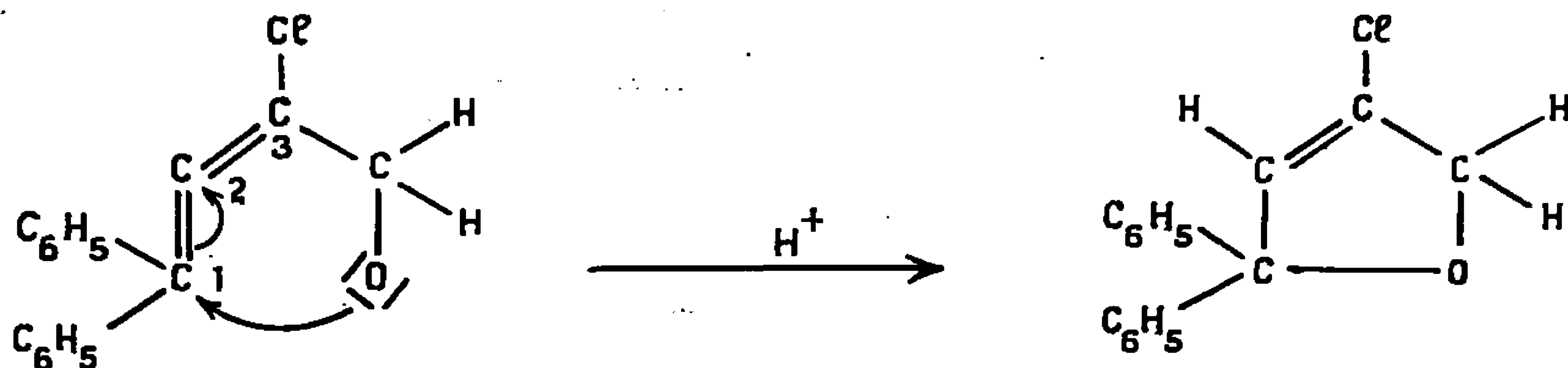


dont nous avons vérifié la constitution par l'analyse élémentaire, l'analyse fonctionnelle (semicarbazone, indice de saponification), le spectre infrarouge (bandes ester à 1740 cm^{-1} et carbonyle à 1680 cm^{-1}); l'action de $LiAlH_4$, libérant la fonction alcool primaire et réduisant le carbonyle, conduit au glycol éthylénique (IX) (crist. F 117°), hydrogénable lui-même (nickel Raney) en glycol saturé (crist. F 100°)



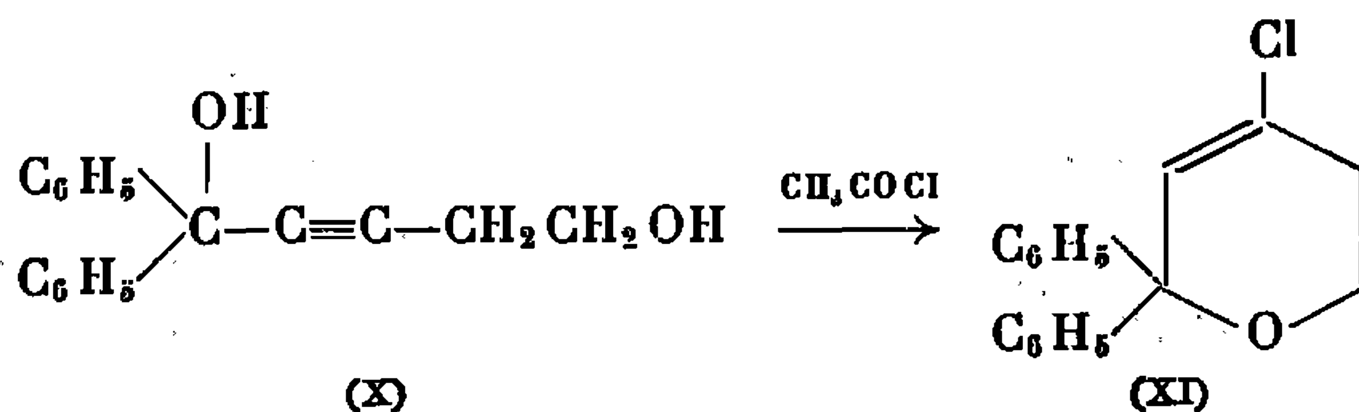
En revanche, si l'on traite le glycol (I) par HCl ou CH_3COCl, on observe l'évolution signalée plus haut et caractérisée à la fois par addition de Cl et cyclisation.

On peut donc penser que le glycol (V *a*) (R = OH) est attaqué par le proton de HCl ou par le cation acétylium $CH_3\overset{+}{C}O$, l'ion Cl^- libéré se fixant ensuite sur le carbocation (V *c*) (R = OH) au niveau du troisième carbone correspondant au sommet 4 du cycle furanne; la cyclisation fait enfin intervenir une attaque de l'oxygène alcoolique sur le carbone 1, puis la fixation d'un proton sur le carbone 2.



Pour apprécier le caractère de généralité de ce type de cyclisation, nous avons étendu la réaction au cas d'un δ-glycol acétylénique : le

diphényl-1.1 pentyn-2 diol-1.5 (X) qui a été transformé dans les mêmes conditions en diphényl-2.2 chloro-4 dihydropyranne (crist. F 100°) (XI) :



De même que précédemment, le noyau dihydropyranne a été mis en évidence en hydrogénant le dérivé chloré par le nickel Raney alcalin, ce qui conduit par déshalogénation subsidiaire au diphényl-2.2 tétrahydropyranne.

Ces recherches, que nous poursuivons, permettent d'ores et déjà de retenir l'aptitude à la cyclisation des gem-diaryl glycols acétyléniques.

(*) Séance du 19 décembre 1966.

(1) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 956.

(2) H. Fiesselmann et K. Sasse, *Ber. Deuts. Chem. Gesell.*, 7, 1956, p. 1775.

(3) J. A. Gautier et C. Combet Farnoux, *Journées de Chimie thérapeutique*, Lille, 1965, in *Chim. Ther.*, 2, 1966, p. 121.

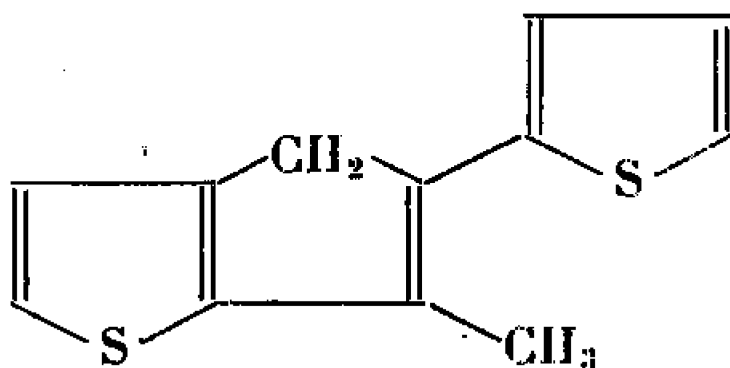
(4) M. Delépine et A. Horeau, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 1301.

(Laboratoire de Chimie organique de la Faculté de Pharmacie de Paris, 4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Identification d'un produit obtenu par réduction électrochimique de l'acétyl-2 thiophène en milieu acide dans un mélange eau-tétrahydrofuranne.* Note (*) de M. **Claude Caullet**, Mme **Michèle Salaün** et M. **Michel Hébert**, présentée par M. Georges Champetier.

La structure du composé $C_{12}H_{10}S_2$ obtenu par réduction à potentiel contrôlé de l'acétyl-2 thiophène est établie grâce à une hydrogénation désulfurante de ce produit. Le di-(α-thiényl)-2.3 butanediol-2.3 est mis en évidence comme produit initial formé par réduction électrochimique.

Dans une Note précédente [1], nous avons signalé l'obtention, par réduction électrochimique à potentiel contrôlé de l'acétyl-2 thiophène sur cathode de mercure, en milieu acide, dans un mélange eau-THF à 30 % de THF, d'une huile dont la distillation sous vide conduit à un composé (D) de formule brute $C_{12}H_{10}S_2$ (cristaux blancs, F 169°C, Koffler). Par analogie avec les résultats de W. Hausmann et A. E. Wilder Smith [2] qui obtiennent le phényl-2 méthyl-3 indène par déshydratation du pinacol de l'acétophénone, nous avons proposé pour (D) la structure :

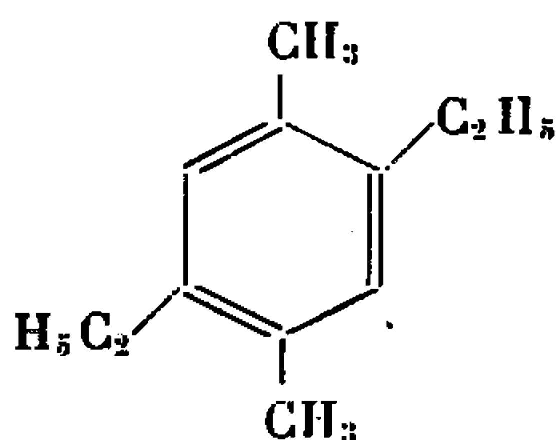


Le spectre de R. M. N. [3] de (D) présente une raie à $\delta = 7{,}4 \cdot 10^{-6}$, correspondant à deux protons aromatiques, et une raie à $\delta = 2{,}75 \cdot 10^{-6}$ correspondant à trois protons (CH_3). Ce spectre suffit à montrer que la formule ci-dessus ne peut convenir.

Pour déterminer la structure de (D), 4 g de ce produit ont été soumis à une hydrogénation désulfurante sur nickel Raney, suivant la technique utilisée par P. Pastour et C. Barrat [4]. La solution obtenue nous a permis de séparer par chromatographie préparative (colonne à 30 % « SE 30 » sur « chromosorb W », 250°C) un liquide incolore (E), avec un rendement de 80 %. Par cryométrie dans le benzène, on trouve pour (E) une masse molaire de 180, résultat qui, associé à ceux de la microanalyse, montre que (E) a pour formule brute $C_{12}H_{18}$. Analyse : $C_{12}H_{18}$, calculé %, C 88,88; H 11,12; trouvé %, C 88,92; H 10,99.

Le spectre de R. M. N. [3] de (E) présente un singulet à $\delta = 6{,}9 \cdot 10^{-6}$, correspondant à un proton aromatique. Un quadruplet (2 protons) à $\delta = 2{,}55 \cdot 10^{-6}$ ($J = 7$ Hz) et un triplet (3 protons) à $\delta = 1{,}18 \cdot 10^{-6}$ possédant la même constante de couplage, sont caractéristiques d'un groupement $-CH_2-CH_3$.

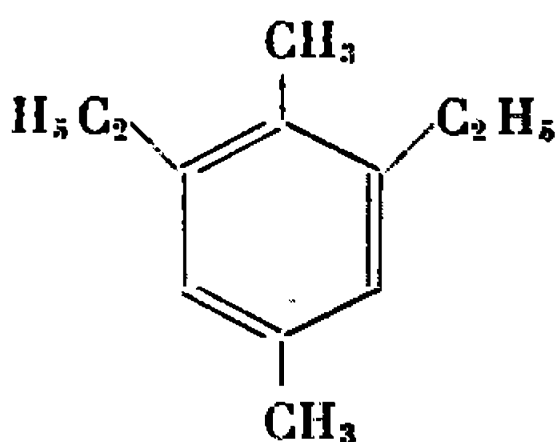
Une raie à $\delta = 2{,}25 \cdot 10^{-6}$ (3 protons) correspond à un $-CH_3$. Ces résultats nous conduisent à proposer pour (E) la formule



Diméthyl-1.4 diéthyl-2.5 benzène

L'indice de réfraction $n_D^{20} = 1{,}5087$ de (E) correspond à la valeur indiquée par M. Freund et K. Fleischer ([5]).

Pour confirmer la formule ci-dessus, nous avons préparé, par action du bromure d'éthyle sur le paraxylène en présence de $AlCl_3$, un mélange de mono, di, tri, et tétra-éthyl paraxylènes. Par chromatographie préparative (colonne « SE 30 » à 250°C), nous avons isolé un mélange de deux diéthylparaxylènes dont le spectre de R. M. N. présente, d'une part les raies caractéristiques du produit E, et révèle, d'autre part, la présence d'un produit (F), caractérisé par un singulet à $\delta = 6{,}8 \cdot 10^{-6}$, un quadruplet centré sur $\delta = 2{,}60 \cdot 10^{-6}$ (J = 7 Hz) et un triplet (3 protons) à $\delta = 1{,}18 \cdot 10^{-6}$, confondu avec celui de E. En outre, deux raies à $\delta = 2{,}16 \cdot 10^{-6}$ et $\delta = 2{,}26 \cdot 10^{-6}$ (CH_3) montrent que la molécule de F porte deux groupes $-CH_3$ d'environnements différents, ce qui permet d'attribuer à F la structure



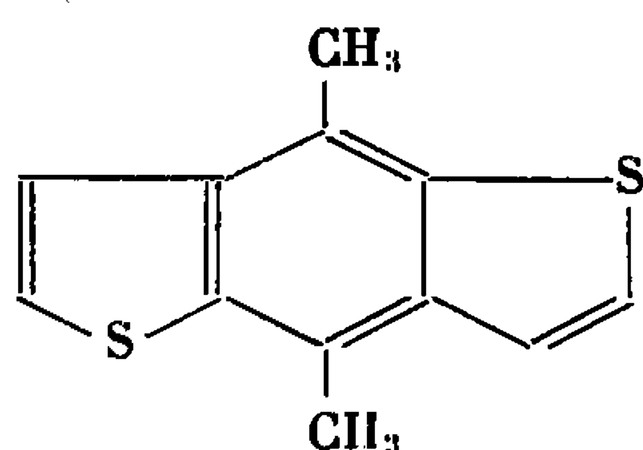
Diméthyl-1.4 diéthyl-2.6 benzène

Par chromatographie en phase gazeuse (colonne à 10 % « bentone 34 » et 10 % dinonylphtalate) nous avons pu séparer et isoler une fraction identique en tous points à E (spectres de R. M. N. et infrarouge, n_D^{20}, dérivé nitré).

Notons enfin que (E) est différent du diméthyl-1.4 diéthyl-2.3 benzène préparé par O. Dann, M. Kodorudz et R. Gropper par réduction du tétraméthyl-1.3.4.7 isothianaphtène ([6]) ($n_D^{20} = 1{,}521$, dérivé dinitré F 109°C).

Le produit (E) est donc bien le diméthyl-1.4 diéthyl-2.5 benzène à partir duquel nous avons préparé, par action de HNO_3 concentré, le dinitro-1.4 diéthyl-2.5 diméthyl-3.6 benzène (cristaux blancs, F 121°C, Koffler). Analyse : $C_{12}H_{16}N_2O_4$, calculé %, C 57,14; H 6,34; N 11,11; trouvé %, C 57,09; H 6,39; N 10,99. Le spectre de R. M. N. de ce dérivé nitré est identique à celui de (E), mais la raie à $\delta = 6{,}2 \cdot 10^{-6}$ (proton aromatique)

a disparu. La structure de (E) et les caractéristiques spectrales de (D) nous permettent d'attribuer à ce dernier composé la formule



Diméthyl-4.8 benzo-[1.2-*b*, 4.5-*b'*] dithiophène

Picrate de (D) : aiguilles rouges, F (déc) 165°C (Koffler).

Analyse : $C_{18}H_{14}N_3O_7S_2$, calculé %, C 48,53; H 2,47; N 9,43; trouvé %, C 48,66; H 2,70; N 9,55.

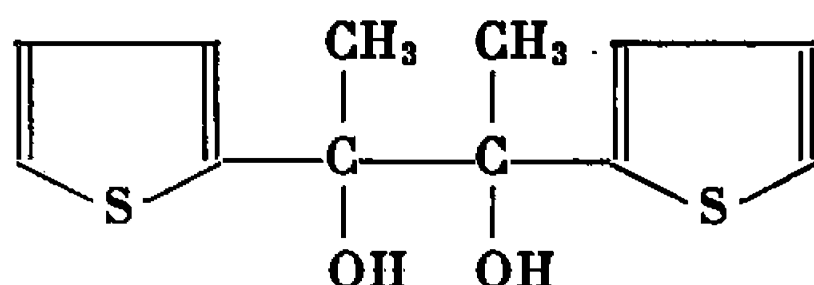
Les spectres d'absorption infrarouges de (D) et (E) confirment cette conclusion ([7]).

L'une des formes du di-(α-thiényl)-2.3 butanediol-2.3, signalé [([1]), form. (A)] comme produit initial dans la réduction considérée, a été isolée et caractérisée : l'huile brute résultant de l'opération électrochimique est extraite au benzène. Après séchage sur $MgSO_4$, le benzène est évaporé et l'huile restante, reprise par le méthanol chaud, laisse déposer des cristaux blancs, recristallisés dans le méthanol et fondant à 120°C (Koffler).

Ces cristaux ont pour formule brute $C_{12}H_{14}O_2S_2$. Analyse : $C_{12}H_{14}O_2S_2$, calculé %, C 56,68; H 5,51; trouvé %, C 56,60; H 5,59.

Leur spectre infrarouge ([7]) montre une bande OH très intense à 3 509 cm^{-1} ainsi que les bandes caractéristiques du thiophène, et leur spectre de R. M. N. présente un massif entre $\delta = 6{,}7.10^{-6}$ et $7{,}2.10^{-6}$ (3 protons aromatiques), une raie à $\delta = 2{,}75.10^{-6}$ (1 proton OH) et une raie à $\delta = 1{,}65.10^{-6}$ (3 protons, CH_3).

Ces caractéristiques confirment la formule supposée :



Di-(α-thiényl)-2.3 butanediol-2.3

La double déshydratation de (A) conduit au diméthyl-4.8 benzo [1.2-*b*, 4.5-*b'*] dithiophène, de même que la double déshydratation du pinacol de l'acétophénone peut conduire au diméthyl-9.10 anthracène ([8]).

Lors du traitement déshydratant destiné à préparer (D), une partie du pinacol se transpose en formant la di-(α-thiényl)-2.2 butanone-3 [([1]), produit B)] ([9]) : $C_{12}H_{12}OS_2$, calculé %, C 61,00; H 5,08; trouvé %, C 61,11; H 4,96. Oxime (F 174°C, Koffler) : $C_{12}H_{13}NOS_2$, calculé %, C 57,39; H 5,19; N 5,57; trouvé %, C 57,21; H 5,00; N 5,50.

(*) Séance du 4 janvier 1967.

(1) C. Caullet, J. M. Bessin et J. C. Bodard, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1848.

(2) W. Hausmann et A. E. Wilder Smith, *J. Chem. Soc.*, 32, 1949, p. 1030.

(3) Tous les spectres de R.M.N. ont été réalisés au laboratoire de R.M.N. de l'I.N.S.C.I.R., sur appareil « Varian A 60 », en solution dans $CDCl_3$. Les déplacements chimiques δ, en parties par million, sont mesurés par rapport au tetraméthylsilane comme étalon interne.

(4) P. Pastour et C. Barrat, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3110.

(5) M. Freund et K. Fleischer, *Ann.*, 414, 1918, p. 43.

(6) O. Dann, M. Kokorudz et R. Gropper, *Chem. Ber.*, 87, 1954, p. 140-145.

(7) C. Caullet, publication sous presse.

(8) Mme Ramart-Lucas et E. Salmon-Legagneur, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1929, p. 718.

(9) A partir de l'(acétyl-2) furanne : J. P. Morizur, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1625.

(Laboratoire de Chimie analytique
de l'Institut National Supérieur de Chimie industrielle de Rouen,
Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.)

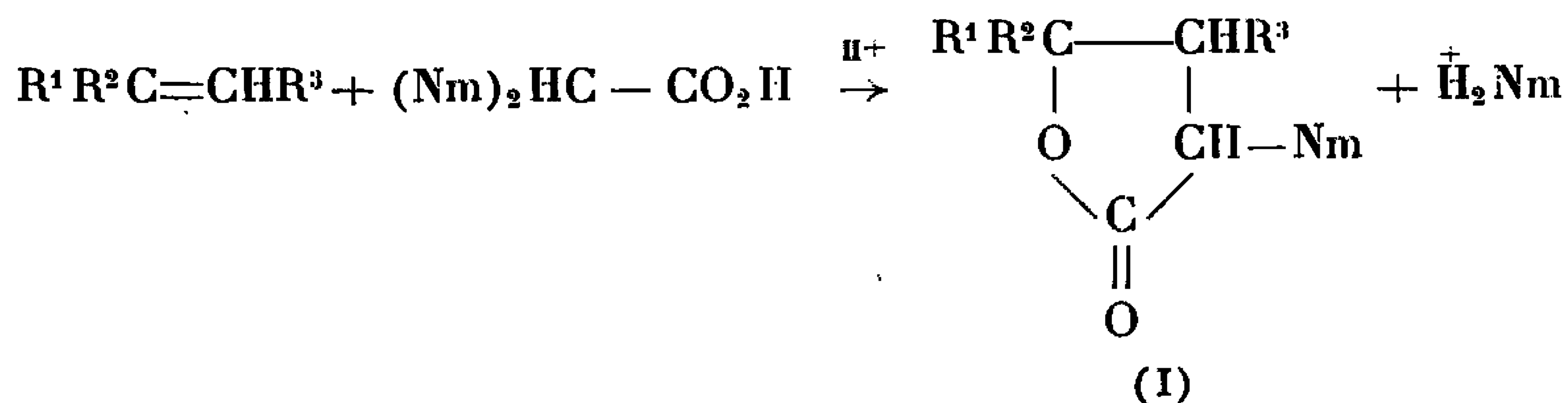
CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions de condensation de l'acide α, α-di-(N-morpholino) acétique et de l'acide glyoxylique sur des oléfines.* Note (*) de MM. **Michel Kerfanto**, **Pierre Le Roy** et **Jean Vene**, présentée par M. Georges Champetier.

L'α, α-di-(N-morpholino) éthanoïque et l'acide glyoxylique se condensent sur les oléfines, en milieu sulfurique, avec formation prépondérante d'α-(N-morpholino) butyrolactone ou d'α-hydroxy-butyrolactone. On obtient également d'autres produits.

Très récemment, D. Savostianoff (¹) a décrit la condensation du monohydrate de l'acide glyoxylique sur quatre oléfines, en particulier sur le styrène. Les réactions sont menées en présence d'acide sulfurique concentré ou d'acide perchlorique à 60 %; l'auteur parvient ainsi à des hydroxy-2 γ-lactones.

Parallèlement, et de façon totalement indépendante, nous avions abordé en 1965, dans le cadre de l'étude systématique des composés gem-diaminés, le problème de la condensation d'oléfines sur l'α, α-di-(N-morpholino) éthanoïque et sur l'acide glyoxylique.

L'α, α-di-(N-morpholino) éthanoïque, préparé par action de la morpholine sur l'α, α-dichloro éthanoïque (²), réagit sur une oléfine, en milieu sulfurique concentré, suivant la réaction (dans laquelle le symbole Nm représente la morpholine liée par l'azote) :



(I)

Pour effectuer cette réaction, on disperse le mélange solide [α, α-di-(N-morpholino) éthanoate de morpholinium et chlorure de morpholinium] dans un mélange acide acétique-acide sulfurique concentré, et, après addition de l'oléfine, on porte à 50-60°C pendant un temps variant de 10 à 40 h, sous vive agitation.

Les données relatives aux butyro-lactones (I) obtenues sont portées dans le tableau A.

Si l'on opère en présence d'un peu d'eau, on aboutit à des résultats comparables à ceux obtenus par action de l'acide glyoxylique aqueux sur les oléfines, ce qui semble indiquer une hydrolyse préalable du composé diaminé avant la condensation sur l'oléfine.

La présence d'acide acétique, lorsqu'on effectue la réaction en présence d'un peu d'eau, conduit à la formation d'α-acétoxy-butyrolactone (III) en proportions variables.

TABLEAU A.

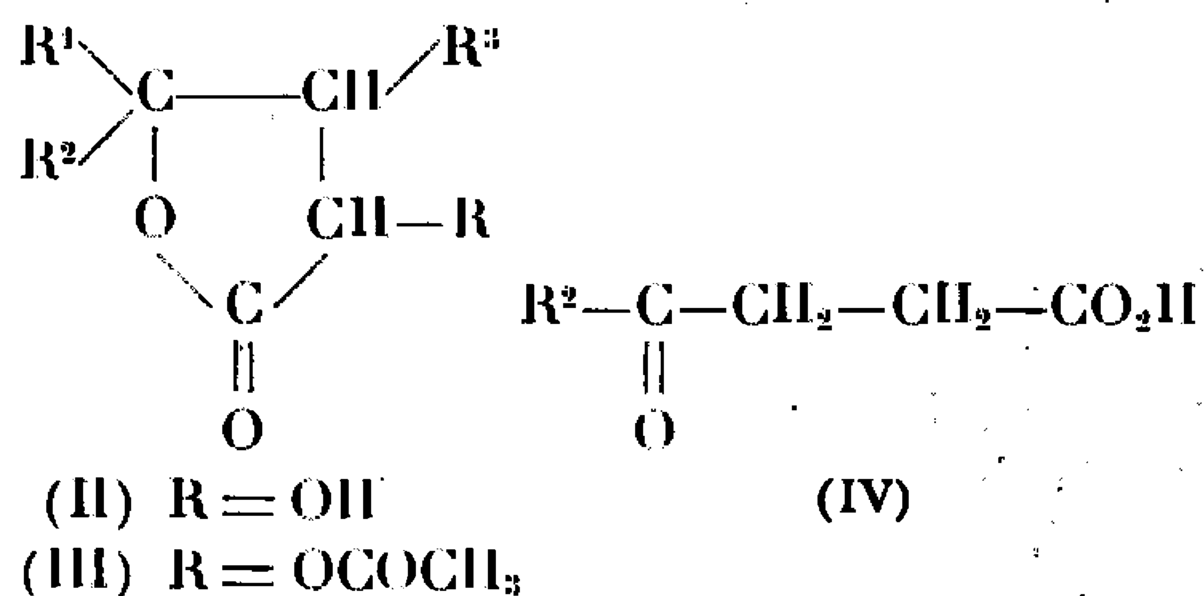
α-(N-morpholino) γ-butyrolactones (I) (*).

Substitutions.					
R^1.	R^2.	R^3.	Rdt (%) (**).	É ou F (°C).	
H	p-OCH_3 C_6H_4	H	68	–	F 150
H	p-CH_3 C_6H_4	H	40	$É_{0,5}$ 210	F 113
H	m-CH_3 C_6H_4	H	42	$É_1$ 217	F 96
H	C_6H_5	H	43-45	$É_{0,6}$ 216	F 77
H	p-Br C_6H_4	H	30	–	F 126
H	p-Cl C_6H_4	H	30	–	F 127
H	m-NO_2 C_6H_4	H	10-15	–	F 128
CH_3	C_6H_5	H	73	$É_{0,4}$ 180	–
H	m-OCH_3 p-OH C_6H_3	CH_3	60	–	F 183
H	p-OCH_3 C_6H_4	CH_3	70	–	F 169

(*) Par action des acides minéraux, ces composés donnent des sels isolables.
(**) Les rendements sont calculés par rapport aux oléfines.

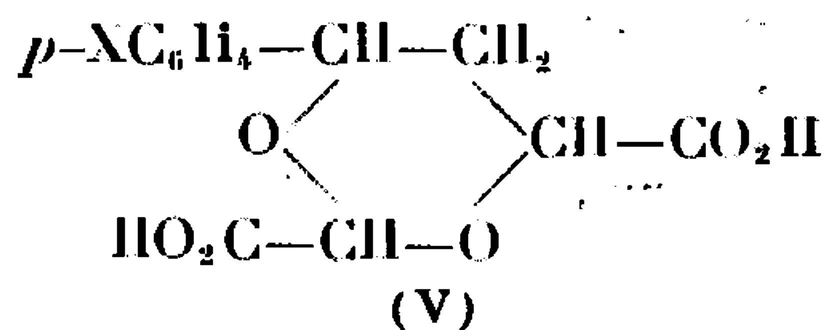
La réaction de condensation des oléfines sur l'acide glyoxylique aqueux a été réalisée à deux concentrations : solution aqueuse commerciale à 40 % d'acide glyoxylique, et solution concentrée à 80 %.

Le produit principal de la réaction est dans la plupart des cas l'α-hydroxy γ-butyrolactone (II). Lorsque R^1 et R^3 sont des hydrogènes, on peut avoir également formation de l'acide γ-cétonique (IV), isomère de l'hydroxy-lactone.



D'autre part, dans certains cas, on obtient l'alcool provenant de l'hydratation de l'oléfine, et un acide non identifié.

Enfin, dans le cas des *p*-Cl et *p*-Br styrènes, nous sommes parvenus à isoler un composé auquel la formule brute et les premiers résultats analytiques (infrarouge, R. M. N.) font attribuer la formule du dicarboxy *m*-dioxane (V). Les rendements sont de l'ordre de 5 % quand on utilise l'acide glyoxylique à 80 %.



Pour mettre en œuvre ces réactions, on ajoute à la solution sulfurique d'acide glyoxylique une quantité semi-moléculaire d'oléfine, et on laisse

le mélange sous forte agitation, à des températures de l'ordre de 60°C, pendant des temps variant de 20 à 60 h.

Le tableau B résume les résultats relatifs aux hydroxylactones :

TABLEAU B.

α-hydroxy γ-butyrolactones (II).

Substitutions.			Rendements (%).		
R^1.	R^2.	R^3.	Acide glyoxylique à 40 %.	Acide glyoxylique à 80 %.	F_0 (C).
H	C_6H_5	H	60	62	125
H	*p*-CH_3 C_6H_4	H	35	45	81
H	*m*-CH_3 C_6H_4	H	36	45	66
H	*p*-Cl C_6H_4	H	20	55	125
H	*p*-Br C_6H_4	H	–	60	132
H	*m*-NO_2 C_6H_4	H	–	20	112
CH_3	C_6H_5	H	65	62	97
H	*m*-OCH_3 *p*-OH C_6H_3	CH_3	60	70	155
H	*p*-OCH_3 C_6H_4	CH_3	50	48	110

TABLEAU C.

α-acétoxy lactones (III) *et acides aroylpropioniques* (IV).

			(III). — F ou É (°C).	(IV). F (°C).	
R^1.	R^2.	R^3.		Trouvé.	Litt.
H	C_6H_5	H	F 89	116	116
H	*p*-CH_3 C_6H_4	H	$É_{0,4}$ 162	127	129; 127; 120
H	*m*-CH_3 C_6H_4	H	$É_{0,4}$ 170	115	115; 117
H	*p*-Cl C_6H_4	H	F 94	133	131
H	*p*-Br C_6H_4	H	F 98	148	148
H	*m*-NO_2 C_6H_4	H	F 89	165	165; 166
CH_3	C_6H_5	H	$É_{0,3}$ 152	–	–
H	*m*-OCH_3 *p*-$OCOCH_3$ C_6H_3	CH_3	F 145	–	–
H	*p*-OCH_3 C_6H_4	CH_3	F 69	–	–

TABLEAU D.

Dioxanes (V).

	Masses moléculaires (*).			Esters
X.	Calculé.	Trouvé.	F (°C).	F (°C).
Cl........	304,5	306	213, puis 238	(diméthyl) 56
Br.......	331	328	218, puis 239	(diéthyl) 88

(*) Les masses moléculaires indiquées correspondent aux monohydrates qui fondent par projection vers 110-120°C.

Outre les études structurales poursuivies en vue d'établir la validité de certaines hypothèses faites sur la structure des produits obtenus, nous continuons actuellement nos synthèses en utilisant, au lieu de l'acide glyoxylique ou de son dérivé gem-diaminé, l'α, α-di-(N-morpholino) éthanoate d'éthyle.

(*) Séance du 4 janvier 1967.

(1) D. Savostianoff, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 605.

(2) A. Brault et M. Kerfanto, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5465.

(*École Nationale Supérieure de Chimie, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude des associations intermoléculaires de l'eau en solution très diluée dans le benzène à 25°C.* Note (*) de MM. **Arsène Risbourg** et **Robert Liebaert**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'étude des associations intermoléculaires de l'eau en solution très diluée dans le benzène est tentée par des mesures de « polarisation statique ». Le facteur de corrélation est obtenu à partir de la polarisation d'orientation. Cette dernière extrapolée jusqu'à une concentration nulle, fournit une valeur du moment dipolaire μ de la molécule d'eau. Cette valeur est comparée à celle déduite des mesures en phase vapeur. Les modèles classiques généralement utilisés jusqu'à présent ne suffisent pas pour rendre compte du phénomène observé.

L'étude de la structure de l'eau a été tentée depuis le début de ce siècle par de très nombreux chercheurs. Si les résultats relatifs à la molécule isolée semblent cohérents, ceux relatifs à l'ensemble des molécules associées, sont encore très dispersés et, généralement incomplets.

Nous avons entrepris l'étude des associations intermoléculaires de l'eau en solution très diluée dans les solvants inertes. Dans une première étude nous utilisons le benzène « supposé inerte ».

Préparation de la solution. — Le benzène convenablement purifié et déshydraté (1), a une teneur en eau résiduelle qui semble tendre vers une limite située aux environs de 10.10^{-6}. Le contrôle est effectué par la méthode de Karl Fisher. Des résultats analogues ont déjà été observés (2).

La solution est préparée dans une boîte à gants. Les flacons utilisés sont en silice fondue ou en téflon. L'absorption de l'eau par le benzène est réalisée par agitation dans une étuve déshydratée à température supérieure à 25°C.

Méthode de mesure. — La méthode utilisée est celle de la détermination de la permittivité statique $_0\varepsilon$ réalisée à l'aide d'un appareillage fonctionnant à 1 MHz (3) et permettant d'effectuer des mesures absolues et relatives de $_0\varepsilon$ avec une précision de quelques 10^{-5}.

Résultats. — Les résultats obtenus sont portés sur la figure 1.

Les courbes (*a*) et (*b*) sont relatives à un échantillon commercial et à un échantillon purifié.

Polarisation d'orientation. — Les fractions molaires sont très faibles ($f_2 < 25.10^{-4}$), ce qui nous permet d'utiliser la théorie simplifiée de Debye.

Nous utilisons les relations

$$P_2 = \frac{P_{12} - f_1 P_1}{f_2},$$

$$P_{12} = \frac{{}_0\varepsilon_{12} - 1}{{}_0\varepsilon_{12} + 2} V_{12} \quad \text{et} \quad {}_\mu P_2 = P_2 - {}_i P_2,$$

V_{12}, volume molaire de la solution; P_2, polarisation totale du soluté (eau); f_1, fraction molaire du solvant; ${}_\mu P_2$, polarisation due au dipôle, ou polarisation d'orientation; ${}_i P_2$, polarisation induite du soluté (${}_i P_2 = {}_e P_2 + {}_a P_2$).

La valeur de ${}_i P_2$ correspond à la valeur moyenne des données relevées dans des ouvrages ou publications [(4), (5)], soit $\simeq 4$ cm³. Les résultats concernant P_2 en fonction de f_2 sont donnés sur la figure 2.

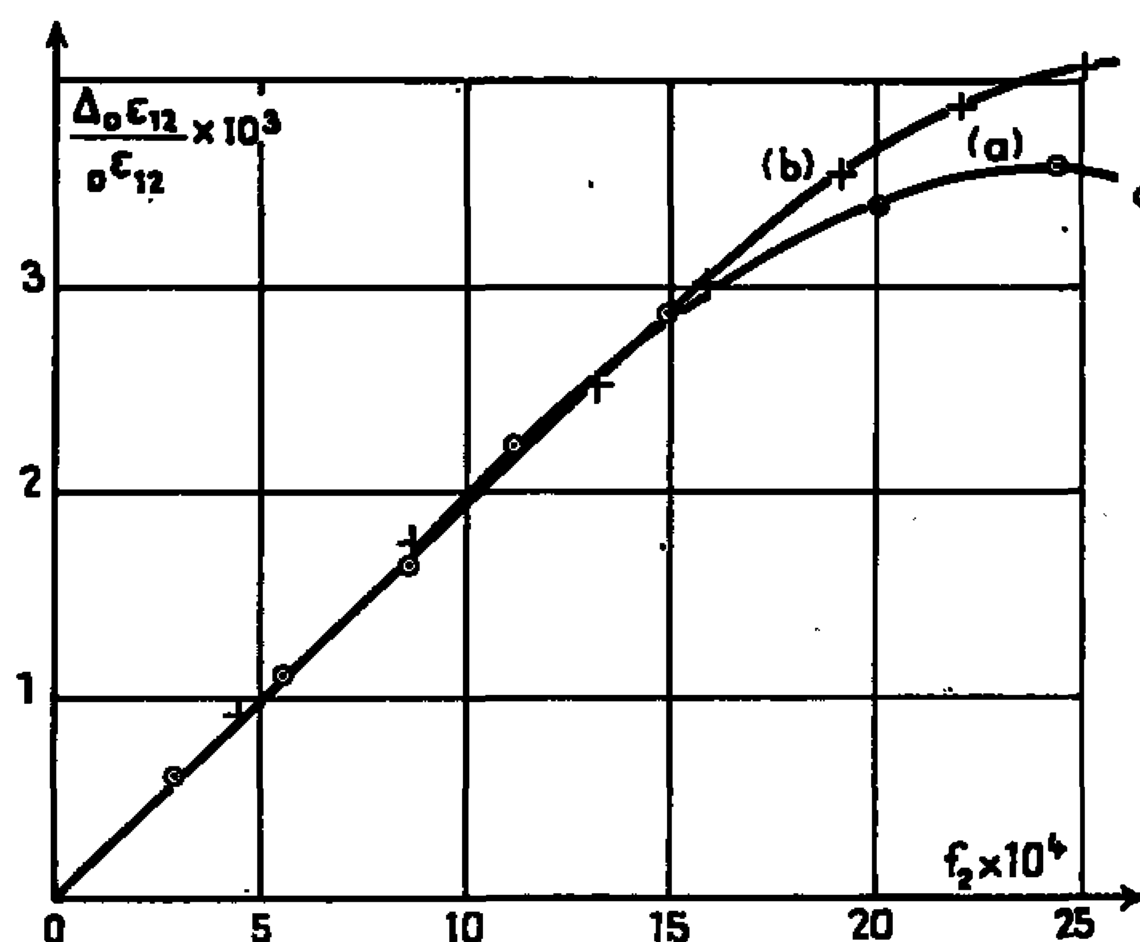


Fig. 1.

f_2, fraction molaire de l'eau; ${}_0\varepsilon_{12}$, permittivité de la solution; ${}_0\varepsilon_1$, permittivité du solvant; $\Delta_0\varepsilon_{12} = {}_0\varepsilon_{12} - {}_0\varepsilon_1$.

Cette courbe relative au benzène purifié (*b*) extrapolée jusque $f_2 = 0$, fournit une valeur $({}_\mu P_2)_{f_2=0}$ qui permet de déterminer le moment dipolaire μ de la molécule d'eau isolée (6). Nous trouvons $\mu = 1{,}835$ D.

Cette valeur est en assez bon accord avec les mesures effectuées sur l'eau en phase vapeur : 1,84 D (7), 1,86 D (8), 1,834 à 1,84 D (9) et 1,831 à 1,84 D (5), mais diffère des mesures à faible concentration ($f_2 \simeq 10^{-3}$) dans le benzène :

$$\mu = 1{,}76\,\text{D}^{(10)} \quad \text{et} \quad \mu = 1{,}70 \pm 0{,}06 \;^{(11)}.$$

Mais à ces concentrations, des associations intermoléculaires se sont formées et la valeur de μ calculée ne représente plus le moment propre de la molécule d'eau.

Facteur de corrélation et association. — A partir de nos résultats, nous pouvons déterminer le paramètre de corrélation expérimental :

$$g = \frac{({}_\mu P_2)_{f_2}}{({}_\mu P_2)_{f_2=0}}$$

pour chaque valeur de f_2 (*fig.* 3). L'allure de la courbe suggère une association où les polymères fermés prédominent ($g < 1$).

Nous avons tenté d'interpréter quantitativement ces résultats par des statistiques d'association régies par les équilibres successifs suivants :

a. Monomère/monomère $\overset{K'_2}{\rightleftharpoons}$ dimère fermé;

b. Monomères, dimères fermés, trimères fermés (constantes K'_2, K'_3);

c. Monomères, dimères fermés, trimères fermés, tétramères fermés (constantes K'_2, K'_3, K'_4).

Dans ce cas particulier, le facteur de corrélation total g_t s'écrit $g_t = \alpha_1$ où α_1 représente le pourcentage de molécules monomères.

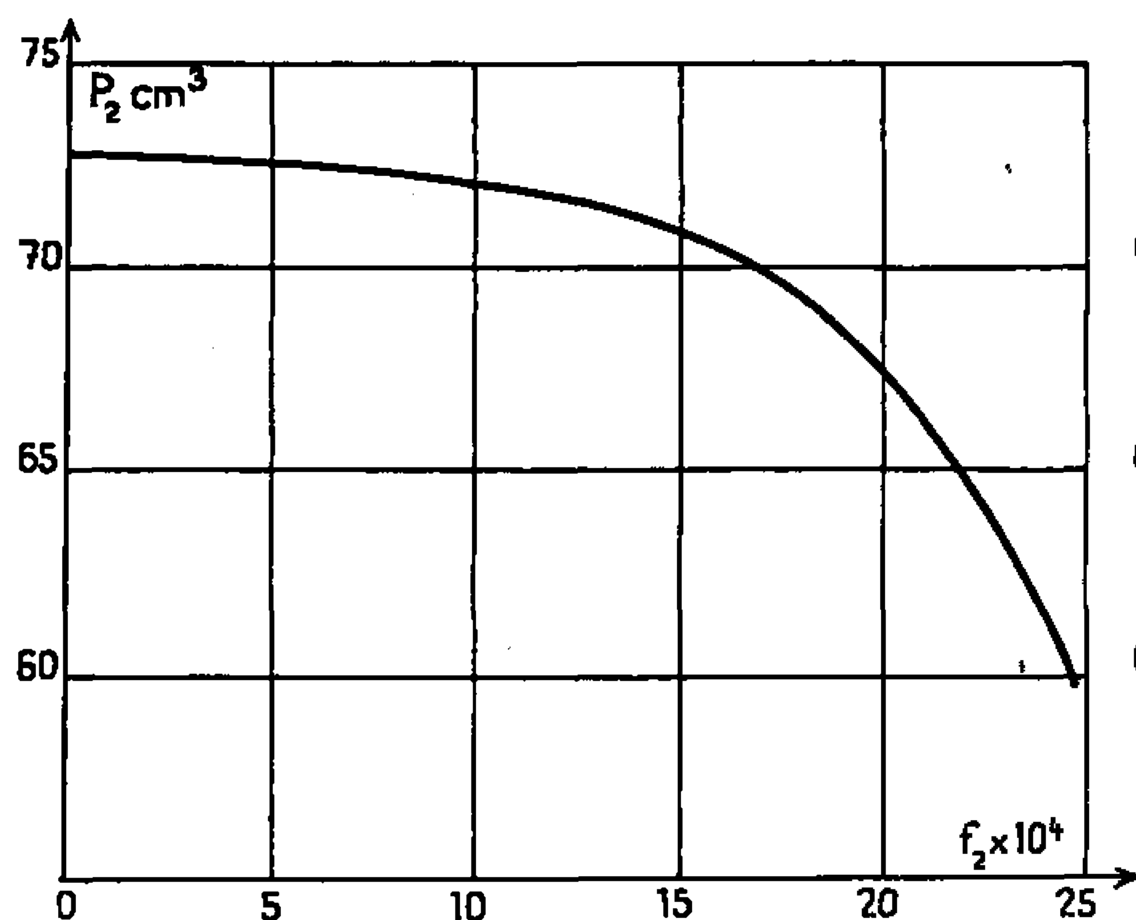


Fig. 2.

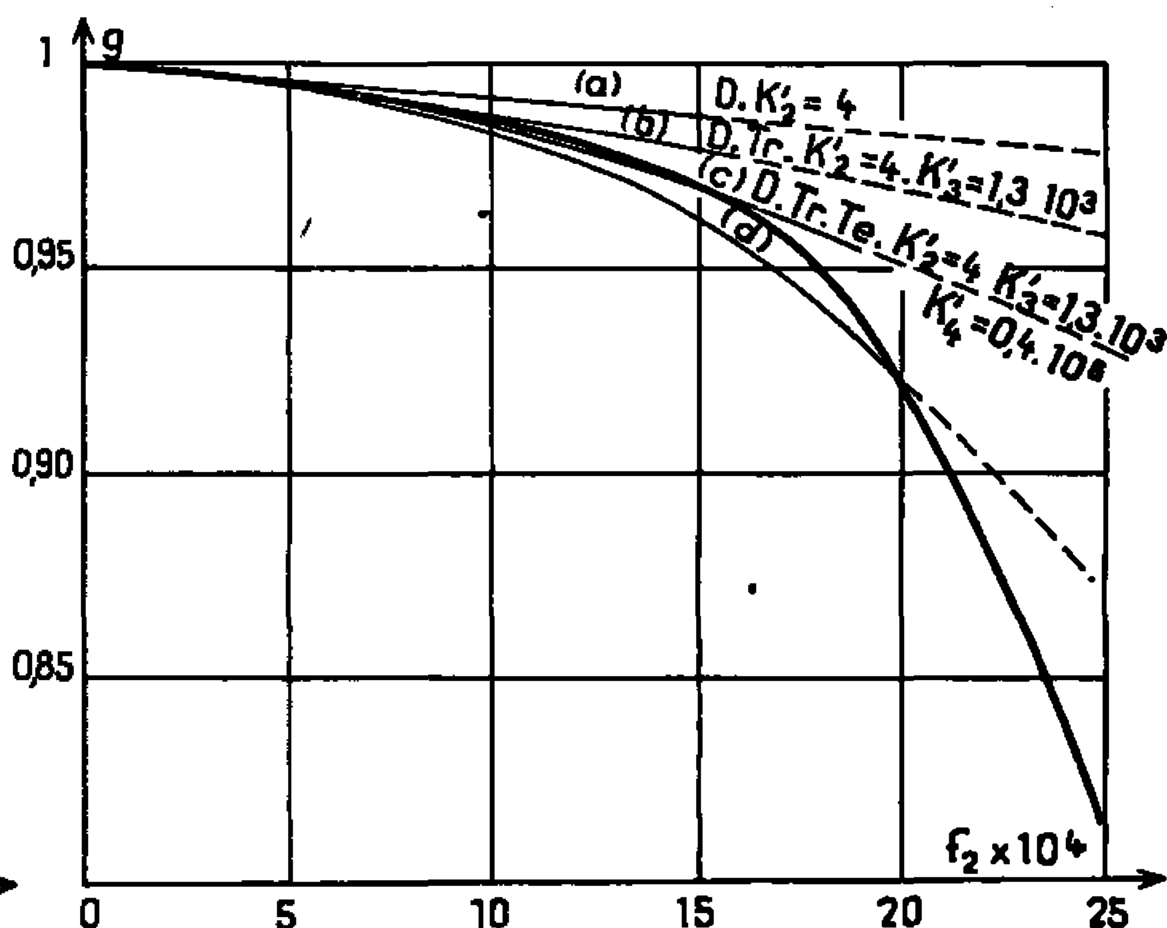


Fig. 3.

Les courbes g_t théoriques recalculées à partir des valeurs K'_n déduites de la courbe expérimentale g sont représentées sur la figure 3. Les courbes *a*, *b*, *c* correspondent aux associations *a*, *b*, *c* précédentes. Aucun de ces modèles ne rend compte du mécanisme global d'association, pas plus d'ailleurs que d'autres modèles basés sur la statistique de multimérisation en chaînes de Mecke ([12]) ou Coggeshall et Saier ([13]) ou sur d'autres hypothèses de travail [([14]), ([15])]. Nous avons aussi tenté d'introduire des pentamères fermés (courbe *d*) et *n*-mères ($n > 5$). La détermination des constantes K'_n devient aléatoire, seule la constante K'_2 peut être déterminée sans ambiguïté [([3]), ([14])]. Les différences observées entre la courbe expérimentale $g = \varphi(f_2)$ et les différentes courbes théoriques (*a*, *b*, *c*, *d*) ne peuvent être expliquées par des incertitudes de mesure.

Nous pouvons expliquer qualitativement les résultats observés. Supposons à une température donnée t_1, $f_2 < f_{2s1}$ (f_{2s} fraction molaire du soluté à saturation). Diminuons la température de telle sorte qu'à t_2 corresponde $f_{2s2} < f_2$. L'eau ne peut plus être absorbée par le solvant, il y a séparation de phase par création de gros ensembles moléculaires d'eau. La formation de ces « gros amas moléculaires » n'est possible que selon

un processus de « multimérisation en grappes », sans doute analogue au processus de « polymérisation » au sens chimique. Cet effet « d'avalanche » sur les liaisons H est possible compte tenu de la tétrafonctionnalité de la molécule d'eau (deux fonctions H et deux fonctions O).

CONCLUSION. — Les modèles classiques sont insuffisants pour interpréter la polarisation statique du système eau/benzène. Le choix du solvant ne favorise sans doute pas l'interprétation; des études analogues suivront sur des solvants « inertes ». Enfin, un essai d'interprétation est actuellement tenté sur un modèle analogue à celui de la « polymérisation » au sens chimique.

(*) Séance du 19 décembre 1966.

(1) A. WEISSBERGER, *Tech. Organic Chem.*, VII, Organic Solv., Intersc. Publ., 1955.
(2) G. CAUQUIL et A. CASADEVALL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 2, 1960, p. 1276.
(3) R. LIEBAERT, *Thèse Doct. Sc. Phys.*, Lille, 1962, p. 19-23.
(4) *Handbook Chem. Phys.*, 43e éd., 1962, p. 2569.
(5) J. D. STANATHAN, *Phys. Rev. U. S. A.*, 43, 1934, p. 741; 48, 1935, p. 538.
(6) J. W. SMITH, *Electric dipole moments*, Butterw. Sci. Publ., London, 1955, p. 52-64.
(7) L. G. GROVES et S. SUGDEN, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 971.
(8) R. M. MEIGHAN et R. H. COLE, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 503-508.
(9) M. W. SMALLWOOD, *Z. Phys. Chem.*, B, 19, 1932, p. 242.
(10) M. MULLER, *Phys. Z.*, 35, 1934, p. 1009.
(11) J. W. WILLIAMS, *Phys. Z.*, 29, 1929, p. 204-205.
(12) R. MECKE, *Disc. Faraday Soc.*, 9, 1950, p. 161.
(13) N. D. COGGESHALL et E. L. SAIER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 5414.
(14) E. CONSTANT, *Thèse Doct. Sc. phys.*, Lille, 1962, p. 25-32.
(15) L. RACZY, *Thèse Doct. Sc. phys.*, Lille, 1966, p. 17-20.

(Laboratoire de Radioélectricité et Électronique, 50, rue Gauthier-de-Chatillon, Lille, Nord.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la densité des mélanges nitrate d'argent-nitrate de rubidium fondus.* Note (*) de MM. **Jean-Marie Simon** et **Serge Brillant**, présentée par M. Louis de Broglie.

La densité des mélanges $AgNO_3$-$RbNO_3$ fondus a été déterminée par la méthode hydrostatique. Les volumes d'excès, positifs, qui s'en déduisent, sont de signe contraire aux chaleurs de mélange et aux entropies d'excès.

Dans le cadre des études poursuivies sur les propriétés thermodynamiques et structurales de mélanges de sels fondus, nous avons mis au point un appareillage de mesure des densités (*fig.* 1). Nous donnons les premiers résultats obtenus pour le mélange $AgNO_3$-$RbNO_3$. Nous avons

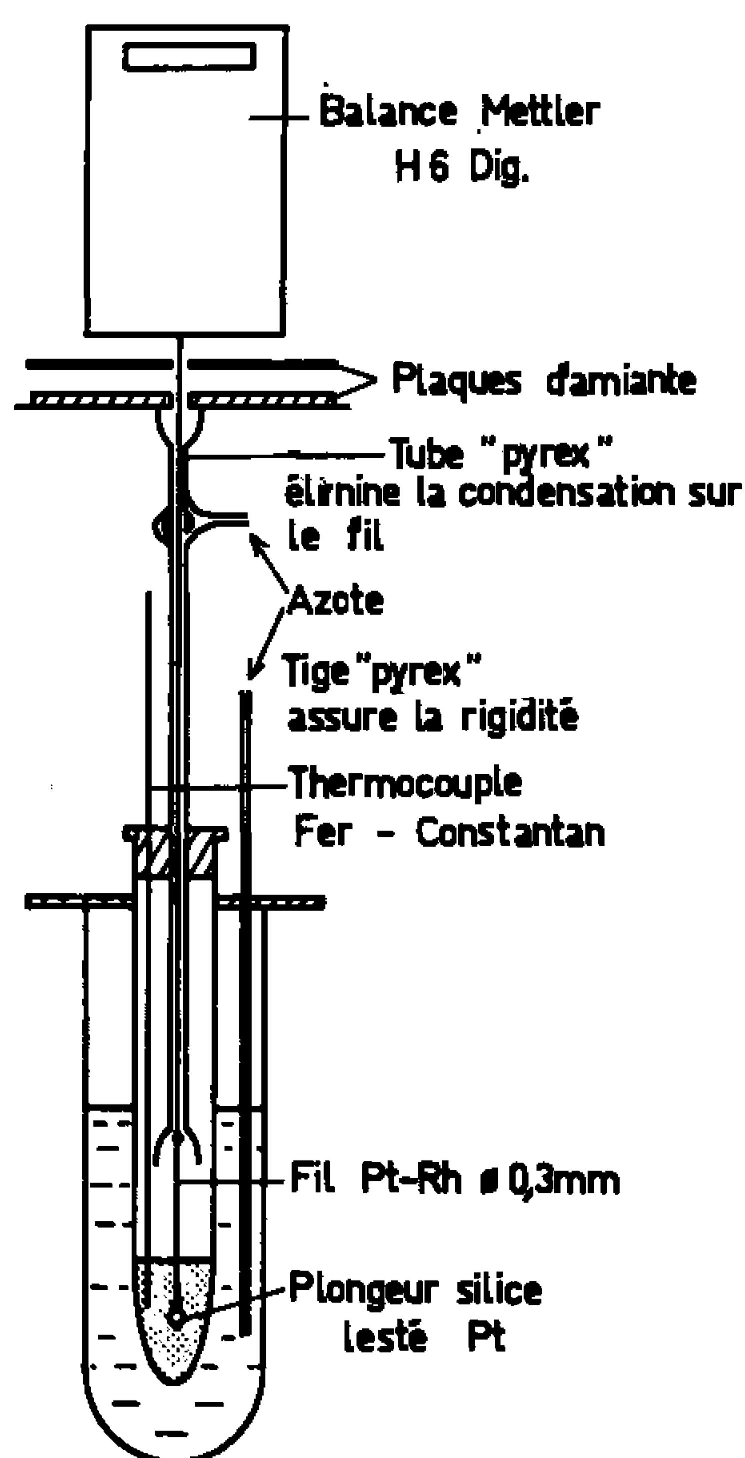


Fig. 1.

choisi la méthode hydrostatique, suffisamment précise, et simple à mettre en œuvre. Nous repérons la profondeur d'immersion du plongeur grâce à une crémaillère graduée en millimètres.

La densité est donnée par la relation (1) :

$$d = \frac{P_{\text{air}} - P_{\text{apparent}} + p_{\text{air}} + T}{V_t}; \tag{1}$$

$$T = \frac{2\pi r \gamma}{g} \cos\theta, \tag{2}$$

P_{air} et $P_{apparent}$ sont les poids dans l'air et dans le liquide, p_{air} la poussée de l'air, T la force résultante de la tension superficielle, donnée par la relation (2), et V_t le volume du plongeur à la température de mesure. r est le rayon du fil, γ la tension superficielle du liquide, g la constante de gravitation, θ l'angle de contact entre le liquide et le fil. Nous obtenons une valeur de T de l'ordre de 6.10^{-3} g en utilisant les valeurs de γ données par Bertozzi [1] et en considérant que θ est voisin de 60° [2].

Le volume du plongeur est déterminé à 20°C avec des liquides de densité connue : benzène, tétrachlorure de carbone. Nous tenons compte de la dilatation de la silice. La précision de la méthode est supérieure à 0,1 %. Nous donnons dans le tableau les équations des courbes obtenues pour quelques-unes des concentrations étudiées. Les sels ont été soigneusement

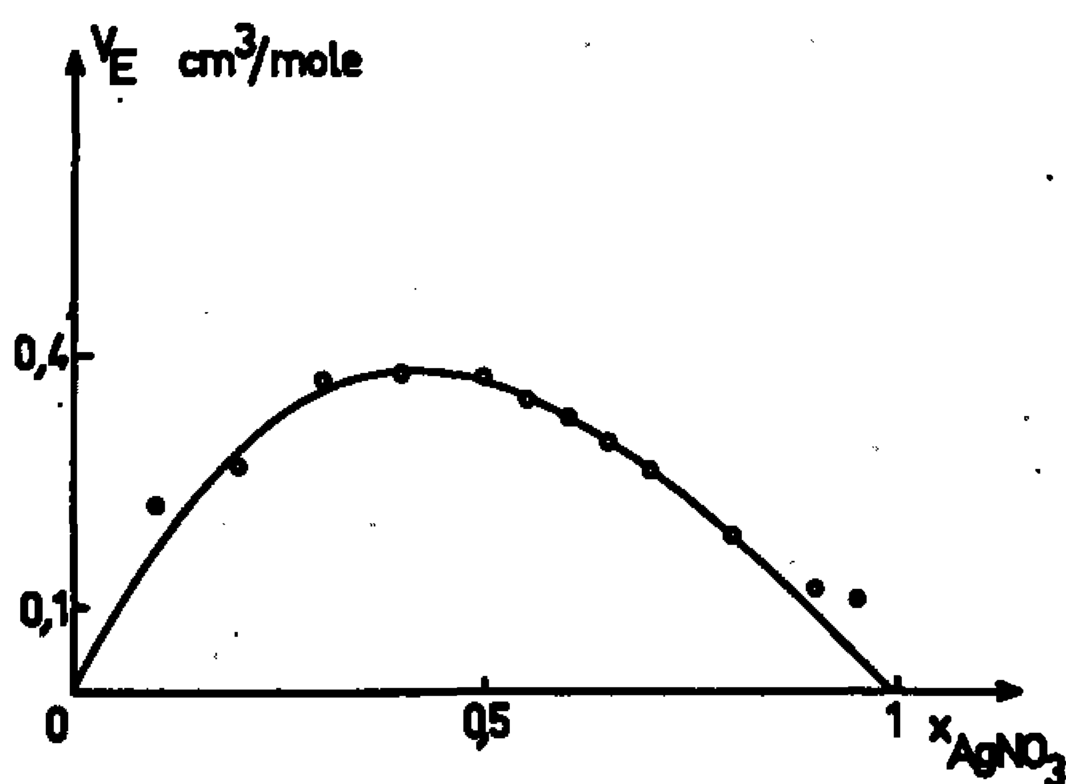


Fig. 2.

recristallisés et séchés. Wetmore [3] et Me Auley [4] donnent respectivement pour $AgNO_3$ et $RbNO_3$ les équations

$$d_{AgNO_3} = 4,176 - 1,02.10^{-3}\,t, \qquad d_{RbNO_3} = 2,849 - 1,08.10^{-3}\,t.$$

Nos résultats sont très comparables. Toutefois, pour $AgNO_3$, nous obtenons deux portions de droite, avec un point particulier vers 240°C. Ceci est à rapprocher du résultat des mesures de conductibilité électrique [5]. Pour les diverses concentrations étudiées, nous observons également des changements de pente, à des températures toutefois différentes, ce qu'on peut expliquer par l'imprécision due à la faible importance du phénomène.

A partir de ces densités, nous déterminons les volumes molaires V_M, et nous considérons l'écart à l'idéalité volumétrique V_E,

$$(3) \qquad V_M = \frac{xM_1 + (1-x)\,M_2}{d}, \qquad V_E = V_M - V_{id} \quad \text{avec} \quad V_{id} = \frac{xM_1}{d_1} + \frac{xM_2}{d_2},$$

x est la fraction molaire en $AgNO_3$, M_1 et M_2 les masses molaires de $AgNO_3$, et $RbNO_3$, d, d_1 et d_2 les densités du mélange, de $AgNO_3$, et $RbNO_3$ à la température t. Nous donnons sur la figure 2 l'isotherme des

$$d = a + bt.$$

Fraction molaire en $AgNO_3$.	Domaine de température (°C).	a.	$-b.10^3$
0	310-400	$2,84_4$	$1,0_4$
0,1	280-380	$2,94_1$	$1,0_5$
0,2	240-310	$3,09_8$	$1,2_1$
	310-370	$3,08_0$	$1,1_5$
0,3	180-213	$3,22_6$	$1,3_3$
	213-370	$3,18_7$	$1,1_5$
0,4	160-200	$3,33_0$	$1,2_4$
	200-300	$3,32_2$	$1,2_0$
	300-360	$3,30_7$	$1,1_5$
0,5	160-207	$3,45_0$	$1,2_6$
	207-360	$3,44_1$	$1,1_8$
0,6	160-222	$3,59_9$	$1,2_6$
	222-360	$3,58_3$	$1,1_9$
0,7	160-194	$3,75_7$	$1,3_4$
	194-298	$3,73_2$	$1,2_1$
	298-350	$3,70_1$	$1,1_1$
0,8	190-250	$3,88_1$	$1,1_9$
	250-350	$3,87_4$	$1,1_6$
0,9	190-270	$4,05_1$	$1,2_1$
	270-340	$4,03_3$	$1,1_4$
1	210-240	$4,21_9$	$1,1_7$
	240-340	$4,20_3$	$1,1_0$

volumes d'excès obtenue à 340°C. La courbe représentative de la relation (4) s'accorde d'une manière assez satisfaisante avec nos valeurs expérimentales,

$$V_E = x(1-x)(2-x). \tag{4}$$

Kleppa [6] observe une certaine analogie de comportement entre les volumes d'excès et les chaleurs de mélange des systèmes fondus nitrate de sodium-nitrate alcalin, les deux grandeurs étant représentées par des courbes d'équation $Y = ax(1-x)$, avec des coefficients a de signe opposé : les chaleurs de mélanges sont négatives, alors que les volumes d'excès sont positifs. Pour $AgNO_3$-$RbNO_3$, les chaleurs de mélange obéissent à une équation du type

$$\Delta H_M = + x(1-x)[a + bx + cx(1-x)],$$

où a, b et c sont négatifs [7].

L'équation (4) pour les volumes d'excès ne comporte pas de coefficient c. Ce fait peut être attribué à la faible valeur de V_E et à l'imprécision de sa détermination. Alors que les coefficients b sont de même signe, les coefficients a sont, aussi pour ce mélange, de signe contraire : les volumes d'excès sont positifs et les chaleurs de mélange négatives.

Ketelaar [8] et Guion [9] indiquent par ailleurs que l'entropie partielle molaire d'excès de $AgNO_3$ pour ce mélange est négative.

Longuet-Higgins [10] dans sa théorie des solutions conformes, montre qu'une théorie du premier ordre prédit le même signe pour toutes les grandeurs thermodynamiques d'excès. Les conclusions déduites par Kleppa [6] des résultats des mesures de ΔH_M et V_E pour les mélanges de nitrate de sodium avec les nitrates alcalins s'appliquent aussi au mélange $AgNO_3$-$RbNO_3$. Nous en déduisons qu'une théorie des solutions conformes pour les mélanges de ce type doit être du deuxième ordre ou plus. Les mesures de densité et de conductibilité que nous avons effectuées [11] nous permettent de prévoir l'extension de ce résultat aux mélanges NO_3Ag-NO_3 alcalin et NO_3Tl-NO_3 alcalin, mettant ainsi en évidence l'influence de facteurs de même type sur les propriétés thermodynamiques et de transport.

(*) Séance du 4 janvier 1967.

(1) G. Bertozzi et G. Sternheim, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 2908.
(2) G. W. Mellors et S. Senderoff, *The 1st australian conference on Electrochemistry*, Sydney, Hobart, 1963, p. 578.
(3) R. C. Spooner et F. E. W. Wetmore, *Can. J. Chem.*, 29, 1951, p. 777.
(4) W. J. McAuley, E. Rhodes et A. R. Ubbelohde, *Proc. Roy. Soc.*, 289 A, 1966, p. 151.
(5) S. Brillant, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 447.
(6) B. F. Powers, J. L. Katz et O. J. Kleppa, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 103.
(7) O. J. Kleppa, R. B. Clarke et L. S. Hersh, *J. Chem. Phys.*, 35, 1961, p. 175.
(8) J. A. A. Ketelaar et A. Dammers de Klerk, *Proc. B.*, 68, 1965, p. 169.
(9) J. Guion, *Thèse*, Strasbourg, juin 1964.
(10) H. C. Longuet-Higgins, *Proc. Roy. Soc.*, A, 205, 1951, p. 247.
(11) S. Brillant, Résultats non publiés.

(Laboratoire d'Électrochimie et de Chimie physique du Corps solide, Faculté des Sciences, 1, rue Blaise-Pascal, Strasbourg-Esplanade, Bas-Rhin.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Rôle de l'effet Peltier dans le déplacement des joints de grains d'un métal sous champ électrique.* Note (*) de MM. **Charles Eyraud**, **Gérard Lormand**, Mme **Monique Lallemand** et M. **Jean-Claude Rouais**, présentée par M. Maurice Roy.

L'effet Peltier, qui se manifeste à la jonction d'un cristal métallique et de sa phase liquide, rend compte du sens de déplacement des joints de grains d'un métal soumis à un champ électrique à haute température.

Sous l'action d'un champ électrique, à haute température, les joints de grains d'échantillons de cobalt, cuivre, nickel, or, palladium, platine subissent un déplacement orienté [(1) à (4)].

Parmi les explications envisagées, celles fondées sur la différence entre les pouvoirs thermoélectriques respectifs du cristal et du joint, permettent de rendre compte de toutes les particularités des phénomènes observés.

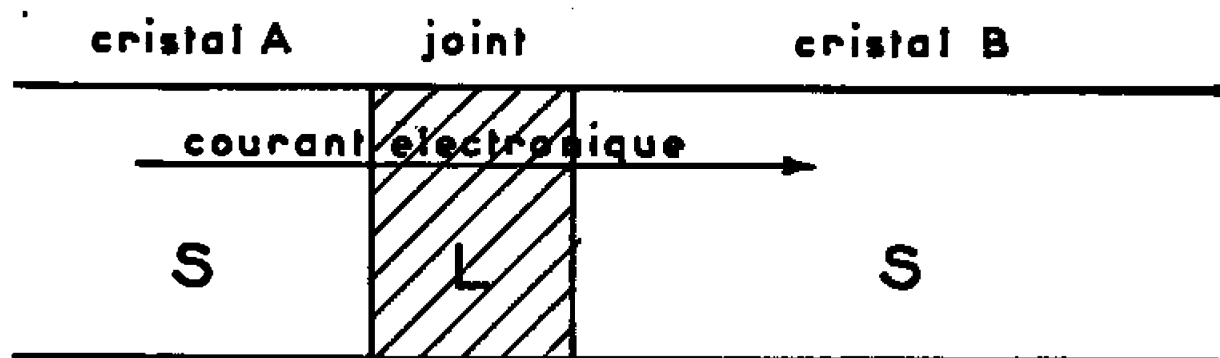


Fig. 1 *a*.

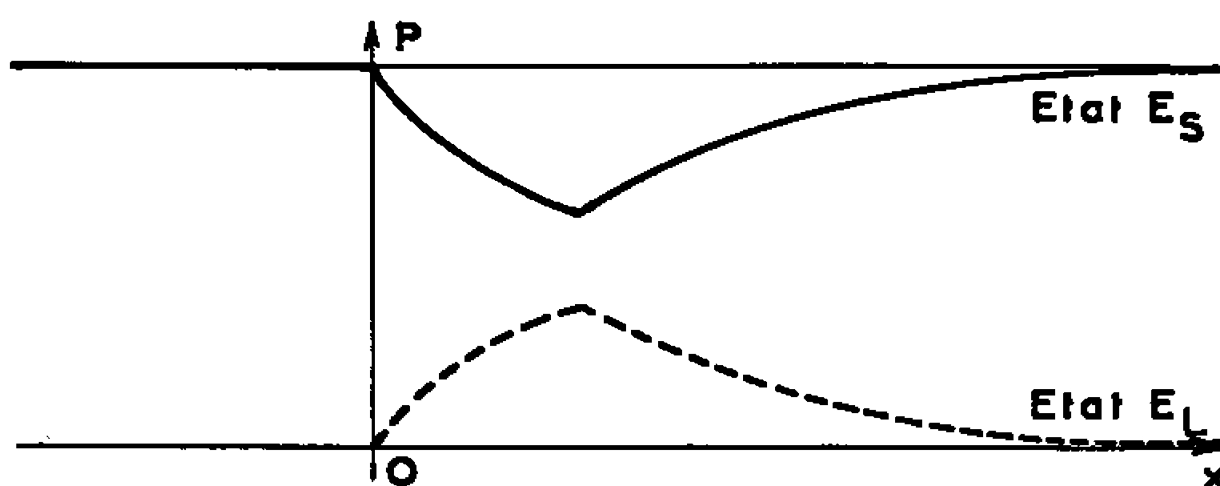


Fig. 1 *b*.

Le modèle proposé s'inspire de celui avancé par Pfann et coll. (5) pour expliquer l'effet d'un champ électrique sur la croissance d'un monocristal de germanium à partir de sa phase liquide. En effet, un joint de grains de forte désorientation peut être assimilé à un liquide surfondu compris entre deux cristaux A et B (*fig.* 1 *a*).

L'énergie moyenne E des électrons de conduction est différente dans le liquide L et dans le solide S (cristal A ou B), en raison d'une part de la différence de densité des milieux, d'autre part de la différence de masse effective de l'électron dans chacun d'eux. Quand les électrons passent

du cristal A au milieu L ils conservent leur énergie E_S tant qu'ils ne subissent pas de collisions dans le milieu L. A l'occasion des collisions ils transfèrent au milieu L une énergie qui se traduit par une variation de température, positive ou négative suivant le signe de $E_S - E_L$.

Compte tenu, d'une part, de l'échange d'énergie entre électrons et atomes à chaque choc, d'autre part de la faible épaisseur *e* du joint par rapport au libre parcours électronique λ_L, l'énergie transmise au joint est proportionnelle à e/λ_L. Seuls les électrons ayant subi ces transitions solide-liquide pourront participer à des transitions liquide-solide ultérieures. La figure 1 *b* représente les probabilités de présence P dans les états E_S et E_L. La figure 1 *c*

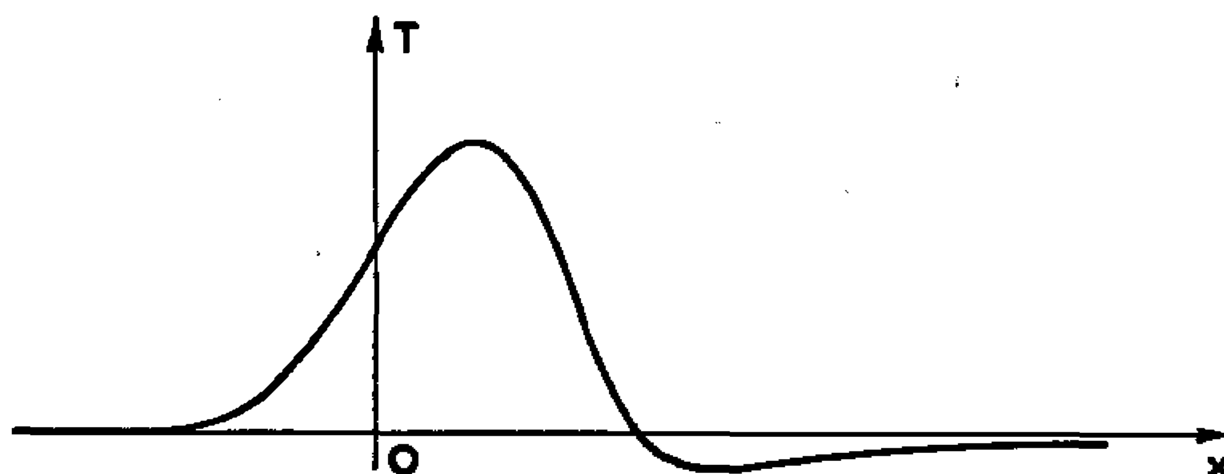


Fig. 1 *c*.

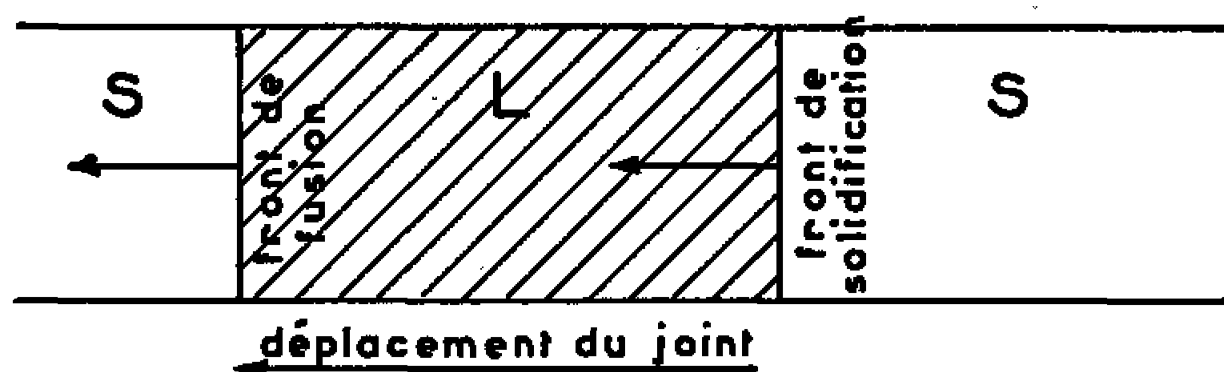


Fig. 1 *d*.

représente schématiquement la répartition des températures. Quand on augmente le champ électrique, l'épaisseur du joint croît par effets Peltier et Joule cumulés (*fig.* 1 *d*). L'accroissement d'épaisseur du joint augmente encore l'effet Peltier qui, pour une certaine valeur du champ électrique et de la température, fait déplacer le joint du côté du front de fusion (*fig.* 1*d*).

Pour la plupart des métaux, le niveau de Fermi étant plus élevé dans le solide que dans le liquide, cette théorie rend compte du sens de déplacement observé pour le cobalt, le nickel, le palladium et le platine, c'est-à-dire vers la cathode. Les joints de grains du cuivre de qualité commerciale se déplacent vers l'anode à cause des impuretés qui font passer le niveau de Fermi du joint au-dessus de celui du cristal. Un traitement thermique préalable sous hydrogène élimine la majeure partie des impuretés et renverse le sens de déplacement. Dans l'argent de pureté commerciale les joints de grains ne sont pas sollicités par le champ électrique. Un traitement thermique préalable sous hydrogène permet d'observer un déplacement dans le sens prévu pour le métal pur.

En conclusion, l'expérience semble montrer que le déplacement des joints de grains d'un métal sous forte intensité électrique est sous la dépendance du pouvoir thermoélectrique des interfaces, d'autres effets comme la diffusion des électrons par les joints (6) n'étant que secondaires.

(*) Séance du 4 janvier 1967.

(1) C. Eyraud et J.-C. Rouais, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5860.
(2) J.-C. Rouais, *Thèse 3e cycle*, Lyon, 1965.
(3) G. Lormand, J.-C. Rouais et C. Eyraud, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1291.
(4) G. Lormand, J.-C. Rouais, M. Lallemand et C. Eyraud (publication en cours).
(5) W. G. Pfann, K. E. Benson et J. H. Wernick, *J. Electronics*, 1957, p. 597-608.
(6) A. Seeger et G. Schottky, *Acta Met.*, 7, 1959, p. 495.

(*Département de Mécanique
de l'Institut National des Sciences appliquées de Lyon,
20, avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Correction aux isothermes Dubinin-Kaganer-Radushkevitch* [1] *due à la non-indépendance du potentiel de Polanyi vis-à-vis de la température.* Note (*) de M. ANTOINE SCHRAM, présentée par M. Francis Perrin.

On a prouvé expérimentalement que les isothermes D. K. R. à températures différentes ne coïncident pas. Ceci se comprend lorsque le potentiel d'adsorption de Polanyi dépend de la température. Cette dépendance ne reflète rien d'autre qu'une entropie différentielle d'adsorption.

Dans la théorie de la physisorption de Polanyi [2], on considère des molécules dans un champ de potentiel ε. Ce potentiel ε est indépendant de la température et l'on a

$$\varepsilon = \mathrm{RT} \ln \frac{p_s}{p}, \tag{1}$$

où p est la pression d'équilibre et p_s la pression saturante à la température T.

D'abord développée pour l'adsorption multimoléculaire, cette théorie a été ensuite étendue à la physisorption monomoléculaire sur surfaces non uniformes [3]. Dubinin, Radukshkevitch et Kaganer [[4], [5], [6]] établirent sur cette base des expressions explicites pour les isothermes d'adsorption monomoléculaire

$$\ln \theta = -\mathrm{B}\,\varepsilon^2, \tag{2}$$

où θ est le taux de couverture et B une constante.

Par la suite plusieurs auteurs ont vérifié expérimentalement la validité de cette équation.

Il est essentiel de noter que, d'après Dubinin, ε est indépendant de la température. Cette indépendance, postulée par la théorie, n'a pas été mise en doute jusqu'à présent.

Récemment quelques auteurs [[7], [8]] ont calculé des chaleurs isostériques d'adsorption, q_a^{isost} en fonction de θ. En effet, de (1) en utilisant la relation de Clausius-Clapeyron, on obtient

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathrm{T}}\right)_\theta = \frac{1}{\mathrm{T}}(q_c + \varepsilon - q_a^{\text{isost}}), \tag{3}$$

où q_c est la chaleur de condensation.

Si l'on admet l'indépendance de ε de la température, c'est-à-dire $\partial\varepsilon/\partial\mathrm{T} = 0$, il vient, à partir de (3) et de (2) :

$$q_a^{\text{isost}} = q_c + \mathrm{B}^{-\frac{1}{2}}\left(\ln\frac{1}{\theta}\right)^{\frac{1}{2}}. \tag{4}$$

Or il nous semble, en principe, difficilement concevable de déterminer une variation d'énergie, telle que la chaleur isostérique d'adsorption, à partir d'une expérience basée sur les états d'équilibre à une seule température, sans connaître au moins les équations d'état des deux phases en équilibre.

La relation de Gibbs-Duhem pour l'adsorption physique sur un adsorbant inerte peut s'écrire

(5) $$\Delta S_a^s \, dT - A \, d\varphi - N_a \, d\varepsilon = 0,$$

où ΔS_a^s est la variation d'entropie entre l'adsorbant et la phase gazeuse à la pression p_s. A est l'aire de l'adsorbant et φ la pression bidimensionnelle.

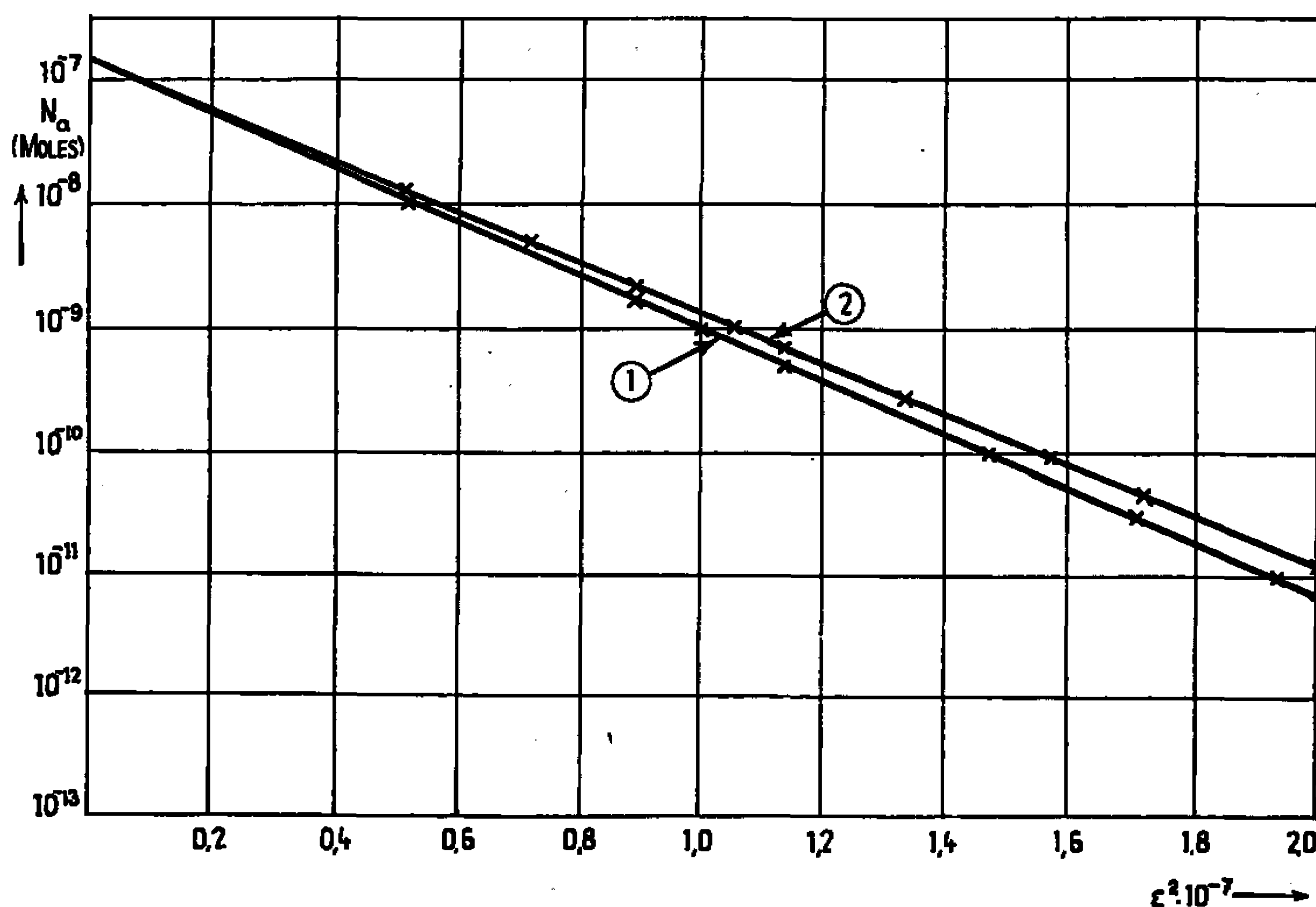


Fig. 1. — Isothermes D. K. R. (argon-nickel).
(1) 80,24°K; (2) 95,06°K.

En désignant les grandeurs molaires intégrales et les grandeurs différentielles par — et ∼, on tire de (5) :

(6) $$\Delta \bar{S}_a^s + \left(\frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial T}\right)_0 = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_0,$$

où

$$\bar{\Phi} = \frac{\Phi}{N_a} = -\frac{\varphi A}{N_a} \quad \text{et} \quad \Delta \bar{S}_a^s = \frac{\Delta S_a^s}{N_a}.$$

On peut montrer (9) également que

(7) $$\Delta \tilde{S}_a^s - \Delta \bar{S}_a^s = \left(\frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial T}\right)_0,$$

et donc

(8) $$q_a^{\text{isost}} = q_c + \varepsilon - T \, \Delta \tilde{S}_a^s.$$

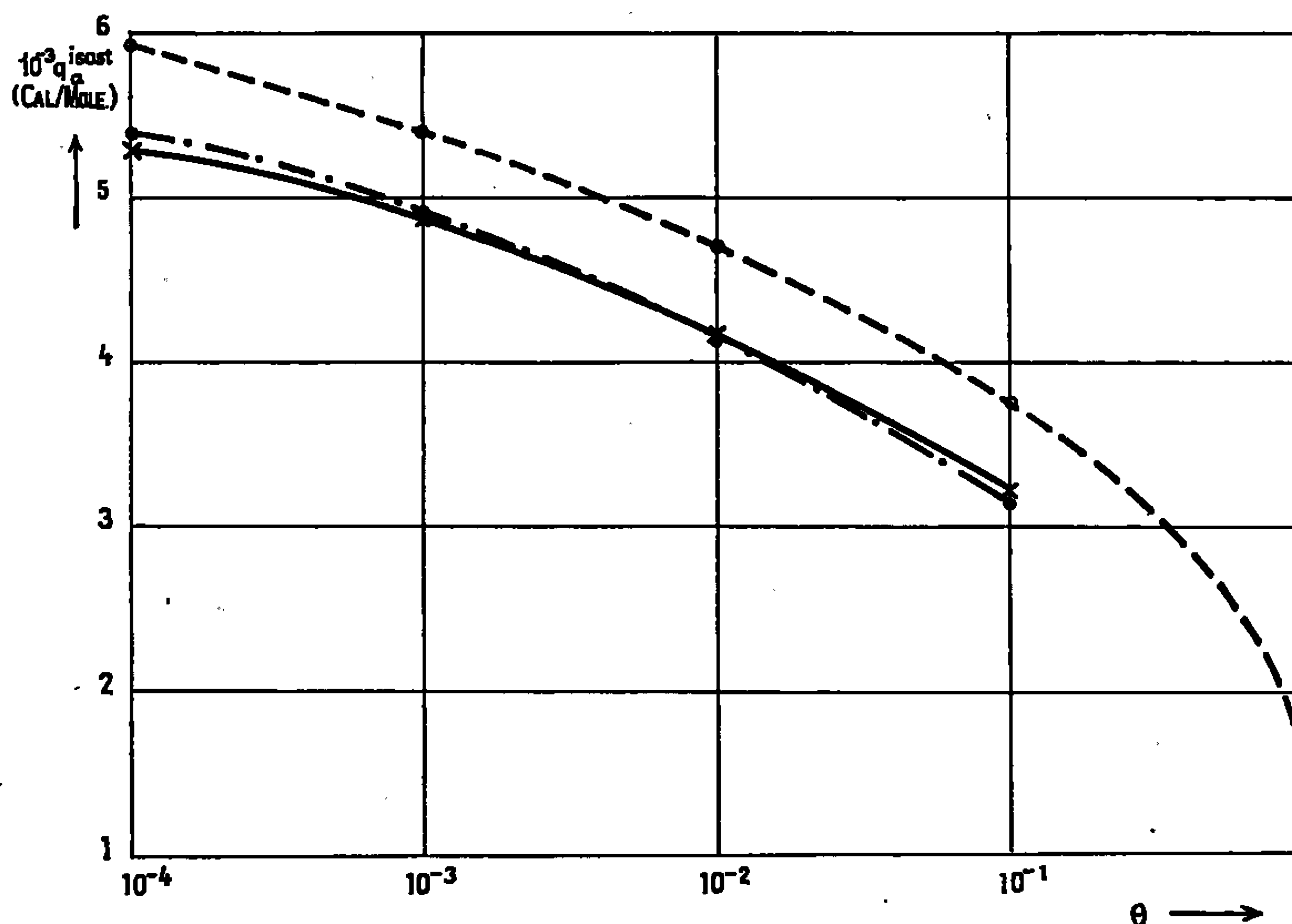


Fig. 2. — Argon-nickel à 80°K, $q_a^{isost} = f(\theta)$.
- - - - - - - D. K. R. avec $(\partial\varepsilon/\partial T)_\theta = 0$;
———— D. K. R. avec $(\partial\varepsilon/\partial T)_\theta = \Delta\tilde{S}_a^s$;
—·—·— Clausius-Clapeyron.

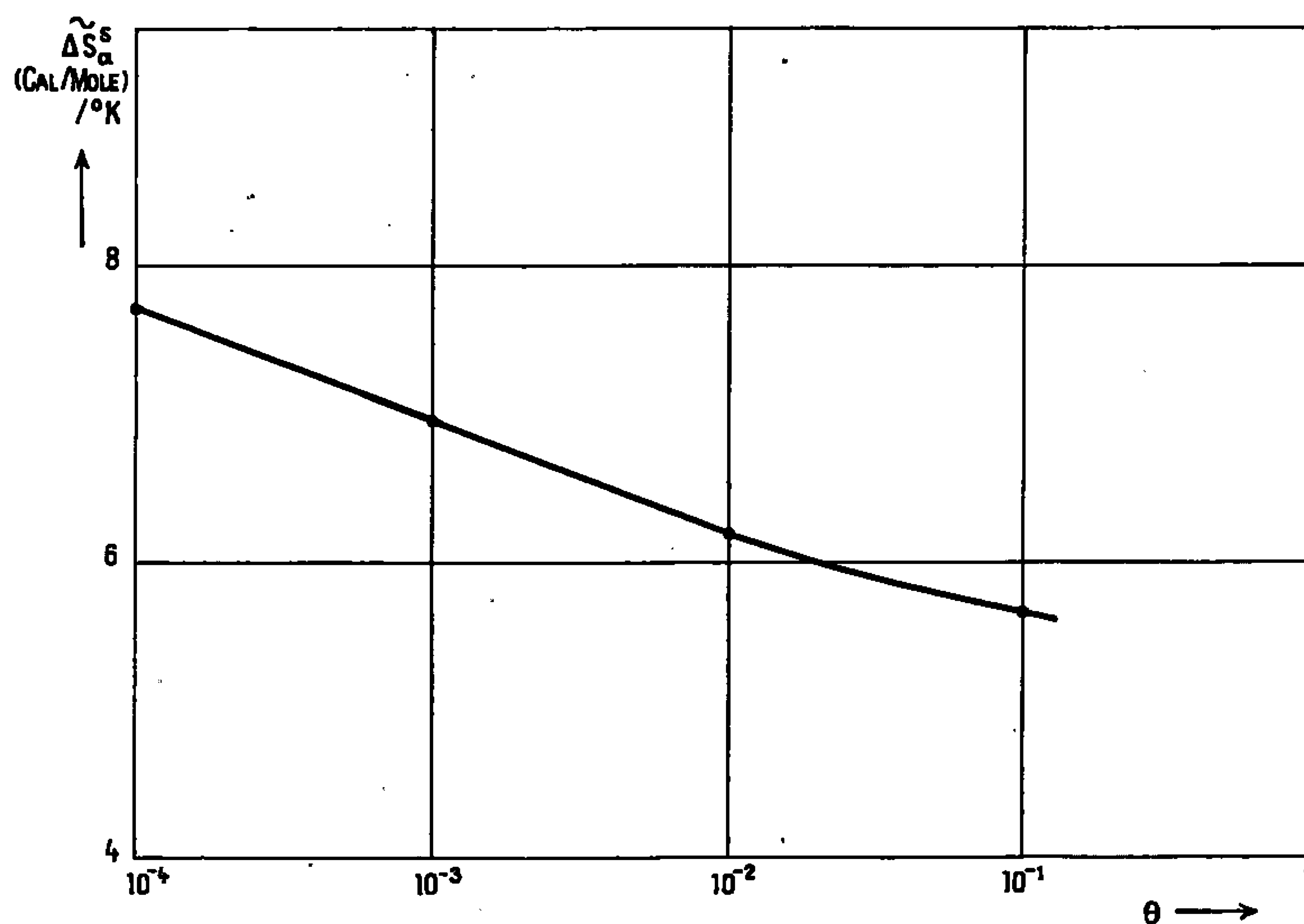


Fig. 3. — Argon-nickel à 80°K, $\Delta\tilde{S}_a^s = f(\theta)$.

Des mesures précises sur le système argon-nickel [10], nous ont permis d'obtenir des isothermes D. K. R. dont la pente dépend de T (*fig.* 1). Dans la figure 2, on voit que les q_a^{isost} ainsi corrigées correspondent bien avec les valeurs obtenues en appliquant la relation de Clausius-Clapeyron

aux isostères, les valeurs non corrigées étant nettement trop élevées. Les isothermes D. K. R. permettent donc également d'évaluer $\Delta\tilde{S}_a^s$ en fonction de θ (*fig.* 3) en utilisant la variation faible mais effective de ε avec T.

(*) Séance du 28 novembre 1966.

(1) Appelés D. K. R. dans la suite.

(2) M. POLANYI, *Verh. d. D. Physik Ges.*, 18, 1916, p. 55; *Trans. Faraday Soc.*, 28, 1932, p. 316.

(3) F. GOLDMANN et M. POLANYI, *Z. Phys. Chem.*, 132, 1928, p. 321-370.

(4) M. M. DUBININ et L. V. RADUSHKEVITCH, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 55, 1957, p. 331.

(5) M. M. DUBININ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, p. 235-241.

(6) M. G. KAGANER, *Zhur fiz. Khim.*, 33, 1959, p. 2202; *Dokl. Akad. Nauk*, 116, n° 2, 1957, p. 251-254.

(7) N. ENDOW et R. A. PASTERNAK, *J. Vac. Se. and Techn.*, 3, n° 4, 1966, p. 196-201.

(8) F. RICCA, K. MEDANA et A. BELLARDO, *Physical Adsorption of noble gases on pyrex glass ai very low pressures*, 1966 (Institut de Chimie analytique, Université de Turin).

(9) G. SANDSTEDE, *Z. Physik Chem.*, 25, n°s 5 et 6, 1960, p. 360-392.

(10) A. SCHRAM, 13*th National Symp. Am. Vac. Soc.*, 1965.

(*Centre d'Études nucléaires de Saclay,*
Services de Physique Appliquée,
B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude comparative du phénomène d'association et de dissociation moléculaire dans les mélanges eau-acide acétique.* Note (*) de M. CONSTANTIN SĂLCEANU, présentée par M. Jean Lecomte.

L'auteur étudie le comportement des solutions eau-acide acétique en mesurant la variation de la température au moment de leur formation, ainsi que leurs viscosités. Il trouve une similitude avec les mesures faites antérieurement sur les tensions superficielles des mêmes solutions, ce qui explique le processus de leurs formations.

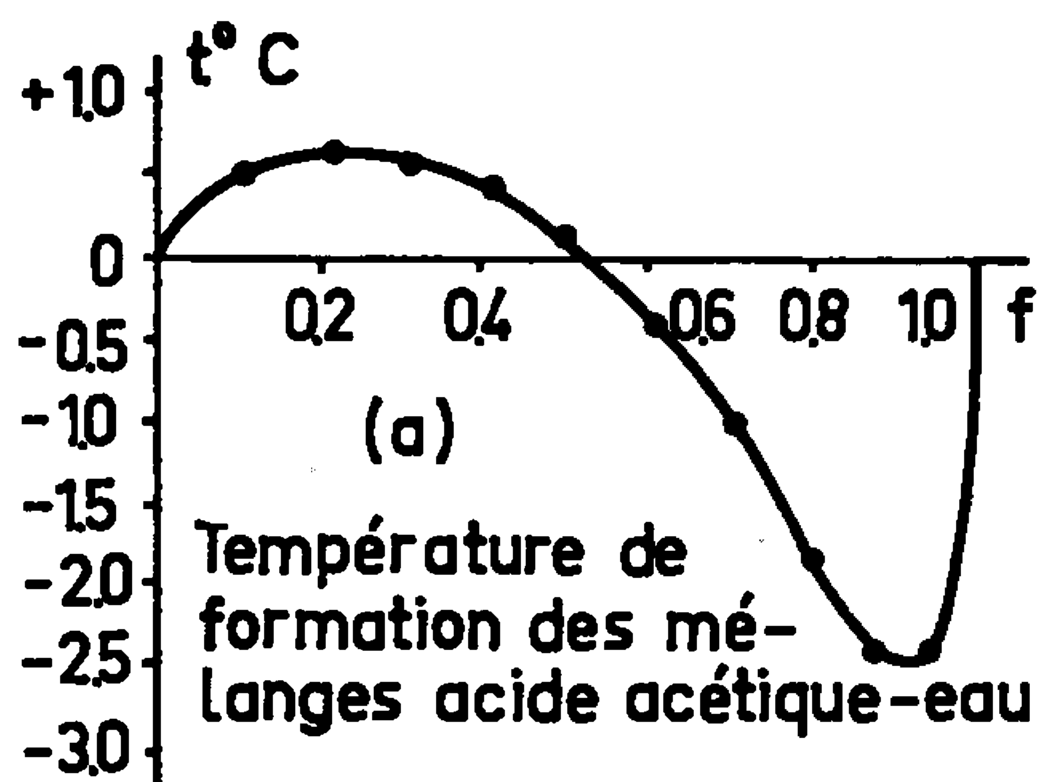
Dans une Note antérieure ([1]), nous avons déterminé l'allure de la courbe des tensions superficielles des solutions aqueuses d'acide acétique et nous avons trouvé que, pour une concentration donnée, cette courbe se place au-dessus de la ligne droite qui réunit les points terminaux de cette courbe par un point caractéristique, appelé *point nodal.* Nous avons justifié ce comportement par le processus thermique, qui accompagne la formation des mélanges eau-acide acétique.

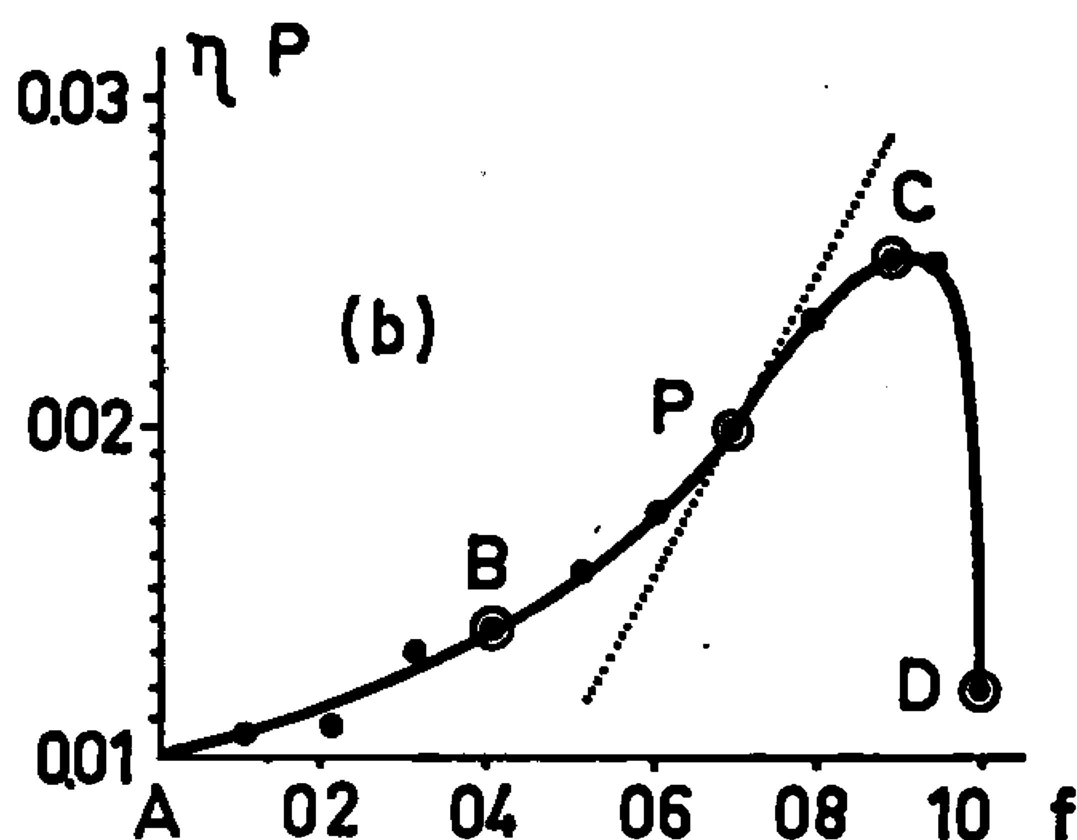
La présente Note a pour but d'apporter plus de détails sur ce phénomène en faisant appel à un phénomène connexe, quoique de nature toute différente de celui de la tension superficielle, afin d'obtenir des informations supplémentaires sur le phénomène d'association et de dissociation, qui accompagne la préparation de diverses solutions eau-acide acétique. A ce propos, nous avons mesuré la *viscosité* des mêmes solutions, en utilisant une méthode exposée par nous antérieurement ([2]), cette mesure nous servant de point de comparaison dans l'interprétation du phénomène étudié par voie de tension superficielle.

Pour illustrer l'apport du phénomène thermique dans l'interprétation des mesures effectuées, nous figurons d'abord la variation de la température des mélanges au moment de leur préparation (*fig.* 1, *a*). Nous observons que la courbe obtenue coupe l'axe des abscisses à un point qui correspond à une concentration déplacée vers les petites fractions molaires par rapport au point nodal obtenu (0,53 à la place de 0,73 f) dans l'étude de la variation de la tension superficielle des mêmes solutions (publiées auparavant). Cette courbe montre un *phénomène exothermique* pour les petites fractions molaires ($f < 0{,}53$) acide acétique-eau, correspondant à l'association moléculaire entre les deux catégories de molécules qui entrent en jeu, et un *phénomène endothermique* pour les plus grandes fractions molaires ($f > 0{,}53$) correspondant à la dissociation des mêmes molécules. Ce comportement est attesté par la courbe des tensions superficielles en fonction des fractions molaires des mêmes mélanges (avec le déplacement du *point nodal* indiqué plus haut) (*fig.* 1, *a* et *b*).

La figure 1 (*b*) montre la variation de la viscosité des solutions acide acétique-eau en fonction des fractions molaires correspondantes.

La courbe représentative, ayant son maximum situé au-dessus de la ligne qui réunit les points terminaux, est une courbe *positive* qui, en général, s'interprète comme étant due aux associations des molécules, variant avec la concentration dans la solution. Dans notre cas, nous lui donnons une interprétation mixte, où l'association se couple avec la dissociation tout le long de la courbe. Ainsi, en partageant la courbe en divers segments AB, BP, PC et CD, nous pouvons faire les observations suivantes : entre A et B, l'association l'emporte sur la dissociation; en B, cette différence devient maximale; entre B et P la dissociation croît au détriment de l'association, jusqu'en P, quand il se produit une compensation entre les deux effets. A partir de P jusqu'en C la dissociation croît davantage,





correspondant à une diminution de température. Enfin, entre C et D, les deux phénomènes décroissent en s'annulant en D. La tangente au point d'inflexion P à la courbe sépare les deux régions au point de vue de leurs effets.

Ces considérations, en général, restent vraies aussi dans les cas de la courbe des tensions superficielles des mêmes mélanges. Le point nodal occupe sensiblement la même place dans les deux phénomènes. Une autre observation mérite d'être remarquée : quand l'association dépasse la dissociation, les courbes de viscosité (η) et de tension superficielle (γ) présentent leurs concavités dans le même sens, dirigées vers les grands η et γ. Quand la dissociation dépasse l'association, les courbes de viscosité et de tension superficielle présentent leurs concavités dirigées vers les petits η et γ.

Au point de vue chimique, les observations faites auparavant découlent logiquement des considérations données par la constante d'acidité résultant de la loi de Guldberg et Waage. Du fait que l'eau arrache un proton à la molécule d'acide acétique, d'où résultent l'ion $(CH_3.COO)^-$ et l'ion $(H_3O)^+$, il se produit le phénomène de dissociation. En même temps, l'ion $(CH_3.COO)^-$ s'associe, d'une manière multiple, avec l'ion $(H_3O)^+$

en produisant le phénomène d'association. Les deux phénomènes se produisent ensemble sur tout le parcours du processus des mélanges, en fonction de la concentration molaire de la solution.

En conclusion, dans le présent travail, on cherche à expliquer le comportement de la tension superficielle des mélanges eau-acide acétique, en construisant la courbe de variation des températures des mêmes solutions au moment de leur formation, ainsi que la courbe des variations de leurs viscosités. La courbe des températures justifie l'apparition du *point nodal*, confirmé antérieurement, mais déplacé vers les plus grandes concentrations.

La courbe des viscosités des mêmes mélanges présente un *point nodal* au même endroit que la courbe des tensions superficielles, défini par le point P, où la courbe des viscosités présente une inflexion.

Tous ces résultats permettent d'établir une similitude entre le comportement des mêmes solutions, vu sous les deux aspects : tension superficielle et viscosité. L'allure de la courbe des viscosités a permis de donner une interprétation mixte à la formation des mélanges obtenus par le processus d'association et de dissociation simultané des molécules. Nous estimons que l'allure des courbes des deux phénomènes, étudiés parallèlement, traduit le même comportement des molécules du mélange.

(*) Séance du 19 décembre 1966.

(1) *Comptes rendus*, 263, série B, 1966, p. 724.
(2) *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2643.

(*Université de Timişoara, 4, boulevard Vasile Pîrvan, Timişoara, République Socialiste Roumaine.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Application d'une méthode de dosage différentielle en spectrométrie de rayons X à la diffusion des ions K dans un verre silico-sodo-calcique.* Note (*) de M. **Jean Tochon**, transmise par M. Jean-Jacques Trillat.

La dissolution superficielle par l'acide fluorhydrique du verre traité en bain de KNO_3 à des températures variant de 514 à 635°C a permis par une méthode de spectrométrie différentielle le dosage des ions K introduits. De nouvelles valeurs des coefficients apparents de diffusion ont été obtenues.

Les concentrations locales en potassium d'un verre silico-sodo-calcique ayant subi l'échange ionique $Na^+ K^+$ ont été déterminées dans une recherche antérieure [1] au moyen d'abrasions successives et de l'analyse par spectrométrie de rayons X de la matière enlevée. Dans la présente étude, on a eu recours au contraire à des attaques fluorhydriques successives et à l'analyse spectrométrique du verre restant après chaque attaque. On peut montrer que l'intensité de fluorescence émise dans la raie K_α du potassium par l'échantillon, fournit une mesure de la concentration locale à une profondeur déterminée de la surface analysée.

Évaluons en effet l'intensité I émise par un élément dont la concentration c varie en fonction de la distance x à la surface de l'échantillon. Le rayonnement primaire est assimilé à un rayonnement monochromatique (dans ce cas, $Cr K_\alpha$) et l'on désigne par β_1 l'angle d'incidence du rayonnement primaire, par β_2 l'angle d'émergence du rayonnement de fluorescence, par $\mu_1(x)$ et $\mu_2(x)$ les coefficients massiques d'absorption pour le verre de ces deux rayonnements et par $\rho(x)$ la masse spécifique du verre. Dans ces conditions, l'intensité de fluorescence émise par l'échantillon a pour expression

$$(1) \qquad \mathrm{I} = k\mathrm{I}_0 \int_0^\infty c(x) \exp\left[-\int_0^\infty e(x) \left(\frac{\mu_1(x)}{\sin\beta_1} + \frac{\mu_2(x)}{\sin\beta_2} \right) dx \right] dx,$$

I_0 désignant l'intensité du rayonnement primaire et k une constante dépendant des facteurs géométriques et du rendement de fluorescence.

Dans le cas de l'analyse d'éléments légers, $\rho\mu_1$ et $\rho\mu_2$ peuvent être supposés constants si le gradient de concentration est faible puisqu'on ne reçoit que le rayonnement émis par les couches superficielles (dans nos mesures, l'épaisseur d responsable de 99 % de l'intensité reçue est égale à 23 μ). On peut donc écrire

$$(2) \qquad \mathrm{I} = k\mathrm{I}_0 \int_0^d c(x) \exp(-ax)\, dx,$$

avec

$$(3) \qquad a = \left(\frac{\mu_1}{\sin\beta_1} + \frac{\mu_2}{\sin\beta_2} \right) \rho$$

ou

$$(4) \qquad I = k\frac{I_0}{a}\left[c(x=0) + \int_0^a \exp(-ax)\frac{dc}{dr}dx\right].$$

Si la concentration peut être assimilée à une fonction linéaire dans l'intervalle ($0 < x < d$), soit $c(x) = c(x=0) - Ax$ (où A est une constante) :

$$(5) \qquad I = k\frac{I_0}{a}c\left(\frac{1}{a}\right)$$

l'intensité de fluorescence mesurée est donc proportionnelle à la concentration à la profondeur $x_1 = 1/a$.

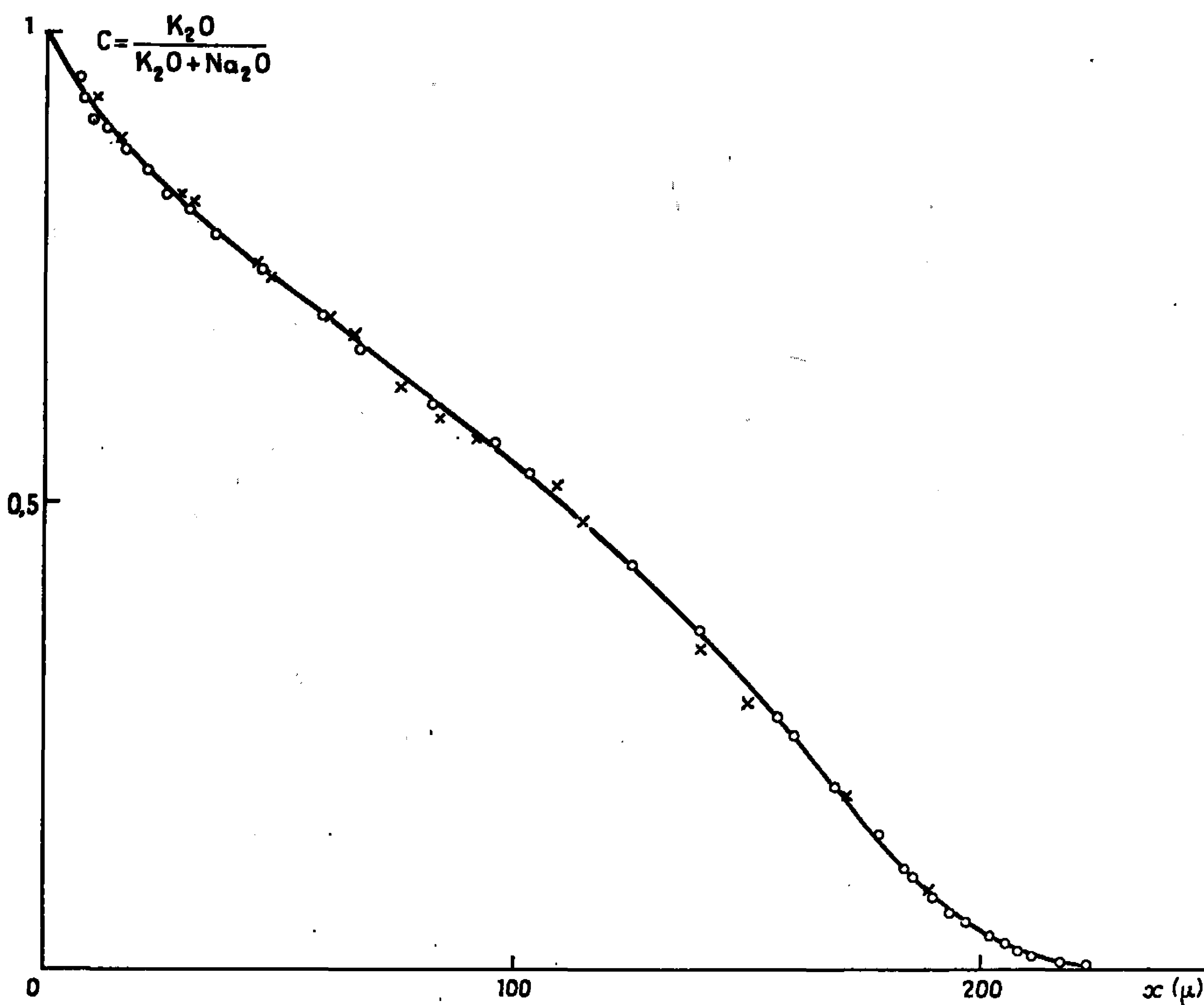


Fig. 1.

540°C; 118 h.

○ Attaques H. F.;

× Abrasions.

La méthode décrite ci-dessus a été utilisée pour déterminer les concentrations locales en potassium d'un verre ayant subi l'échange Na^+K^+ aux températures de 514, 540, 573, 614 et 635°C, dans un bain de KNO_3 fondu en présence d'un courant de vapeurs nitreuses. La composition du verre a été donnée antérieurement ([2]). Des mesures préalables avaient montré que l'attaque par une solution fluorhydrique (40 % H. F. commercial, 20 % H_2SO_4 commercial) ne présentait pas de caractère sélectif.

De plus, on a pris soin d'effectuer des traitements de durée telle que la couche intéressée par l'échange ionique ait une épaisseur de l'ordre de 200 μ. Les résultats obtenus antérieurement ([1]) montrent que dans ces conditions la concentration peut, sauf au voisinage immédiat de la surface, être considérée comme linéaire sur une épaisseur de 20 à 30 μ. La distance $x_1 = 1/a$ définie plus haut peut être calculée d'après ([3]) égale à 5 μ ± 0,5 μ.

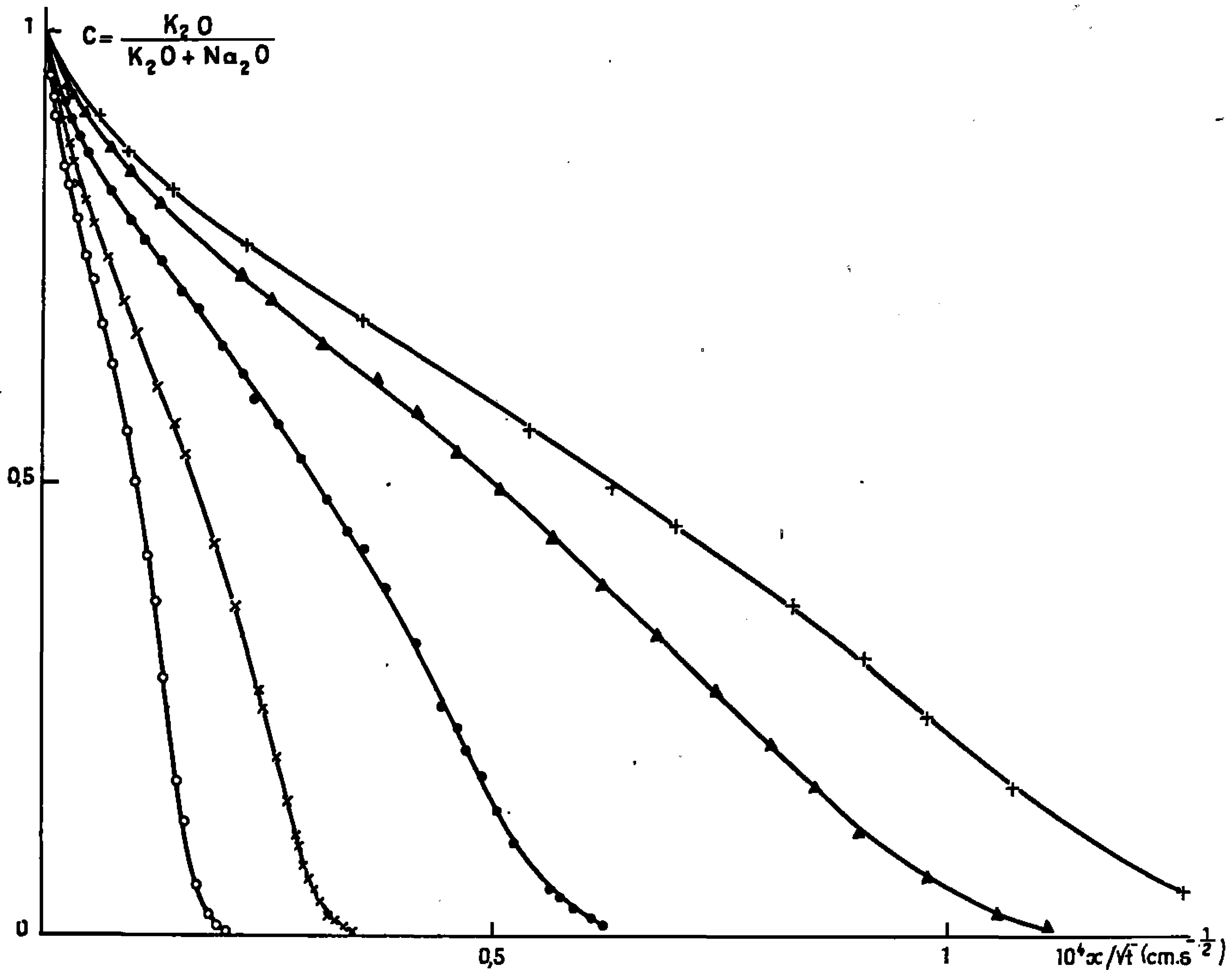


Fig. 2.

○ 514°C, 240 h; × 540°C, 118 h; ● 573°C, 23 h 30 mn; ▲ 614°C, 45 h; + 635°C, 4 h 20 mn.

On a porté sur la figure 1 les mesures de concentrations locales obtenues sur deux échantillons découpés dans un même verre traité 118 h à 540°C, d'une part, à l'aide de la méthode établie ci-dessus, d'autre part, par abrasions successives et détermination de la concentration en potassium des produits enlevés. On constate que les points obtenus se groupent autour de la même courbe. Leur dispersion est cependant plus faible dans le cas de la méthode utilisant l'attaque fluorhydrique. De plus, on a pu déterminer avec une précision satisfaisante les concentrations dans les couches profondes du verre ($c < 0,05$), ce qui n'était pas possible avec l'analyse de prélèvements, l'intensité de fluorescence mesurée dans ce dernier cas étant très faible.

Les résultats des mesures de concentration effectuées pour les cinq températures de traitement indiquées plus haut sont donnés sur la figure 2. La forme générale des courbes rappelle celle qui a été obtenue à plus basse température (1). On observe cependant une diminution de la courbure lorsque la température augmente, ce qui indique une variation du rapport des mobilités des ions K^+ et Na^+.

On a calculé à partir des courbes tracées les valeurs du coefficient apparent de diffusion $D = \pi/4t\left(\int_0^\infty c\,dx\right)^2$ aux cinq températures étudiées. Les résultats sont les suivants :

θ(°C)..........	514	540	573	614	635
10^{11} D(cm²/s)...	7,45	21	70	195	305

L'énergie d'activation qu'on peut en déduire est égale à 51 kcal/ion-g de potassium entre 514 et 573°C, et diminue aux températures plus élevées. En rapprochant ce résultat de celui obtenu précédemment [(1), (2)] entre 365 et 504°C, on constate que l'énergie d'activation de l'échange Na^+K^+ présente un maximum entre 500 et 600°C, « intervalle de transformation du verre » au sens technologique.

Un résultat analogue a été trouvé par J. R. Johnson pour la diffusion du sodium dans des verres simples silico-sodo-calciques (3).

Les points de mesure obtenus au voisinage *immédiat* de la surface n'ont pas été portés sur les courbes données ci-dessus. On a constaté en effet, dans le cas des verres qui ont subi un échange Na^+K^+ au-dessus de 510°C environ, une concentration en potassium anormalement élevée dans une couche de 5 μ environ avoisinant la surface. L'étude des concentrations en K très superficielles des verres ayant subi l'échange Na^+K^+ fera l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 19 décembre 1966.

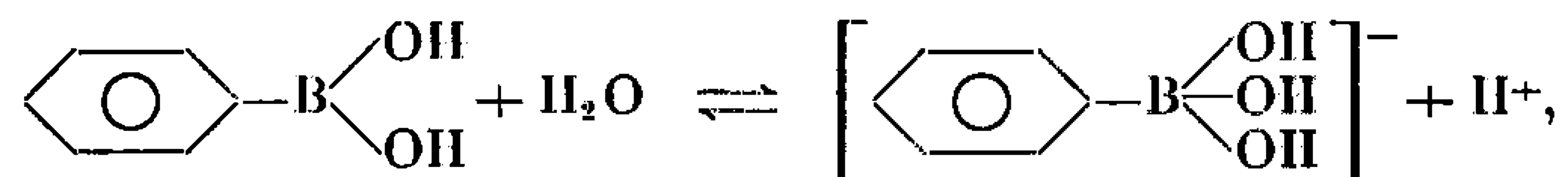
(1) J. Tochon, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 829.
(2) J. Tochon et C. Legrand, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4465.
(3) J. R. Johnson, R. A. Bristow et H. H. Blau, *J. Amer. Cer. Sty.*, 34, 1951, p. 165.

(*Laboratoire de Rayons X du C. N. R. S.,
1, place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine*
et *Centre de Recherches de la Compagnie de Saint-Gobain,
52, boulevard de la Villette, Paris, 19e.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la dissociation de quelques acides arylboriques en solvants mixtes eau-méthanol.* Note (*) de M. **Jean Juillard** et M[lle] **Noëlle Gueguen**, présentée par M. Paul Pascal.

Par une méthode potentiométrique, nous avons étudié la dissociation de quelques acides benzèneboriques dans les mélanges eau-méthanol, pour des teneurs en méthanol variant de 0 à 100 %. L'allure des courbes de variation du pK_a avec la concentration en méthanol est différente de celle des courbes représentatives des autres acides organiques.

Les acides boriques étudiés du type $R-B(OH)_2$ dérivent de l'acide borique par substitution d'un radical aryl au groupement OH. Leur dissociation ne semble pas s'effectuer selon le processus habituel de dissociation des acides non chargés : $AH \rightleftharpoons A^- + H^+$; ils sont susceptibles de fixer des anions et, de ce fait, de libérer des ions H^+, au sein des solvants présentant une autoprotolyse. Edwards (1) a montré que dans l'eau, se produit la réaction



réaction permettant la formation d'un ion borate tétraédrique.

D'une façon générale, dans un solvant ou un mélange de solvants hydroxyliques, on peut supposer que la réaction en jeu est



$$AH + SH \rightleftharpoons AHS^- + H^+,$$

réaction à laquelle correspond la constante d'équilibre

$$K = \frac{a_{AHS^-}\, a_{H^+}}{a_{AH}\, a_{SH}} = \frac{K_a}{a_{SH}}.$$

La nature du solvant entrant en réaction ne peut être déterminée ici sans ambiguité qu'aux extrémités de l'échelle de concentrations respectives en eau et en méthanol. Nous nous limiterons donc à l'étude du pK_a.

Les constantes de dissociation acide ont été déterminées par une méthode potentiométrique précédemment décrite (2). Ces constantes sont reliées à une échelle de concentration molale. Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau I. La précision des mesures est estimée, sauf indications contraires, à $\pm 0{,}02$ unité pK.

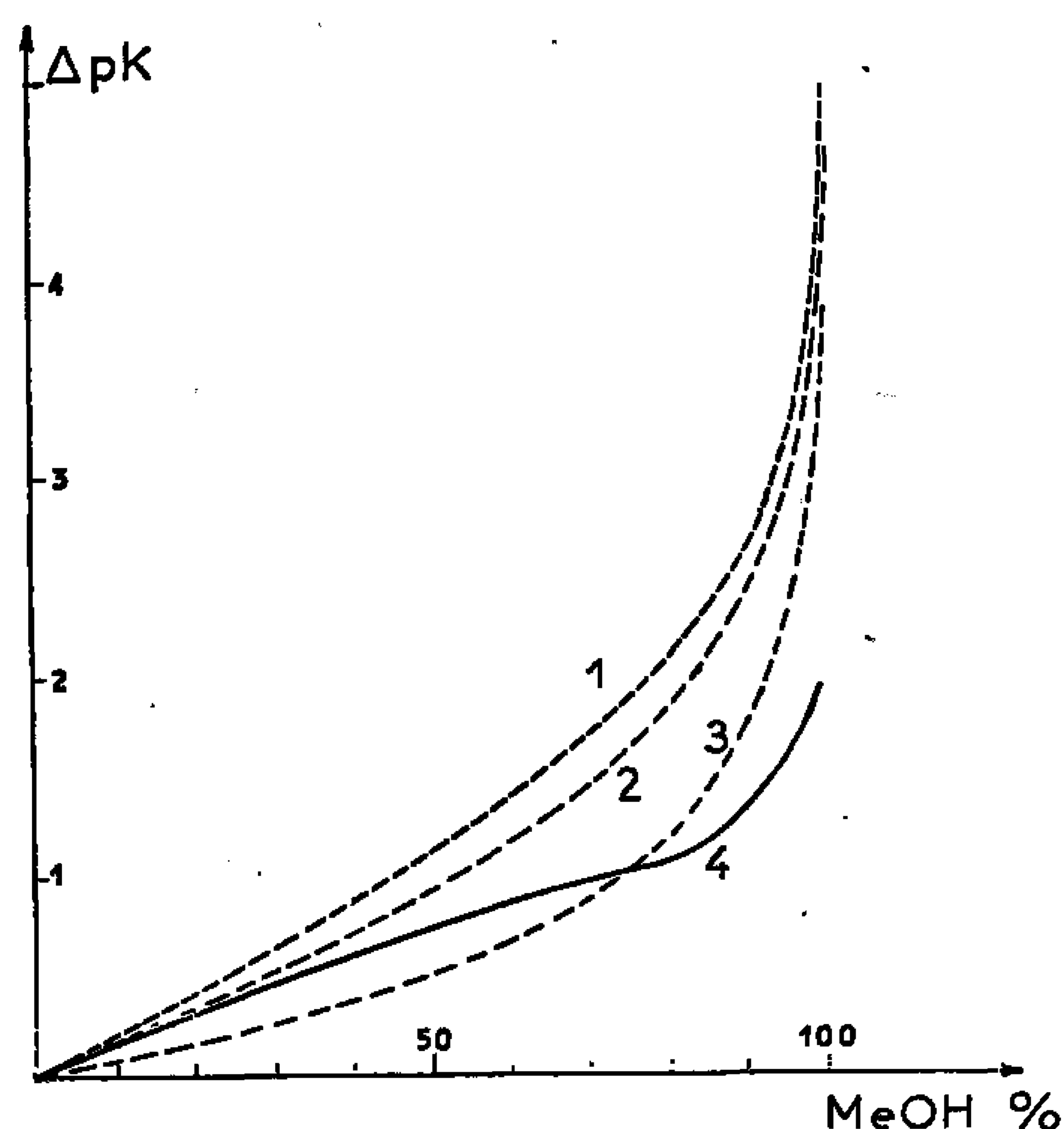
Les courbes représentant la variation du pK_a avec la teneur en méthanol sont analogues pour tous ces acides. Elles présentent un point d'inflexion vers 80 %. La comparaison de la variation du pK_a d'acides de fonction chimique différente avec la nature du mélange, effectuée sur la figure 1,

TABLEAU I.

pK_a *des acides benzèneboriques en solvants mixtes eau-méthanol*
(pourcentages en poids de méthanol).

	0.	20 %.	40 %.	60 %.	80 %.	100 %.
Acide benzèneborique	8,83	9,08	9,40	9,71	9,90	10,80
» paraméthylbenzèneborique	9,16	9,38	9,76	10,08	10,26	11,20
» parabromobenzèneborique	8,66	8,73	8,98	9,20	9,32	10,3
» métanitrobenzèneborique	7,23	7,44	7,68	7,91	7,99	8,64
» paracarboxybenzèneborique	8,62	8,98	9,36	9,69	10,04	–

souligne le comportement particulier des acides boriques. Il semblerait que la solvatation de l'acide se fasse jusqu'à 80 % de méthanol par les molécules d'eau, ensuite par les molécules de méthanol.



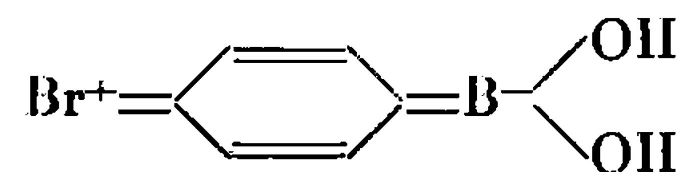
Variation du pK_a avec la teneur en méthanol.

(1) Acide benzènephosphonique ([5]);
(2) » acétique ([3]);
(3) Dinitro-2.6 phénol ([4]);
(4) Acide benzèneborique.

La dissociation de l'acide paracarboxybenzèneborique varie beaucoup plus rapidement avec la teneur en méthanol que celle des autres acides. Cela peut s'expliquer par la présence d'un substituant chargé COO^-, de nature essentiellement différente de celle des autres substituants dipoles non chargés.

Si l'on porte le pK des acides benzèneboriques en fonction des σ de Hammet, il apparaît dans l'eau un affaiblissement très net de la dissociation de l'acide parabromobenzèneborique par rapport aux autres acides; cet affaiblissement s'estompe lors de l'accroissement de la teneur en

méthanol. Ce phénomène peut être lié à la présence de structures mésomères du type :



structures produisant un accroissement de la résonance, donc une stabilisation de la molécule d'acide qui diminue sa dissociation. La répartition électronique est fortement modifiée lorsqu'on change de solvant. L'importance de telles structures doit décroître lors de l'addition de méthanol.

La constante de réaction ρ de Hammet croît régulièrement avec la teneur en méthanol de 2,20 à 2,70.

(*) Séance du 4 janvier 1967.

(1) J. P. LORAND et J. O. EDWARDS, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 769.
(2) N. GUEGUEN et J. JUILLARD, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 616.
(3) T. SHEDLOVSKY et R. L. KAY, *J. Phys. Chem.*, 60, 1956, p. 151.
(4) J. JUILLARD et O. MATHE, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 5.
(5) N. GUEGUEN, *Thèse 3e cycle*, Clermont-Ferrand, 1966.

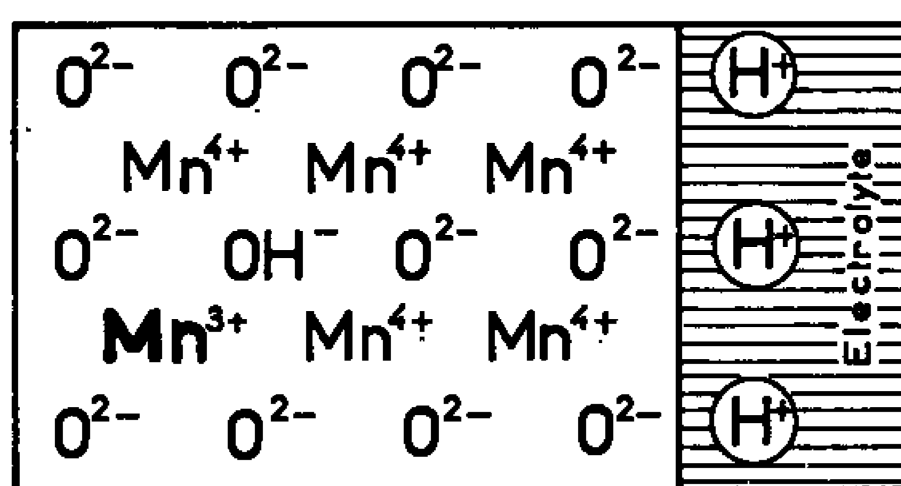
(*Chimie Générale, Université de Clermont-Ferrand, 17 ter, rue Paul-Collomp, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur la détermination de l'énergie libre de formation des bioxydes de manganèse variété* γ. Note (*) de M. **Jean-Paul Gabano**, présentée par M. Louis de Broglie.

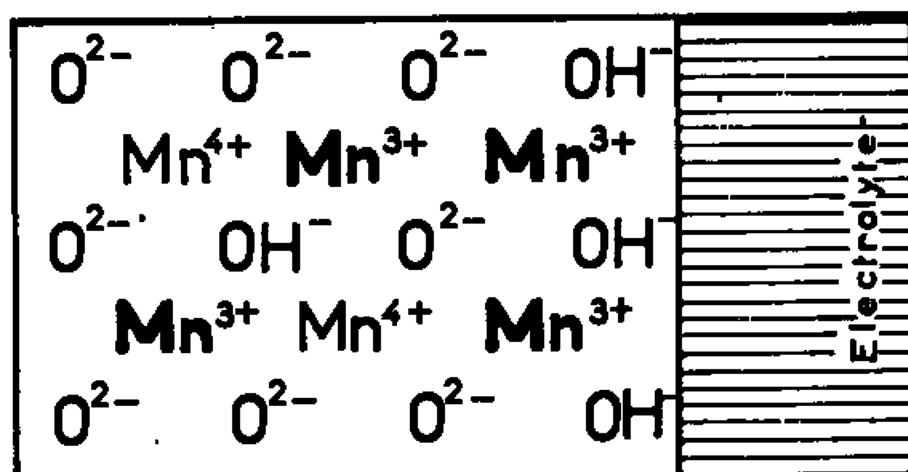
Une relation théorique a pu être établie pour décrire les variations d'énergie libre de formation des bioxydes de manganèse de type γ. Des mesures expérimentales obtenues par d'autres auteurs permettent de déterminer les paramètres caractéristiques de l'équation.

Il a déjà été montré lors de travaux précédents [(1) à (8)] que la réduction chimique et électrochimique du bioxyde de manganèse de type γ s'effectue par une réaction topochimique en phase homogène et que cette réduction peut évoluer, selon les cas envisagés, jusqu'à la formation de la groutite (α-MnOOH).

Par variations continues du degré d'oxydation (6) on peut, en effet, obtenir tous les produits de composition chimique intermédiaire entre



(*a*)



(*b*)

Fig. 1.

γ-MnO_2 et α-MnOOH. Ces composés possèdent tous la même structure orthorhombique, la réaction se traduisant par une dilatation de la maille élémentaire du réseau cristallin [(1), (2), (3), (6)]. Le processus moyen est généralement traduit par l'équation suivante :



$$MnO_{2(x-1)}(OH)_{2(2-x)} + 2\,dx H^+ + 2\,dx e \rightleftharpoons MnO_{2(x-dx-1)}(OH)_{2(2-x+dx)}$$

(on ne tient pas compte en première approximation, de l'eau liée initialement au bioxyde de manganèse γ).

C'est pourquoi on peut admettre qu'il existe pour chaque degré d'oxydation x (déterminé par le rapport O/Mn) un composé parfaitement défini, caractérisé par une énergie libre de formation [7] $\mu_0(x)$ telle que

$$\mu_0(x) = 2\mathcal{F}\int U_0(x)\, dx,$$

$U_0(x)$ désignant le potentiel standard d'oxydoréduction du processus; $\mathcal{F}$ le faraday.

Au moyen des représentations préconisées par Lukotsev [9] (*fig.* 1 *a* et 1 *b*) on peut expliciter la réduction du bioxyde de manganèse [1] en phase homogène et montrer que celle-ci s'effectue par le remplacement des ions Mn^{4+} du cristal par des ions Mn^{3+}, les ions O^{2-} étant simultanément remplacés par des ions OH^-. Par conséquent, la valeur du potentiel obtenu pour une telle électrode en équilibre avec un électrolyte tamponné est une fonction du rapport des activités des ions Mn^{3+} et Mn^{4+} dans la phase solide. Récemment Kozawa [8] a exprimé le potentiel standard U_0 pour une telle électrode sous une forme équivalente à la loi de Nernst :

$$U_0 = U'_0 - \frac{RT}{\mathcal{F}} \operatorname{Log} \frac{[Mn^{3+}]_{\text{solide}}}{[Mn^{4+}]_{\text{solide}}}.$$

En faisant apparaître le degré d'oxydation x dans l'expression précédente et sans tenir compte en première approximation des coefficients d'activités des ions Mn^{3+} et Mn^{4+} dans la phase solide, on obtient

$$U_0(x) = U'_0 - \frac{RT}{\mathcal{F}} \operatorname{Log}\left(\frac{2-x}{x-\frac{3}{2}}\right)$$

on en déduit que

$$\mu_0(x) = 2\mathcal{F}\int U'_0\, dx - 2RT\int \operatorname{Log}\left(\frac{2-x}{x-\frac{3}{2}}\right) dx.$$

L'intégration de la fonction en logarithme s'effectue par parties, et l'on obtient

$$\int \operatorname{Log}\left(\frac{2-x}{x-\frac{3}{2}}\right) dx = x \operatorname{Log}\left(\frac{2-x}{x-\frac{3}{2}}\right) + \frac{3}{2}\operatorname{Log}\left(x-\frac{3}{2}\right) - 2\operatorname{Log}(2-x).$$

Par suite, $\mu_0(x)$ peut se mettre sous la forme

$$\mu_0(x) = 2\mathcal{F} U'_0 x + 2(2-x) RT \operatorname{Log}(2-x) + 2\left(x-\frac{3}{2}\right) RT \operatorname{Log}\left(x-\frac{3}{2}\right) + C,$$

C étant la constante d'intégration.

Il est possible de retrouver la même relation en considérant le composé $MnO_{2(x-1)}(OH)_{2(2-x)}$ comme une solution solide idéale des deux constituants

$2[x-(3/2)]$ MnO_2 et $2(2-x)$ MnOOH. L'application de la règle d'Euler nous donne cette fois

$$\mu_0(x) = 2\left(x-\frac{3}{2}\right)\mu_{0\,MnO_2} + 2(2-x)\,\mu_{0\,MnOOH},$$

$\mu_{0\,MnO_2}$ et $\mu_{0\,MnOOH}$ désignant respectivement les énergie libres de formation des deux constituants à l'état pur.

En supposant que le mélange des deux phases s'effectue à volume constant, ce qui n'est vrai qu'en toute première approximation, on aboutit

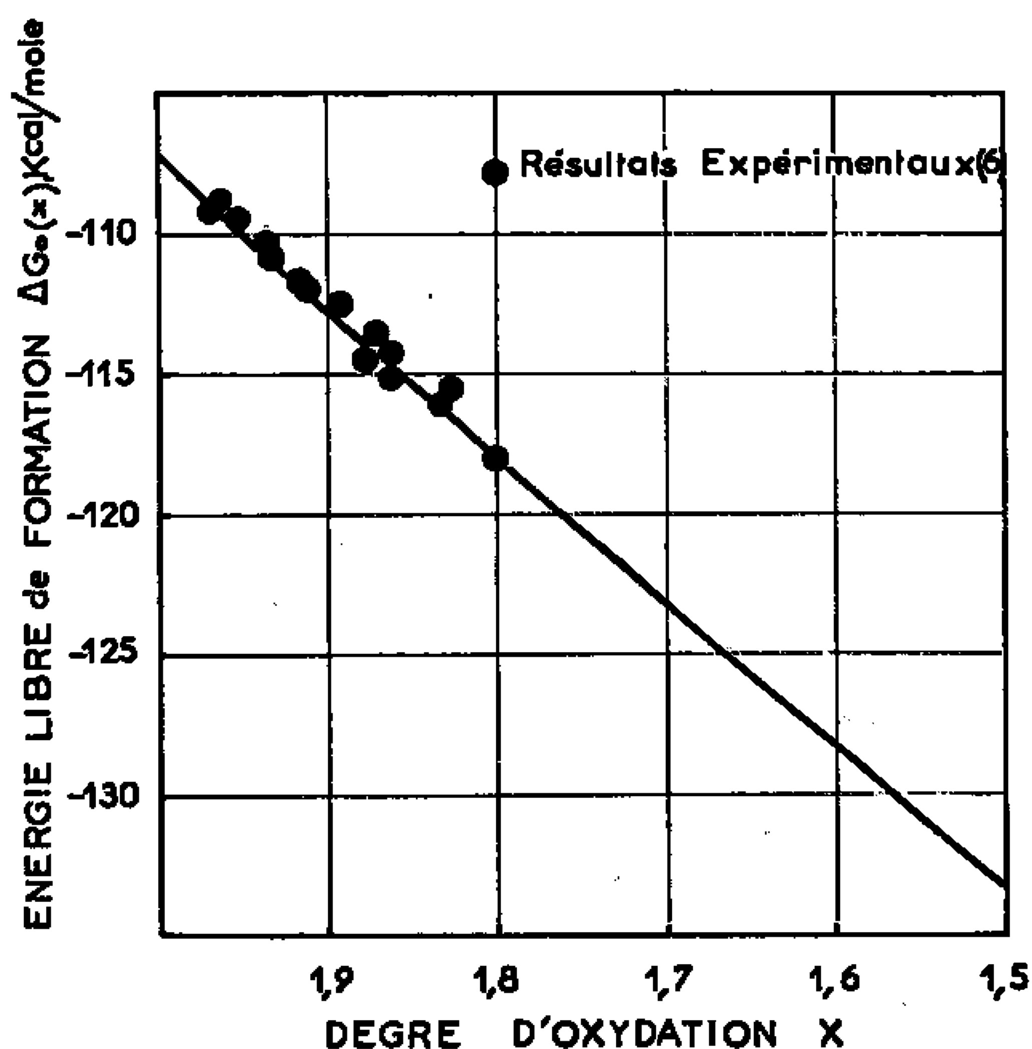


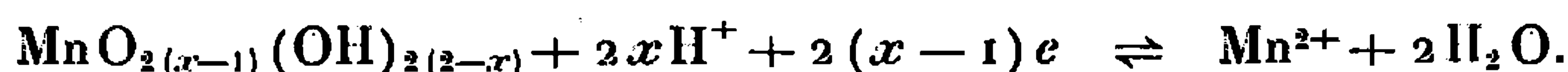
Fig. 2.

pour $\mu_0(x)$ à une expression identique à celle donnée précédemment et l'on montre que

$$U'_0 = \frac{\mu_{0\,MnO_2} - \mu_{0\,MnOOH}}{\mathcal{F}} \qquad \text{et} \qquad C = RT\,\mathrm{Log}\,2 - 4\mu_{0\,MnOOH} - 3\mu_{0\,MnO_2},$$

Cette définition de $\mu_0(x)$ est plus générale que la forme quadratique donnée par Bode et Schmier [3].

Pour déterminer les paramètres U'_0 et C de la relation précédente il suffit de connaître deux valeurs particulières de $\mu_0(x)$. Pour ce faire, nous avons utilisé un récent travail de K. J. Vetter [6]. Celui-ci a étudié le problème du potentiel d'une électrode de bioxyde de manganèse dans des conditions correspondant au processus suivant :



$$MnO_{2(x-1)}(OH)_{2(2-x)} + 2xH^+ + 2(x-1)e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O.$$

Il a précisé en particulier les relations qui existent entre le degré d'oxydation x, le pH et l'activité des ions manganeux de l'électrolyte et mesuré les valeurs de $\mu_0(x)$ pour $1{,}95 < x < 1{,}80$. En prenant

$$\mu_0(1{,}95) = -110 \text{ kcal/mole} \qquad \text{et} \qquad \mu_0(1{,}80) = -118{,}030 \text{ kcal/mole},$$

on trouve que

$$U'_0 = 1,131 \text{ V}; \qquad C = -211,110 \text{ kcal/mole},$$

d'où

$$\mu_0(x) = 52,162\,x + 2\,741,6\,(2-x)\log(2-x) + 2\,741,6\left(x-\frac{3}{2}\right)\log\left(x-\frac{3}{2}\right) - 211,110,$$

$\mu_0(x)$ étant exprimé en kilocalories par mole.

Sur la figure 2 nous avons porté en abscisse le degré d'oxydation x et en ordonnée l'énergie libre de formation des bioxydes de manganèse γ calculée à partir de la relation établie. Sur cette courbe théorique et à titre de comparaison on a également reporté les valeurs expérimentales obtenues par K. J. Vetter ([6]) et N. Jaeger dans les conditions précisées précédemment.

La relation établie théoriquement nous permet de calculer les valeurs de $\mu_0(x)$ correspondant aux deux états extrêmes ($x = 2$ et $x = 3/2$). C'est ainsi que pour $x = 2$ soit $MnO_2\gamma$ on trouve la valeur de $\mu_0(x) = -107,2$ kcal/mole alors que pour β-MnO_2 Latimer ([8]) donne $\mu_0 = -111$ kcal/mole. Pour $x = 3/2$ soit α-MnOOH on trouve une valeur de $\mu_0 = -133,3$ kcal/mole. Celle-ci est très proche de celle donnée par Bode et Schmier ([3]) pour le γ-MnOOH ($\mu_0 = -134,6$ kcal/mole). Pour le degré d'oxydation maximal ($x = 2$) la différence d'énergie libre entre le γ et le β est de 4 kcal/mole; elle correspond en première approximation à la différence de stabilité de ces deux oxydes, comparé pour le même degré d'oxydation, le β-MnO_2 dont l'énergie libre de formation est la plus faible étant le composé le plus stable ([10]).

(*) Séance du 4 janvier 1967.

(1) J.-P. Brenet, *Proc. 8th Meeting C.I.T.C.E.*, Madrid, 1956.

(2) W. Feitknecht, H. R. Oswald et V. Feitknecht-Steimann, *Helv. Chem. Acta*, 43, 1961, p. 341.

(3) H. Bode, A. Schmier et D. Berndt, *Z. Elektrochem.*, 66, n° 7, 1962, p. 586-593.

(4) J.-F. Laurent et B. Morignat, 3e *Symposium International des Batteries*, Bournemouth, octobre 1962, Pergamon Press, Londres.

(5) Ph. Brouillet, A. Grund, F. Jolas et R. Mellet, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3390.

(6) K. J. Vetter et N. Jaeger, *Electrochim. Acta*, 11, 1966, p. 401-419.

(7) J.-P. Gabano, B. Morignat et J.-F. Laurent, *Congrès de l'Electrochemical Society, Section Batteries*, Philadelphie, 1966.

(8) A. Kozawa et R. A. Powers, *J. Electrochem. Soc.*, 9, n° 113, 1966, p. 870-878.

(9) Lukotsev, *C. R. de la 4e Conférence d'Électrochimie d'U. R. S. S.*, 1961.

(10) Latimer, *Oxidation Potential*, Prentice Hall, 1952.

(*Laboratoire de Recherches fondamentales S.A.F.T., Département « La Pile Leclanché », Poitiers, Vienne.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Potentiel de diffusion en régime variable.* Note (*) de M. **Jean Hladik**, présentée par M. Georges Champetier.

On établit l'équation du potentiel de diffusion en régime variable en partant des équations de transfert de masse et en tenant compte de l'équation de Poisson. On étudie le cas de la diffusion linéaire dans un électrolyte comportant deux espèces ioniques.

La résolution de l'équation du potentiel de diffusion en régime stationnaire a été reprise récemment en considérant un potentiel satisfaisant à l'équation de Poisson ([1]). La méthode généralement adoptée, qui consiste à utiliser l'équation de Laplace, est en effet inconsistante avec elle-même puisque le résultat final conduit à l'obtention d'une distribution spatiale de charges qui n'est pas admise comme hypothèse de départ.

On étudie ici le cas d'un potentiel de diffusion dépendant du temps, en tenant compte de l'équation de Poisson. Un régime variable pourra être mesuré expérimentalement lorsque, par exemple, les coefficients de diffusion sont faibles. C'est ainsi le cas des potentiels de membranes de verre ([2]). De manière plus générale il pourra en être de même lorsque les conditions aux limites dépendent du temps.

1. Équation du potentiel de diffusion. — On considère le cas d'un électrolyte contenant deux espèces ioniques dont les concentrations sont respectivement $A(x, y, z, t')$ et $B(x, y, z, t')$; leur charge est $\mp ze$ et leur coefficient de diffusion D_a et D_b. Les équations qui décrivent leur transfert de masse sont ([3]) :

$$\left[\frac{\partial}{\partial t'} - D_a \Delta + \alpha D_a \nabla . E\right] A(x, y, z, t') + \alpha D_a E \nabla A(x, y, z, t') = 0, \tag{1}$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial t'} - D_b \Delta - \alpha D_b \nabla . E\right] B(x, y, z, t') - \alpha D_b E \nabla B(x, y, z, t') = 0; \tag{2}$$

$E(x, y, z, t')$ est le champ électrique ; $\alpha = (ze/kT)$; k, constante de Boltzmann. Les équations (1) et (2) ont été simplifiées par la relation d'Einstein. L'équation de Poisson donne la relation

$$\beta \nabla . E(x, y, z, t') = A(x, y, z, t') - B(x, y, z, t'), \tag{3}$$

$\beta = (\varepsilon/4\pi ze)$; ε, constante diélectrique de la solution.

On peut obtenir la séparation des fonctions de concentration et de champ électrique en combinant diversement les équations précédentes. En additionnant (1) et (2) on fait apparaître des termes en (A-B), puis en tenant compte de (3) et en effectuant le changement de variable $t' = (2 D_a D_b / D_a + D_b)\, t$, on obtient

$$\left[\Delta - \frac{\partial}{\partial t}\right] B = \nabla\left(\frac{\alpha\beta}{2} E \nabla . E - \frac{\beta}{2} \Delta E + \frac{\beta D_b}{D_a + D_b} \frac{\partial E}{\partial t}\right). \tag{4}$$

On obtient une équation d'un même type pour la concentration A. On peut résoudre l'équation (4) en résolvant l'équation homogène pour des conditions aux limites données, soit B_0 cette solution; puis l'équation non homogène pour des valeurs limites nulles, soit $B_1(E)$ cette seconde solution. La solution de l'équation (4) est alors la somme de B_0 et B_1 [(4), (5)]. On obtient de même des solutions A_0 et A_1 ne dépendant que des conditions aux limites et initiales, ainsi que du champ E.

En faisant la différence des équations (1) et (2), en tenant compte de (3) et des solutions de (4), on obtient finalement pour équation du champ électrique

$$\nabla\left(\frac{2\beta D_b}{D_a+D_b}\frac{\partial E}{\partial t}-\beta\,\Delta E\right)=\left(\frac{2D_a-2D_b}{D_a+D_b}\right)\frac{\partial}{\partial t}[B_0+B_1(E)] - \alpha\,\nabla.E[A_0+A_1(E)+B_0+B_1(E)]. \tag{5}$$

Le potentiel de diffusion V est relié au champ électrique par $\nabla V = -E$. On avait déjà obtenu une équation approchée du potentiel de diffusion en régime variable [6] en partant de l'équation classique [7] :

$$dV=\left(-\frac{RT}{F}\right)\sum_i \frac{t_i}{z_i}\,d(\mathrm{Ln}\,a_i).$$

2. Diffusion linéaire. — Dans le cas d'une diffusion linéaire l'équation (4) se réduit à

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2}-\frac{\partial}{\partial t}\right]B(x,t)=-\Phi(E). \tag{6}$$

On suppose que les fonctions de concentration sont définies pour $L > x > 0$ et $\infty > t > 0$. En utilisant la méthode de la transformation de Laplace, par rapport à la variable t, on obtient la solution de l'équation (6) sous la forme indiquée précédemment

$$B(x,t)=B_0+B_1(E)=B_0(x,t)+\int_0^L F(x,y,t)\,B(y,+0)\,dy + \int_0^L F(x,y,t)\overset{t}{\star}\Phi[E(y,t)]\,dy. \tag{7}$$

Le symbole $\overset{t}{\star}$ désigne une intégrale de convolution par rapport à la variable t. On a posé

$$\lim_{t\to+0} B(x,t)=B(x,+0),$$

$$F(x,y,t)=\frac{1}{2L}\left[\Theta_3\left\{\frac{x-y}{2L},\frac{t}{L^2}\right\}-\Theta_3\left\{\frac{x+y}{2L},\frac{t}{L^2}\right\}\right].$$

Le symbole $\Theta_3(u,v)$ désigne la fonction Θ du troisième genre. On obtient une solution du même type pour $A(x,t)$.

On peut intégrer par parties le terme contenant la fonction $\Phi(E)$ dans les solutions de la forme (7). L'équation (5) devient alors une équation intégrodifférentielle de E et E^2. On pourra linéariser cette dernière équation

en effectuant diverses approximations selon les conditions particulières choisies ([4]). On peut également utiliser l'équation (6) en opérant par itérations successives. On obtient la valeur du champ E_0 pour les solutions A_0 et B_0 en utilisant l'équation (3); on a par la méthode de la transformation de Laplace :

$$(8)\quad E_0(x, t) = \frac{1}{\beta}[A(+0, t) - B(+0, t)] \star \frac{1}{L}\left[\Theta_3\left(\frac{x}{2L}, \frac{t}{L^2}\right) - \Theta_3\left(0, \frac{t}{L^2}\right)\right] + \frac{1}{\beta}[A(L-0, t) - B(L-0, t)] \star \left[\frac{1}{L}\Theta_3\left(\frac{L-x}{2L}, \frac{t}{L^2}\right) - \frac{1}{L}\Theta_3\left(\frac{1}{2}, \frac{t}{L^2}\right)\right] + K_0,$$

avec

$$\lim_{x \to +0} A(x, t) = A(+0, t); \quad \lim_{x \to L-0} A(x, t) = A(L-0, t),$$

K_0 dépend des conditions initiales et aux limites choisies. En reportant $E_0(x, t)$, donné par la relation (8), dans l'équation (7) on obtient une nouvelle valeur $B(x, t)$ qui donne une meilleure approximation de $E(x, t)$.

(*) Séance du 4 janvier 1967.

([1]) L. Bass, *Trans. Faraday Soc.*, 60, 1964, p. 1914.
([2]) J. Hladik, Mlle M. Saunier et Mme G. Morand, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 357.
([3]) B. Levich, *Acta Physicochimica*, 17, 1942, p. 257.
([4]) H. S. Carslaw et J. C. Jæger, *Conduction of heat in solids*, Oxford University Press, 1965.
([5]) G. Doetsch, *Handbuch der Laplace-Transformation*, Birkhäuser Verlag Basel, 1955.
([6]) J. Hladik, *Thèse Doctorat ès sciences*, Paris, 1966.
([7]) E. Darmois et G. Darmois, *Electrochimie théorique*, Masson, 1960.

(*Laboratoire de Physique-Enseignement, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Impédance faradique d'une réaction électrochimique avec adsorption des deux espèces réagissantes. Étude en coordonnées complexes.* Note (*) de Mme ANNE-MARIE BATICLE, MM. FRANCIS PERDU et PIERRE VENNEREAU, présentée par M. Georges Champetier.

On étudie la représentation en coordonnées complexes de l'impédance faradique d'une réaction électrochimique dans le cas de l'adsorption d'une ou de deux espèces réagissantes. On propose une méthode graphique de détermination des paramètres cinétiques.

Lorsque le transfert de charges à l'interface électrode solution n'a lieu qu'entre les espèces actives adsorbées dans la double couche, et que l'électrode est soumise à une tension sinusoïdale $\eta = V \sin \omega t$ telle que $\eta \ll RT/nF$, Senda et Delahay [1] ont calculé l'impédance faradique Z_f d'une réaction électrochimique, que nous écrivons [2] :

$$Z_f = R_r - \frac{j}{\omega C_r} = R_t + \sum_{ik} Z_{ai} = R_t + \sum_{ik} \left[\frac{R_{ai}}{1 + R_{ai}^2 C_{ai}^2} - j \frac{\omega R_{ai}^2 C_{ai}}{1 + R_{ai}^2 C_{ai}^2 \omega^2} \right],$$

R_t est la résistance due au transfert des charges, et $j = \sqrt{-1}$;
$Z_{ai,k}$ sont les impédances d'adsorption dues aux espèces i et k;
$\sum$ est la sommation étendue aux espèces i et k.

La résistance de transfert se calcule aisément, car $(Z_f)_{\omega \to \infty} \to R_t$.

Pour étudier l'adsorption, il est utile de se servir d'une représentation de Z_f dans le plan complexe. Cette représentation a déjà été étudiée en électrochimie [(3), (4), (5)] dans certains cas particuliers.

Lorsqu'une seule des espèces i est adsorbée, il vient

$$(R_r - R_t - R_{ai})^2 + \left(\frac{1}{\omega C_r}\right)^2 = \frac{R_{ai}^2}{4}.$$

Dans le plan complexe :

$$\vec{Z}_f = \vec{R}_t + \vec{Z}_a.$$

L'extrémité du vecteur $\vec{Z}_a$ (impédance due à l'adsorption) décrit un cercle centré sur l'axe réel en un point O d'abscisse $R_t + R_{ai}/2$ et de diamètre

$$\left(\vec{Z}_a\right)_{\omega \to 0} - \left(\vec{Z}_a\right)_{\omega \to \infty} = R_{ai}.$$

Le vecteur $\vec{Z}_a$ est défini par son module et son déphasage :

$$|Z_a| = \sqrt{(R_r - R_t)^2 + \left(\frac{1}{\omega C_r}\right)^2} = \frac{R_{ai}}{\sqrt{1 + R_{ai}^2 C_{ai}^2 \omega^2}},$$

$$\operatorname{tg} \theta_a = \frac{1}{\omega C_r (R_r - R_t)} = R_{ai} C_{ai} \omega \qquad \left(0 < \theta_a < \frac{\pi}{2}\right).$$

Le rayon vecteur $\vec{\rho}$ joignant O aux points du cercle a un module constant, $|\rho| = R_{ai}/2$; et un déphasage égal à $2\theta_a$.

L'ordonnée maximale du cercle correspondant à $\omega = \omega_M$ s'obtient pour $\operatorname{tg}\theta_a = 1 = R_{ai}C_{ai}\omega_M$.

Il est possible de déterminer graphiquement

$$R_{ai} = 2|\rho| = |Z_a|_{\omega\to 0} - |Z_a|_{\omega\to\infty},$$

C_{ai} se calcule à partir du déphasage :

$$C_{ai} = \frac{1}{\operatorname{tg}\theta_a R_{ai}\omega} = \frac{1}{R_{ai}\omega_M} = \frac{1}{2|\rho|\omega_M}.$$

Lorsque deux espèces actives i et k sont adsorbées dans la double couche, l'extrémité du vecteur $\vec{Z}_{ai}$ correspondant à chaque adsorption décrit un cercle. Le vecteur impédance d'absorption $\vec{Z}_a = \vec{Z}_{ai} + \vec{Z}_{ak}$ est défini par son module et son déphasage :

$$|Z_a| = \sqrt{\sum(|Z_{ai}|^2) + 2|Z_{ai}|.|Z_{ak}|\cos|\theta_{ai} - \theta_{ak}|},$$

$$\operatorname{tg}\theta_a = \frac{\sum(|Z_{ai}|\sin\theta_{ai})}{\sum(|Z_{ai}|\cos\theta_{ai})}.$$

Lorsque $\omega \to \infty$: $\operatorname{tg}\theta_{ai}$ et $\operatorname{tg}\theta_{ak}$ tendent vers l'infini; θ_a, θ_{ai} et θ_{ak} tendent vers $\pi/2$; $|Z_a| \to 0$ comme $|Z_{ai}|$ et $|Z_{ak}|$.

Pour $\omega = \infty$, les deux cercles sont tangents et la tangente à la courbe lieu de l'extrémité de $\vec{Z}_a$ est verticale ($\theta_a = \pi/2$).

Lorsque $\omega \to 0$: $\operatorname{tg}\theta_{ai}$ et $\operatorname{tg}\theta_{ak}$ tendent vers zéro; θ_{ai} et θ_{ak} tendent vers zéro; $|Z_a| \to \sum |Z_{ai}|_{\omega\to 0} \to \sum R_{ai}$.

L'extrapolation de la même courbe donne, pour $\omega \to 0$, $|Z_a| = R_{ai} + R_{ak}$ sur l'axe réel. Pour une même valeur de ω, les déphasages θ_{ai} et θ_{ak} sont fonctions des produits $R_{ai}C_{ai}$ et $R_{ak}C_{ak}$.

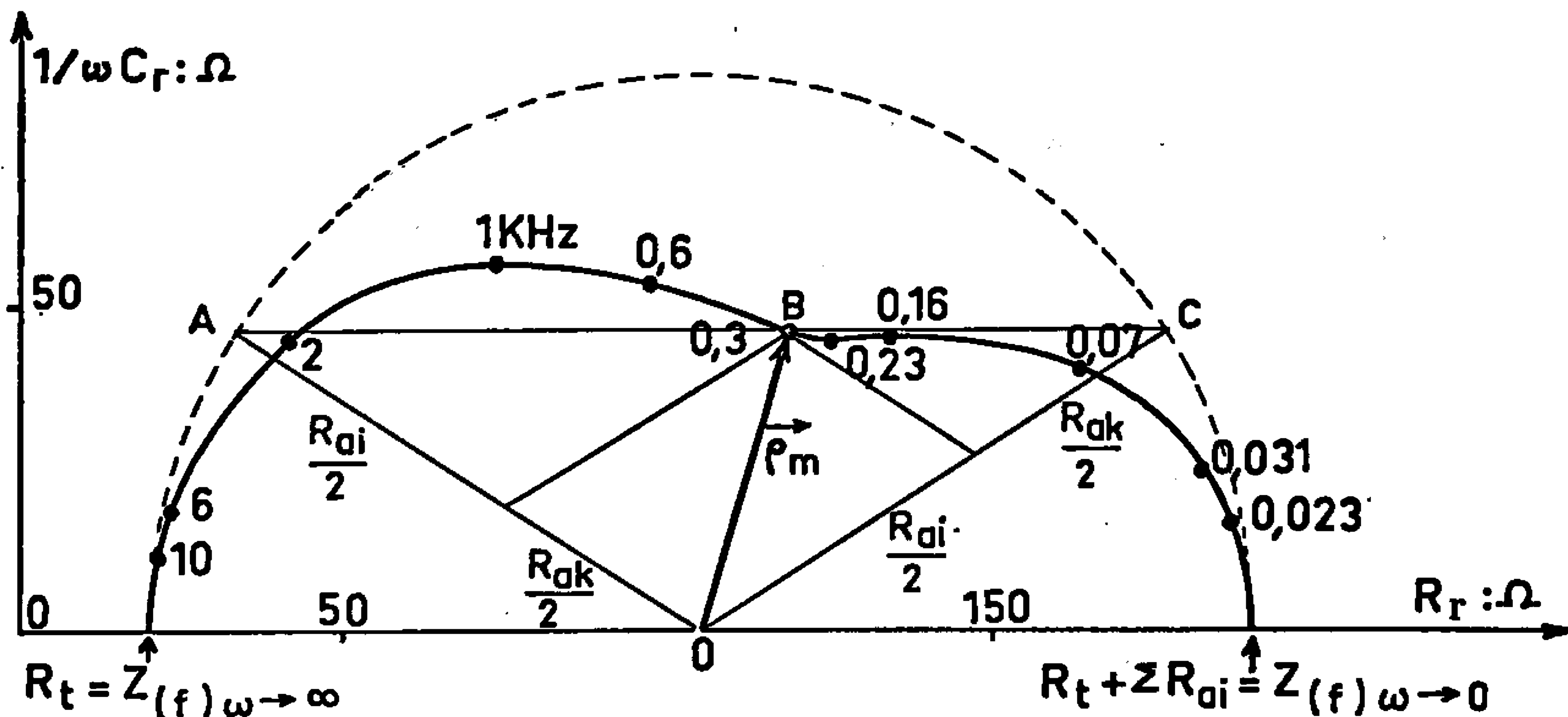
En particulier, si $R_{ai}C_{ai} = R_{ak}C_{ak}$, $\theta_a = \theta_{ai} = \theta_{ak}$ et $|Z_a| = |Z_{ai}| + |Z_{ak}|$ le lieu de l'extrémité de $\vec{Z}_a$ définie par ses coordonnées :

$$\frac{\sum R_{ai}}{1 + \operatorname{tg}^2\theta_a} \quad \text{et} \quad \operatorname{tg}\theta_a \frac{\sum R_{ai}}{1 + \operatorname{tg}^2\theta_a}$$

est un cercle de diamètre $R_{ai} + R_{ak}$.

Si $1/R_{ai}C_{ai}$ est très petit à la fois vis-à-vis de $1/R_{ak}C_{ak}$ et des valeurs de ω utilisables expérimentalement, θ_{ai} est voisin de $\pi/2$. Dans le domaine des hautes fréquences $|Z_a| \simeq |Z_{ak}|$ et $\theta_a \simeq \theta_{ak}$: l'adsorption de l'espèce k masque celle de l'espèce i. La courbe expérimentale décrit une portion de cercle.

De même si $1/R_{ak}C_{ak}$ est très grand à la fois vis-à-vis de $1/R_{ai}C_{ai}$ et des valeurs expérimentales de ω, θ_{ak} est très petit, et, dans le domaine des basses fréquences $|Z_a| \simeq |Z_{ai}|$ et $\theta_a \simeq \theta_{ai}$. L'adsorption de l'espèce *i* masque celle de l'espèce *k* et la courbe expérimentale a également une forme circulaire.



Construction graphique
permettant le calcul des paramètres cinétiques d'adsorption.

Dans le cas général, il est intéressant d'étudier le comportement du rayon vecteur $\vec{\rho}$ ayant pour origine le point O de l'axe réel d'abscisse $R_t + \sum R_{ai}/2$ et dont l'extrémité décrit la courbe expérimentale. Son module est :

$$|\rho| = \sqrt{\left(R_r - R_t - \frac{\sum R_{ai}}{2}\right)^2 + \left(\frac{1}{\omega C_r}\right)^2} = \sqrt{\frac{\sum\left(R_{ai}^2\right)}{4} - R_{ai}R_{ak}\sin^2(\theta_{ai} - \theta_{ak})}$$

et son déphasage φ est tel que

$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{1}{\omega C_r\left(R_r - R_t - \frac{1}{2}\sum R_{ai}\right)} = \frac{\sum R_{ai}\sin 2\theta_{ai}}{\sum R_{ai}\cos 2\theta_{ai}} \qquad \text{avec} \quad 0 < \varphi < \pi,$$

$2|\rho|$ est toujours compris entre $|R_{ai} - R_{ak}|$ et $(R_{ai} + R_{ak})$.

ρ passe par un maximum $\rho_m = 1/2\,(R_{ai} + R_{ak})$ pour $\omega \to 0$ et $\omega \to \infty$, et par un minimum pour $\sin(\theta_{ai} - \theta_{ak})$ maximal, c'est-à-dire pour $\omega = \omega_m = 1/\sqrt{R_{ai}C_{ai}R_{ak}C_{ak}}$, fréquence pour laquelle les angles θ_{ai} et θ_{ak} sont complémentaires. Il est possible, à l'aide de cette propriété de déterminer graphiquement les valeurs des paramètres cinétiques R_{ai}, C_{ai}, R_{ak} et C_{ak} (*figure*).

Connaissant $R_{ai} + R_{ak} = (Z_f)_{\omega \to 0} - (Z_f)_{\omega \to \infty} = K$ on peut déterminer le minimum $|\rho_m|$ de $|\rho|$ correspondant à $\omega = \omega_m$.

La droite, d'ordonnée $1/\omega C_r$ égale à celle de l'extrémité B de $\vec{\rho}_m$, coupe un cercle de centre O et de diamètre $R_{ai} + R_{ak}$ en deux points A et C. L'extrémité B de $\vec{\rho}_m$ partage le segment AC dans le rapport R_{ai}/R_{ak} déterminable ainsi graphiquement. Associé à la connaissance de $(R_{ai} + R_{ak})$ il est possible de calculer :

$$R_{ai} = K\frac{AB}{AC} \quad \text{et} \quad R_{ak} = K\frac{BC}{AC}.$$

Pour $\omega = \omega_m$, les angles θ_{ai} et θ_{ak} étant complémentaires,

$$\operatorname{tg} 2\theta_{ai} = -\operatorname{tg} 2\theta_{ak} = (\operatorname{tg}\varphi)_{\omega=\omega_m}\frac{R_{ai} - R_{ak}}{R_{ai} + R_{ak}},$$

$(\operatorname{tg}\varphi)_{\omega=\omega_m}$ étant déterminable graphiquement on peut déduire $\operatorname{tg} 2\theta_{ai}$ et $\operatorname{tg} 2\theta_{ak}$. On en tire

$$C_{ai} = \frac{1}{\operatorname{tg}\theta_{ai} R_{ai}\omega_m} \quad \text{et} \quad C_{ak} = \frac{1}{\operatorname{tg}\theta_{ak} R_{ak}\omega_m},$$

on vérifie que $R_{ai} C_{ai} R_{ak} C_{ak} \omega_m^2 = 1$.

La présence de la diffusion modifie la position de B sur la courbe et ne permet pas d'atteindre expérimentalement $(R_{ai} + R_{ak})$.

Dans bien des cas, cependant, la diffusion est suffisamment négligeable pour qu'une extrapolation soit possible pour déterminer $(R_{ai} + R_{ak})$. La méthode donne alors des valeurs approchées des paramètres cinétiques.

(*) Séance du 4 janvier 1967.

(1) M. Senda et P. Delahay, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 1580.
(2) A.-M. Baticle et F. Perdu, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5258.
(3) J. H. Sluyters, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 79, 1960, p. 1092 et articles suivants.
(4) D. Schumann, *Thèse*, Paris, 1964.
(5) R. de Levie, *Electrochimica Acta*, 9, 1964, p. 1231.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,*
1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude par microscopie électronique de joints de grains de faible désorientation.* Note (*) de MM. **Jacques Lévy** et **Claude Goux**, présentée par M. Georges Chaudron.

Une méthode précise de préparation de bicristaux d'aluminium de faible désorientation a été mise au point. L'examen des joints qu'ils contiennent par microscopie électronique a montré qu'ils avaient une structure ordonnée et périodique, conforme aux modèles théoriques correspondants.

L'étude des joints de flexion symétrique de forte désorientation dans des bicristaux d'aluminium a montré qu'il était possible d'en atteindre certains éléments de structure par microscopie électronique ([1]). C'est pourquoi nous avons essayé d'examiner des joints de faible désorientation. Nos

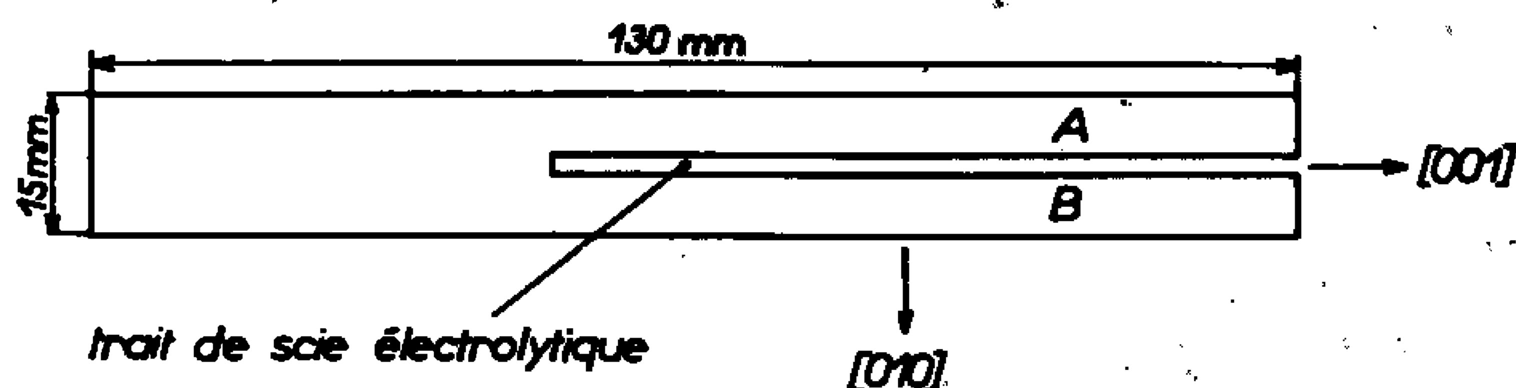


Fig. 1. — Préparation d'un bicristal d'aluminium de faible désorientation à partir d'une plaquette monocristalline orientée.

observations ont porté sur deux types particuliers : le joint de flexion symétrique désorienté autour de [001] de 1° environ et celui de torsion désorienté autour de [010] de la même quantité.

Des bicristaux contenant ces joints ont été fabriqués à partir d'aluminium de titre conventionnel 99,99 % de la manière suivante. Une plaquette monocristalline rectangulaire, d'épaisseur 4 mm, orientée comme l'indique la figure 1, est découpée à la scie électrolytique, en son milieu, approximativement suivant le plan (010). Les deux germes identiques ainsi obtenus sont désorientés mécaniquement sous contrôle optique. On atteint la désorientation cherchée par approximations successives et un contrôle aux rayons X par la méthode de Laue en retour permet de faire le point à chaque étape de la déformation.

Le joint de flexion est obtenu en tournant chacun des germes A et B de 30′ d'arc autour de [001], le joint de torsion en faisant la même opération autour de [010]. L'ensemble constitue un germe bicristallin qui est soudé à une plaquette soumise ensuite à la fusion, puis à la solidification lente sous vide ([2]).

Grâce à la méthode de focalisation de rayons X à grande distance de Guinier et Tennevin [3] on peut, en frappant successivement l'un et l'autre cristal au voisinage immédiat du joint, mesurer, *a posteriori*, les caractéristiques des joints obtenus :

— l'angle γ entre les axes $[001]_A$ et $[001]_B$ pour le joint de flexion ($[010]_A$ et $[010]_B$ pour le joint de torsion);

— l'angle θ de désorientation entre les plans $(010)_A$ et $(010)_B$ pour les joints de flexion [$(100)_A$ et $(100]_B$ pour le joint de torsion).



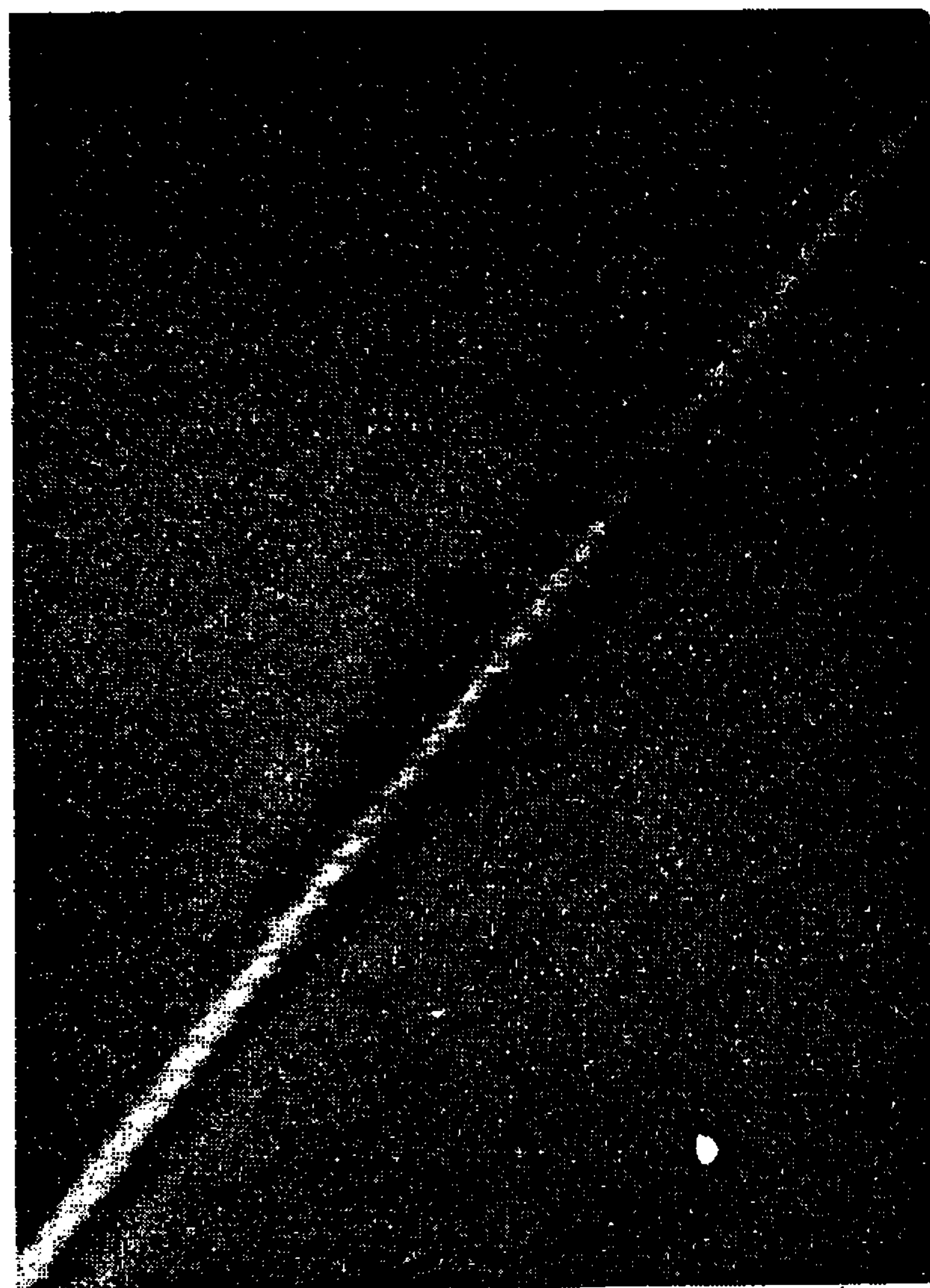


Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 2. — Joint de flexion symétrique désorienté autour de [001] de 1° : plan de la lame (010).

Fig. 3. — Joint de flexion symétrique désorienté autour de [001] de 1° : plan de la lame (001).

Les résultats de ce contrôle, dont la précision est de l'ordre de 3′ d'arc, sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Type de joint.	θ.	γ.
Joint de flexion	59′	2′
» torsion	91′	0′

Les joints dont nous disposons ne sont donc pas très éloignés des conditions idéales admises pour le développement d'un modèle théorique : seule la position du plan de joint ne peut être contrôlée avec cette précision, mais nous avons pu vérifier qu'elle ne s'écartait de la position de symétrie que d'un angle de 5 à 10° au plus.

Pour la suite des opérations, il est important de pouvoir rendre visible le joint de grains. D'abord, à la sortie du four, le joint de flexion (mais non le joint de torsion) apparaît par suite de la ride ([4]) qui est formée au cours de la solidification à la surface supérieure de l'échantillon. Après polissage électrolytique et attaque légère à l'eau régale fluorhydrique, le joint apparaît très nettement par la zone non attaquée qui l'entoure. En effet, on constate que, même pour cette désorientation, la densité de figures de corrosion est beaucoup plus faible au voisinage du joint que dans

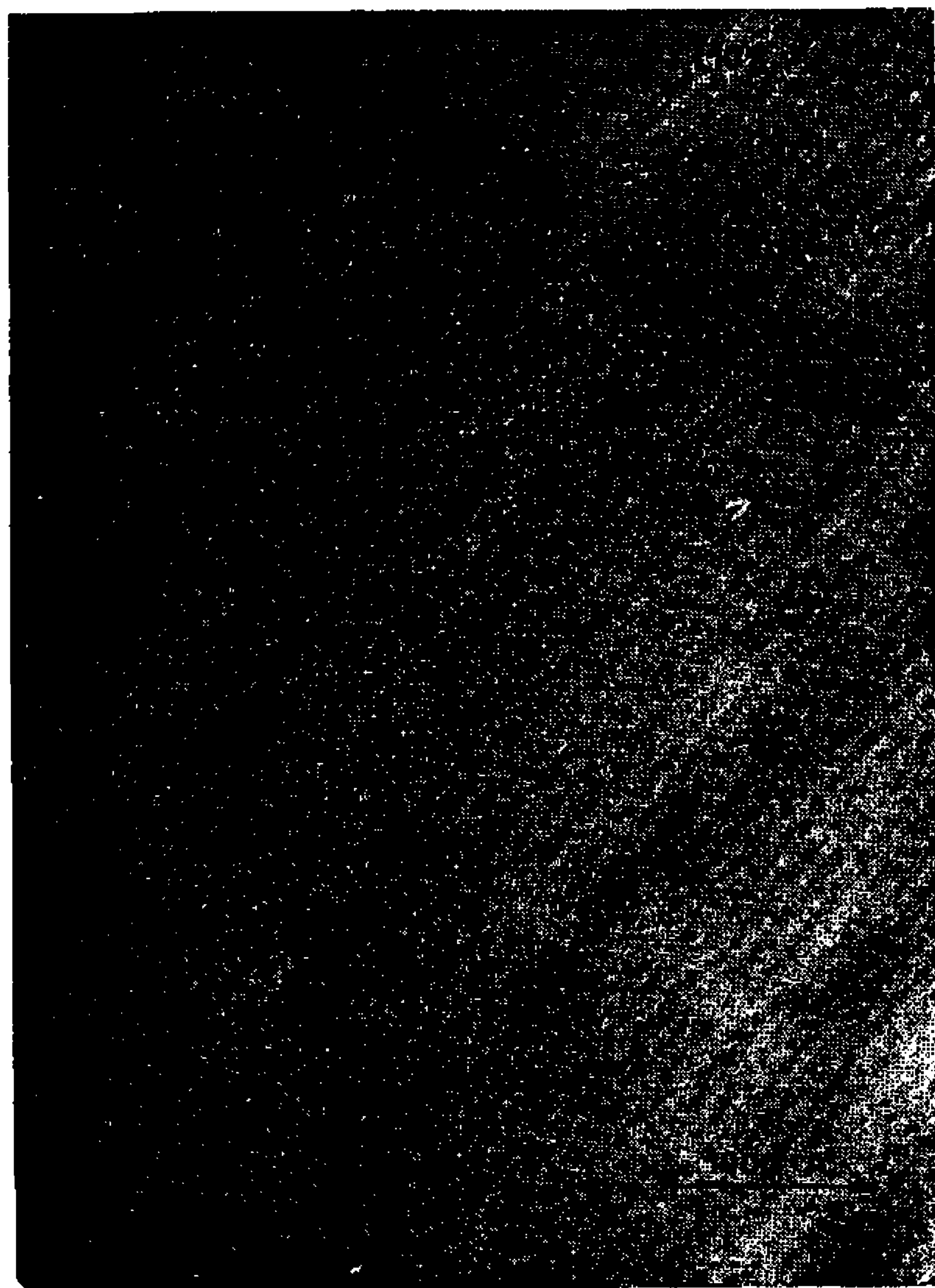


Fig. 4. — Joint de torsion désorienté autour de (010) de 1° 30' : plan de la lame (010).

le reste de l'échantillon. Enfin, il est parfaitement rectiligne et ces deux derniers caractères permettent de le distinguer sans ambiguïté des sous-structures de solidification qui, naturellement, sont présentes dans l'échantillon.

Une lame mince bicristalline est, ensuite, préparée par la technique de découpage à la scie électrolytique à partir de l'état massif et polissage au bain acétoperchlorique de Jacquet ([1]). On peut donc amener, sous le faisceau électronique, une lame mince transparente dont le plan est voisin de (010) et fait, avec le plan de joint, un angle inférieur à 5°.

La figure 2 montre la structure du joint de flexion. La lame est placée en position de Bragg exacte sur la tache correspondant au plan réticulaire (002) commun aux deux réseaux. On peut observer un système de franges parallèles à [002] et distantes de 210 Å. Il s'agit bien de l'image

de la structure du joint et non point d'un phénomène de moiré. En effet, il apparaît inchangé, quant à la direction et l'interfrange, lorsqu'on place la lame dans une autre position de Bragg. Par ailleurs, nous avons découpé une lame perpendiculaire à l'axe de flexion [001] (*fig.* 3) : on voit nettement les points d'émergence des défauts qui constituent la structure du joint et qui correspondent aux franges de la figure 2. Sur le plan théorique, le modèle de Burgers (5), établi pour le système cubique simple, représente ce joint par une paroi de dislocations-coin de direction [001], de vecteur de Burgers $\vec{b} = a\,[010]$ et séparées par une distance $D = a/\theta$ où a est le côté du cube. Un modèle analogue mieux adapté au système cubique à faces centrées de l'aluminium, a été présenté récemment [(6), (7)] et prévoit une structure périodique dont la période est précisément D. Le calcul de D donne ici la valeur de 225 Å et correspond bien à l'interfrange observé.

Le joint de torsion apparaît sur la figure 4. La lame est encore en position de Bragg exacte sur [002]. On peut observer sur le cliché original trois systèmes de franges. L'un, difficilement visible, est constitué de franges parallèles à [002] : nous avons pu vérifier qu'il s'agit d'un phénomène de moiré. Les deux autres systèmes de franges sont les images de la structure du joint. Les franges sont parallèles respectivement à $[\bar{1}01]$ et [101] et l'interfrange est égal, dans les deux cas, à 90 Å environ.

Or l'adaptation du modèle de Van der Merwe (8) au système cubique à faces centrées prévoit, dans ce cas, un réseau croisé de dislocations-vis parallèles à $[\bar{1}01]$ et à [101] et dont la période est cette fois :

$$\frac{a}{\sqrt{2}}\,\frac{1}{\theta}.$$

Pour l'aluminium et pour le joint étudié, la période calculée est de 106 Å. On peut donc penser que nous observons bien le réseau de dislocations-vis prévu par la théorie.

Des difficultés subsistent pour l'interprétation quantitative des effets de contraste obtenus. Cependant les observations présentées ont permis de vérifier, par l'expérience, la validité de certains aspects des modèles théoriques des joints de grains.

(*) Séance du 19 décembre 1966.

(1) J. Levy et C. Goux, *Comptes rendus*. 263, série C, 1966, p. 697.
(2) C. Goux, *Mémoires Rev. Mét.*, 58, 1961, p. 661.
(3) Guinier et Tennevin, *Physica*, 15, nos 1-2, 1949, p. 167.
(4) C. Goux, *Mémoires Rev. Mét.*, 58, 1961, p. 769.
(5) J. M. Burgers, *Proc. Kon. Ned. Acad. Wet.*, 42, 1939, p. 293 et 378.
(6) C. Goux, *Acta Met.*, 11, 1963, p. 111.
(7) M. Biscondi, B. Baroux et C. Goux, *Comptes rendus* (à paraître)
(8) J. H. Van der Merwe, *Proc. Phys. Soc.*, A, 63, 1950, p. 516.

(*École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne,
158 bis, Cours Fauriel, Saint-Étienne, Loire.*)

MÉTALLURGIE PHYSIQUE. — *Détermination des coefficients de diffusion intrinsèques par mesure de l'effet Kirkendall dans le système cuivre-nickel.* Note (*) de MM. **Jean Levasseur** et **Jean Philibert**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les valeurs des coefficients de diffusion intrinsèques ont été déterminées en mesurant la vitesse de déplacement de repères inertes placés dans le gradient de concentration. Les valeurs obtenues, une fois corrigées de l'écart à l'idéalité de la solution et du terme prévu par la théorie de Manning ,ont été comparées à celles des coefficients de diffusion de traceurs ^{63}Ni et ^{64}Cu mesurées par Monma dans des alliages de cuivre et de nickel. L'accord entre ces différentes déterminations est bon et confirme la validité des équations de Darken à la précision des mesures près.

Un couple de diffusion A/B où les coefficients intrinsèques des deux métaux D_A et D_B sont différents est le siège d'un effet Kirdendall. Les équations de Darken : $v = (D_A - D_B)$ grad N_A et $\tilde{D} = N_A D_B + (1 - N_A) D_A$ permettent de calculer D_A et D_B, connaissant la vitesse de déplacement

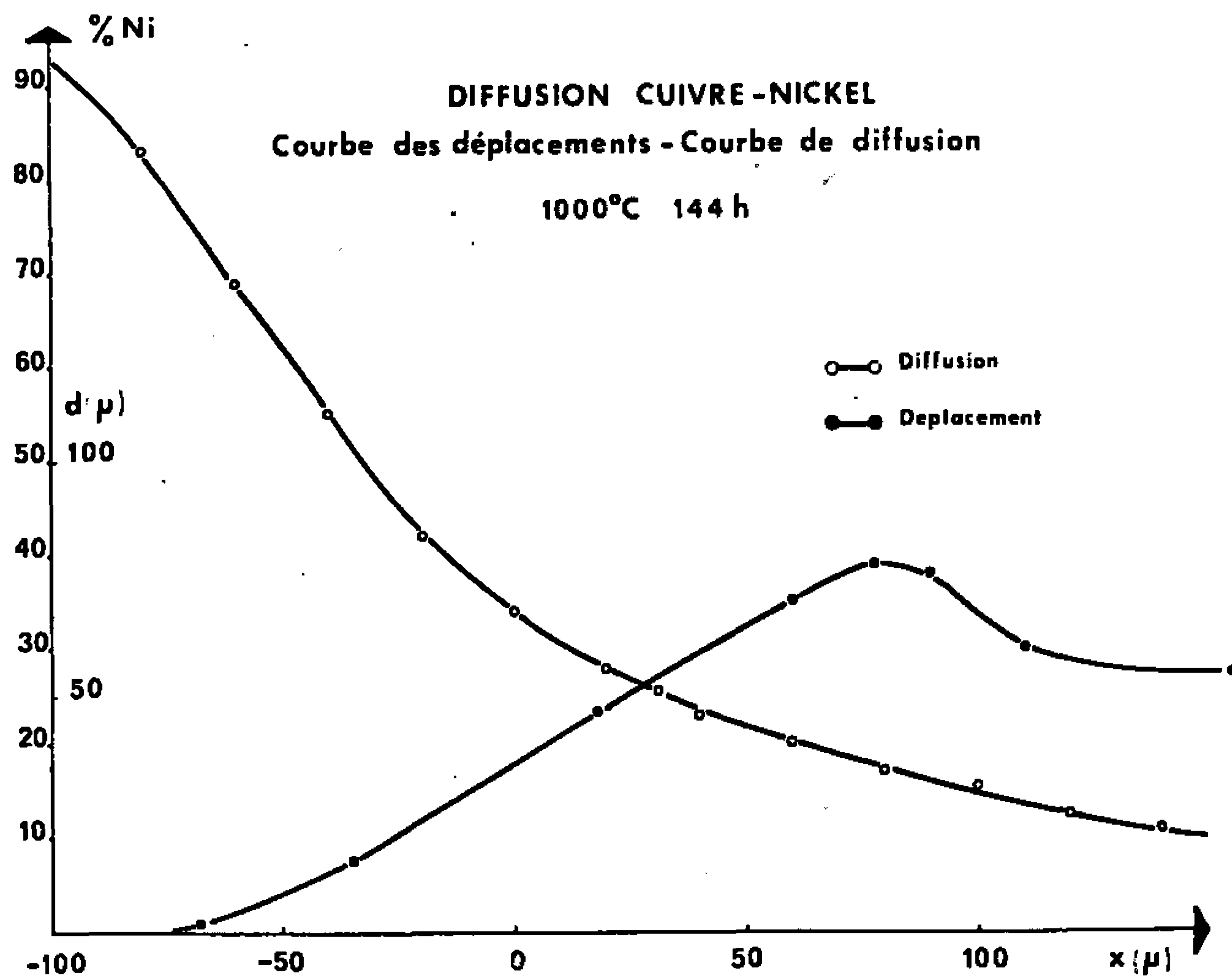


Fig. 1.

des plans du réseau v et le coefficient de diffusion chimique $\tilde{D}$, pour une valeur de la fraction atomique N_A donnée. Pour comparer ces coefficients aux coefficients de diffusion de traceurs radioactifs D_A^* et D_B^*, il faut tenir compte de la perturbation apportée au mouvement aléatoire des atomes par le flux de lacunes qui s'établit du métal lent vers le métal rapide [correction de Manning ([1])] et de l'écart à l'idéalité de la solution solide formée au cours de la diffusion.

Méthode expérimentale. — Des repères assez petits (par exemple des fils de réfractaire de quelques microns de diamètre) placés dans un

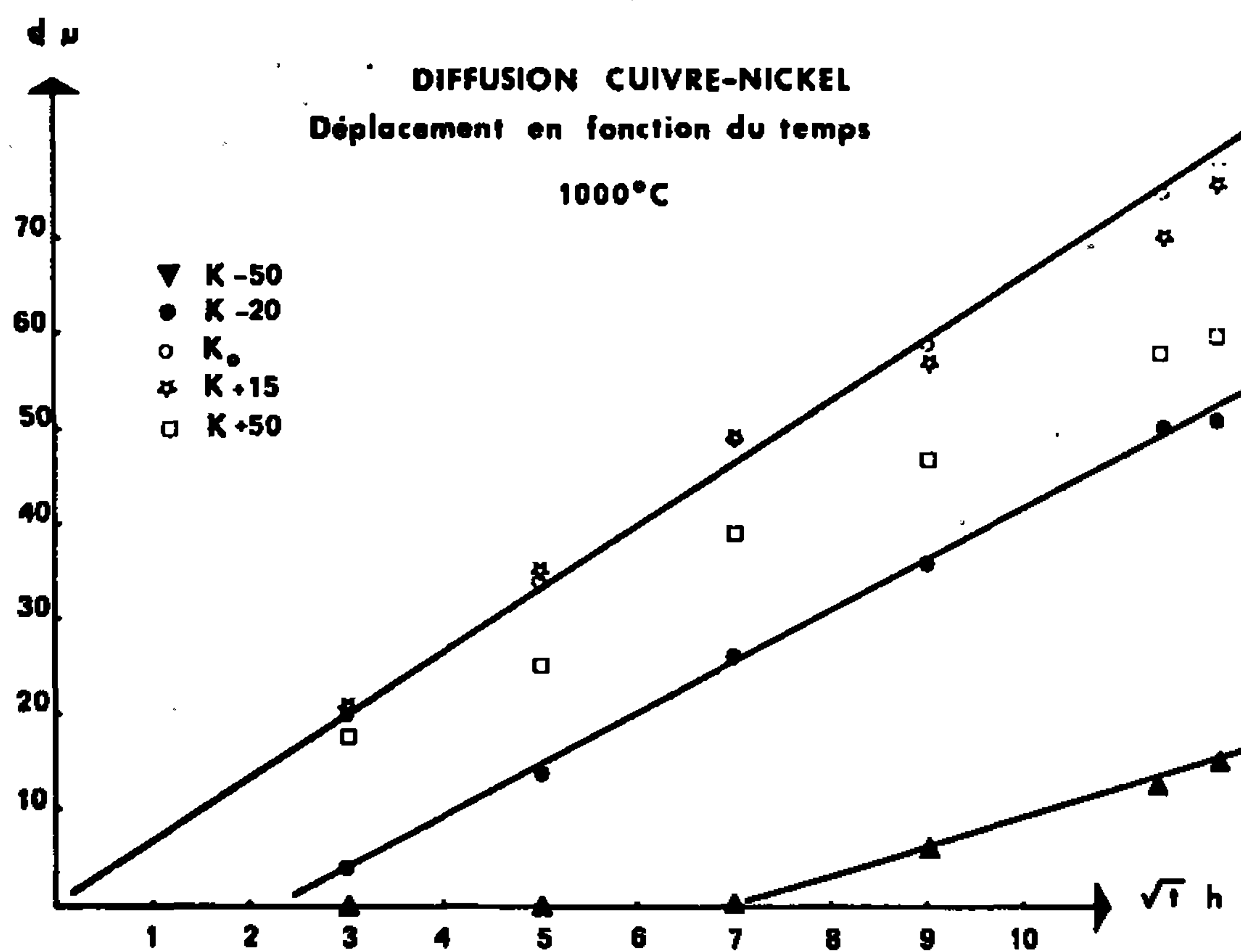


Fig. 2.

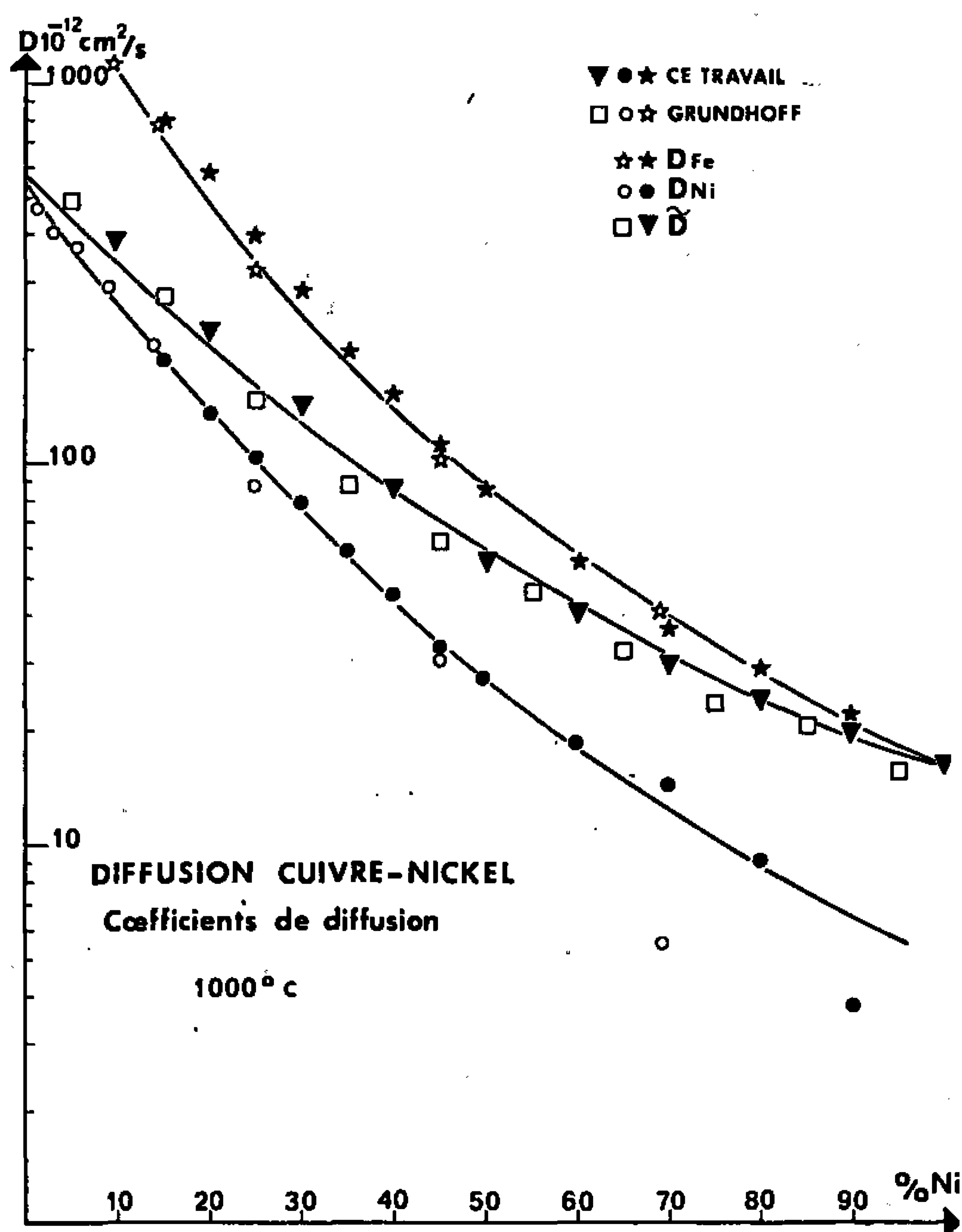


Fig. 3.

couple de diffusion se déplacent à la même vitesse que le réseau qui les environne. Si l'on effectue un recuit de diffusion sur un échantillon « mille-feuilles » formé de plaques minces de A empilées sur des plaques minces de B où toutes les soudures plaque/plaque sont repérées, on retrouve les fils répartis dans tout le gradient de concentration. On peut donc établir

la loi des déplacements en fonction du temps en effectuant des recuits de durées différentes et en déduire les vitesses par dérivation à un instant donné.

Les fils placés initialement dans les métaux purs restent immobiles jusqu'à ce que la zone de diffusion les atteigne. Ces « temps d'induction » sont parfois très importants et font qu'on ne mesure que des déplacements très faibles sur les bords de la zone de diffusion, même si les vitesses sont encore assez grandes. On évite cet inconvénient en ne repérant que le plan

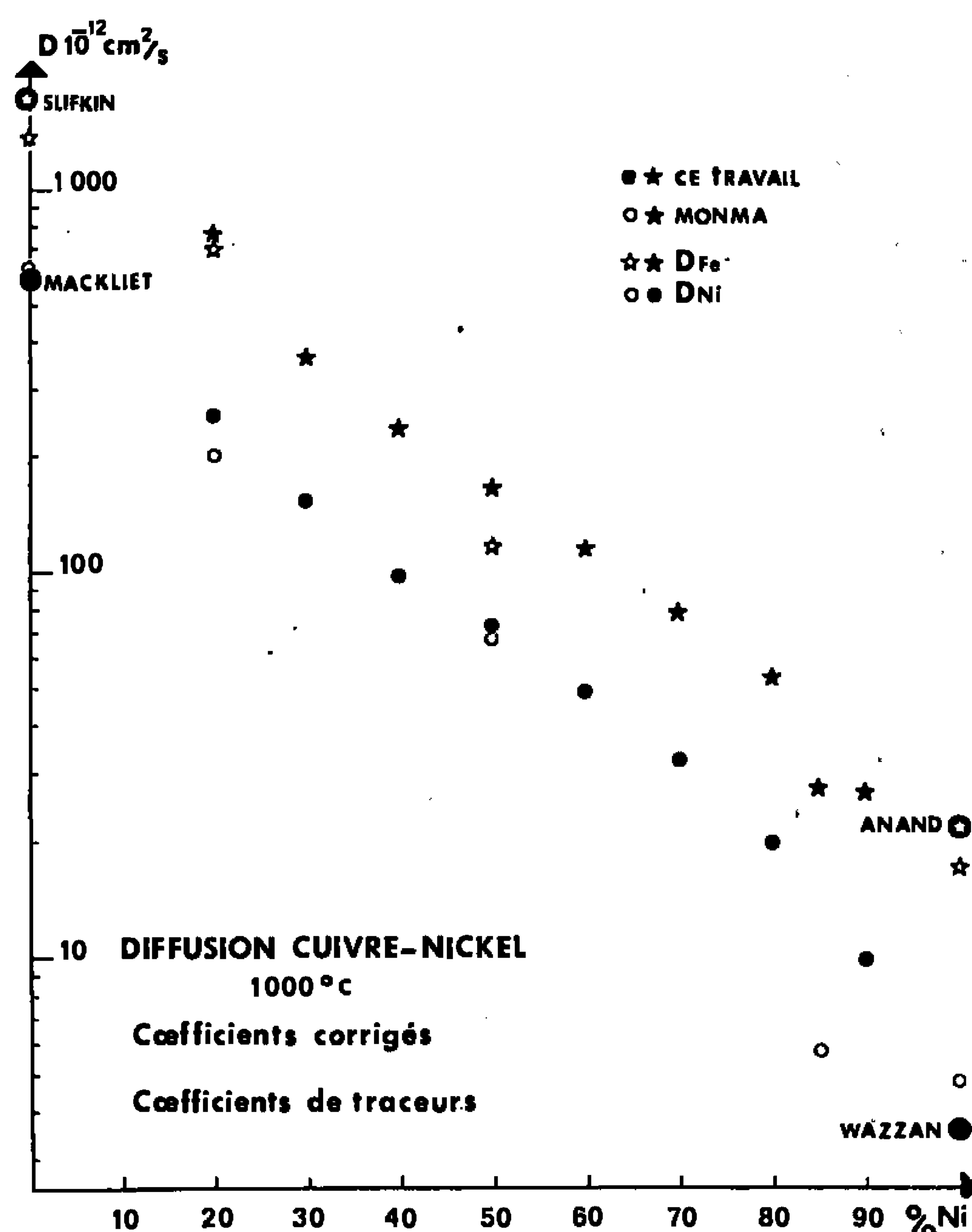


Fig. 4.

de séparation A/B qui se trouve immédiatement dans le domaine d'interpénétration. Dans ce cas, on fait varier la concentration des plans repérés en préparant des couples à partir d'alliages de diverses concentrations (méthode dite des couples « incrémentaux »).

Résultats. — Le système cuivre-nickel a déjà été étudié par Grundhoff et Heumann (²) par la méthode des « mille-feuilles » et sous pression uniaxiale. Les expériences ont été reprises ici sans pression. La mesure des déplacements a été faite en utilisant comme référence une soudure fixe placée dans le nickel en dehors de la zone de diffusion. La figure 1 représente la courbe des déplacements et la courbe de diffusion après un recuit de 144 h à 1000°C. L'échelle de l'axe des abscisses donne la position des plans avant diffusion. Ainsi K_0, plan de séparation des deux métaux avant diffusion,

correspond au plan de Matano et donne la position initiale du plan de Kirkendall qui se déplace à vitesse maximale. Du côté du cuivre, métal le plus rapide dans ce système, on constate une dilatation résiduelle qui fausse la mesure des vitesses au-delà du plan de Kirkendall, là où Grundhoff ([2]) a cependant pu faire des mesures puisque la pression appliquée inhibe la formation des pores.

La figure 2 donne la loi des déplacements en fonction du temps établie expérimentalement. On peut alors mesurer les vitesses en fonction de la concentration après un temps de recuit de 144 h. Les valeurs expérimentales manquent du côté du cuivre à cause de la porosité des échantillons et sont extrapolées du côté riche en nickel où les temps d'induction sont si grands qu'il est difficile de faire des mesures précises des déplacements en dépit de vitesses encore importantes. De là on peut déduire les coefficients de diffusion qui sont reportés sur la figure 3 en même temps que ceux de Grundhoff ([2]). Enfin les flux des deux composants ont été calculés. A la concentration du plan de Kirkendall, le flux du cuivre passe par un maximum aigu alors que le flux du nickel est partout faible et son maximum mal défini.

La vitesse de diffusion de traceurs ^{63}Ni et ^{64}Cu dans des alliages de cuivre et de nickel a été déterminée par Monma et coll. ([3]). Ses valeurs peuvent être comparées aux mesures des coefficients intrinsèques corrigées de l'écart à l'idéalité de la solution et du terme dû au « vent de lacunes » [Manning ([1])]. Les constantes thermodynamiques de la solution solide cuivre-nickel sont bien connues ([4]). La figure 4 compare les valeurs ainsi corrigées des coefficients intrinsèques et les résultats de Monma et coll. ([3]). Les résultats relatifs à la diffusion dans les métaux purs obtenus par différents auteurs y sont également reportés [([5]) à ([8])]. L'accord entre toutes ces données est bon et confirme, à la précision des mesures près, la validité des équations de Darken.

(*) Séance du 19 décembre 1966.

([1]) J. R. Manning, *Phys. Rev.*, 116, n° 1, 1959, p. 67-79; 124, n° 2, 1961, p. 470-482.

([2]) K. J. Grundhoff et T. Heumann, Communication personnelle (1964).

([3]) K. Monma, H. Suto et H. Oikawa, *J. Jap. Inst. Metals*, 28, 1964, p. 192.

([4]) R. Hultgren, R. L. Orr, P. D. Anderson et K. K. Kelley, *Selected values of thermodynamics properties of metals and alloys*, New-York, 1963.

([5]) M. S. Anand, S. P. Murarka et R. P. Agarwala, *J. Appl. Phys.*, 36, n° 2, 1965, p. 3860.

([6]) R. A. Wazzan et J. E. Dorn, *J. Appl. Phys.*, 36, n° 1, 1965, p. 222-228.

([7]) A. Kupper, H. Letaw, L. Slifkin, E. Sonder et C. T. Tomizuka, *Phys. Rev.*, 96, n° 5, 1954, p. 1224-1225.

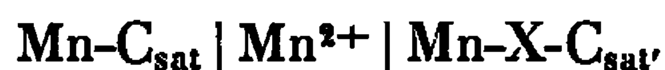
([8]) C. A. Mackliet, *Phys. Rev.*, 109, n° 6, 1958, p. 1964-1970.

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie française, 185, rue du Président-Roosevelt, Saint-Germain-en-Laye, Yvelines.*)

THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Mesure de la solubilité du carbone et détermination électrochimique de l'activité du manganèse dans les systèmes* Mn-Co-C *et* Mn-Ni-C *saturés en carbone à* 1320°C. Note (*) de

MM. **Claude Petot** et **Pierre Desré**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs déterminent la solubilité du carbone dans les alliages Mn-Co-C_{sat} et Mn-Ni-C_{sat} à 1320°C, et mesurent l'activité du manganèse, en réalisant les piles de concentration



$$\text{Mn-C}_{sat} \mid \text{Mn}^{2+} \mid \text{Mn-X-C}_{sat},$$

X étant le cobalt ou le nickel.

Par intégration de la relation de Gibbs-Duhem, ils obtiennent les activités du cobalt et du nickel ,référées respectivement au cobalt et nickel saturés en carbone.

Pour déterminer la solubilité du carbone dans les alliages Mn-Co et Mn-Ni à 1320°C, nous avons mélangé les métaux [1] en proportions variables, dans des creusets en graphite de pureté nucléaire. Nous avons constaté une vitesse de dissolution du carbone plus grande dans les alliages majori-

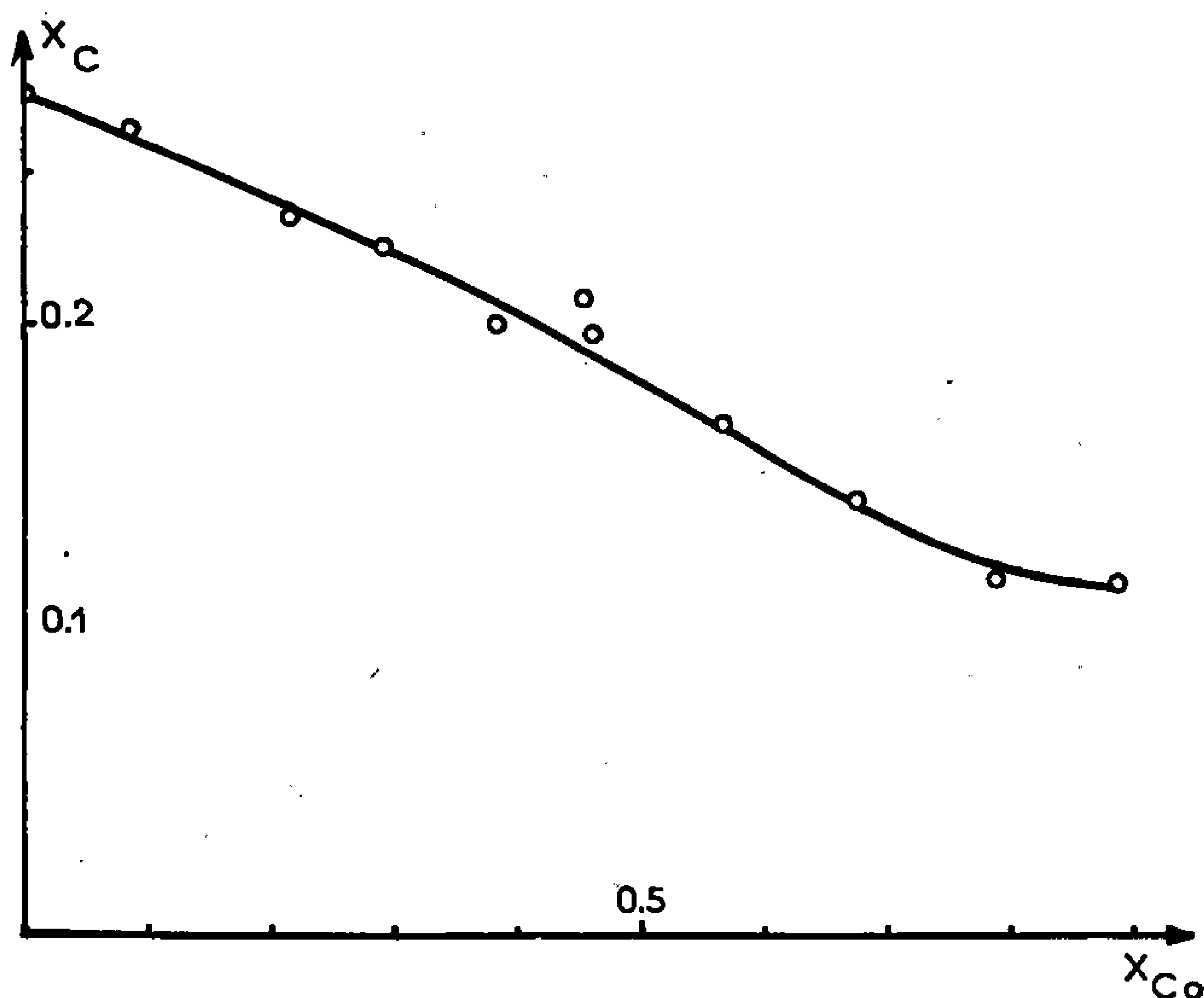


Fig. 1. — Solubilité du carbone dans l'alliage ternaire Mn-Co-C à 1320°C.

taires en manganèse, mais après 11 h de maintien à 1320°C, l'équilibre est atteint, même pour les alliages très riches en cobalt ou nickel. Les échantillons pèsent 2 g chacun. Après fusion, ils sont décapés superficiellement pour éliminer le graphite ayant pu adhérer. Le carbone total est dosé par la méthode de combustion; les résultats sont reportés sur les figures 1 et 2.

Remarquons que la courbe de solubilité du carbone dans le manganèse en présence de nickel (*fig.* 2), présente un minimum du même type que celui observé dans le cas du système Fe-Ni-C_{sat}.

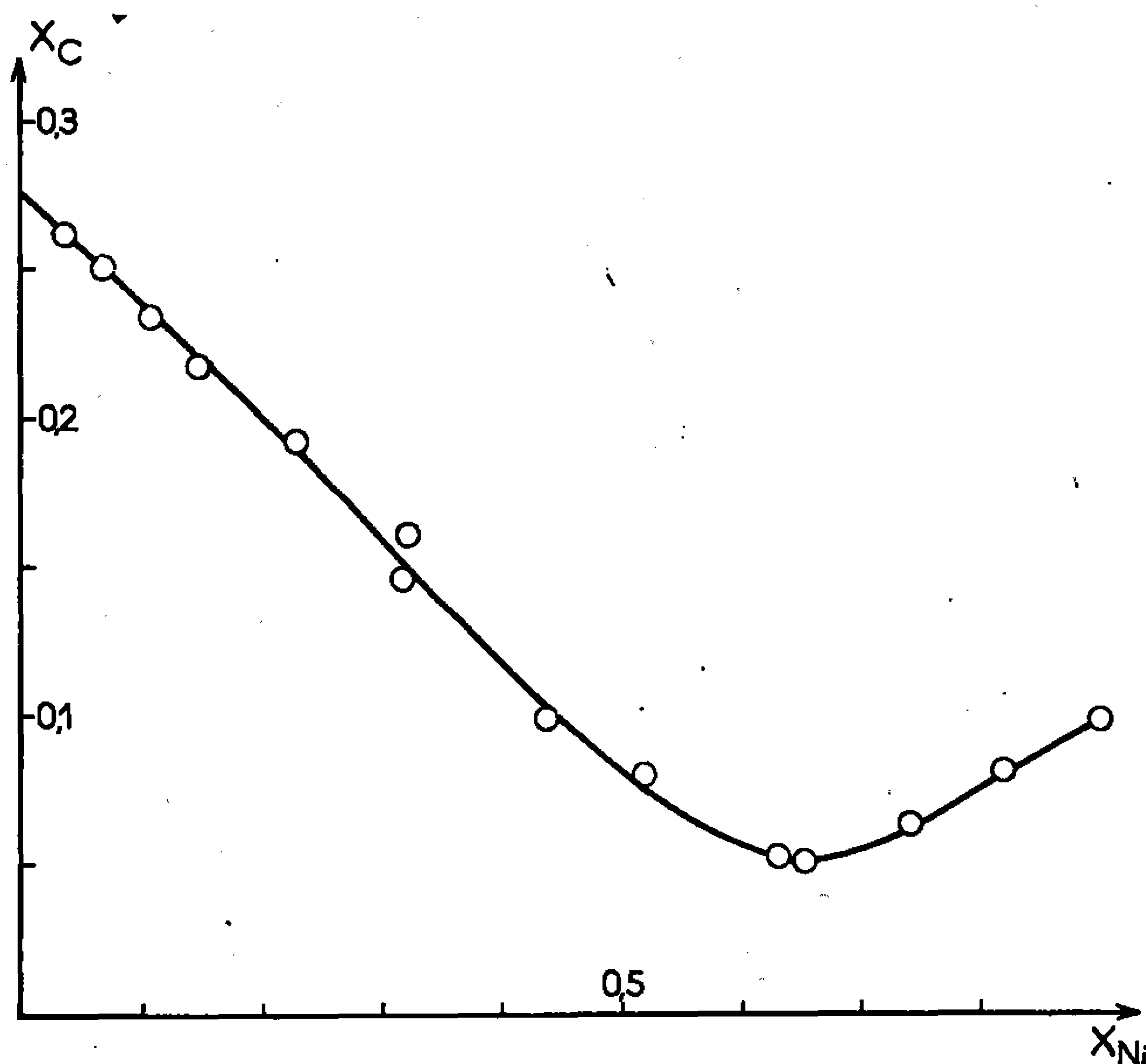


Fig. 2. — Solubilité du carbone dans l'alliage ternaire Mn-Ni-C à 1320°C.

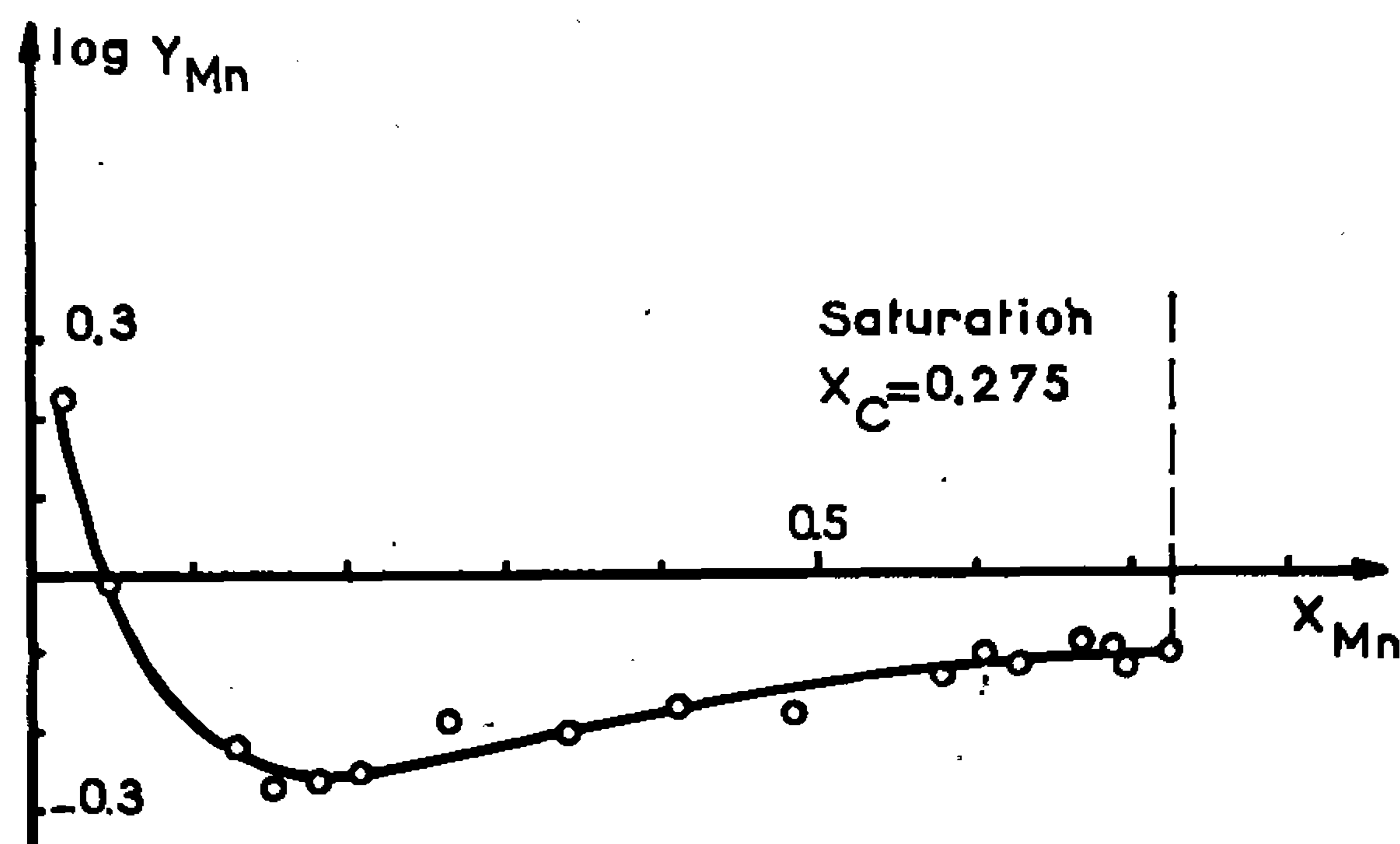


Fig. 3.

Nous avons déterminé l'activité du manganèse dans les alliages Mn-Co-C_{sat} et Mn-Ni-C_{sat}, à 1320°C, par mesure des f. é. m. des piles


Mn-C_{sat} | Mn^{2+} | Mn-Co-C_{sat} et Mn-C_{sat} | Mn^{2+} | Mn-Ni-C_{sat}.

La cellule de mesure et l'électrolyte ont été décrits respectivement dans l'étude des systèmes Fe-Ni-C_{sat} [2] et Mn-Fe-C_{sat} [3]. La température est

mesurée à l'aide d'un thermocouple Pt-PtRh 10 %. Les tests habituels de reproductibilité ont été réalisés. Par analyse chimique de l'électrolyte et de l'électrode de référence, nous n'avons pu mettre en évidence la présence de cobalt ou de nickel, ce qui confirme l'absence de réaction de déplacement avec transfert. Nous avons montré ([4]) qu'en dépit de la stabilité des mesures, il peut y avoir, durant la période de mise en équilibre de la cellule, modification des concentrations à l'interface électrolyte-électrode de mesure, et qu'une correction s'impose dans ce cas. Pour les systèmes étudiés présentement, la constante d'équilibre de la réaction

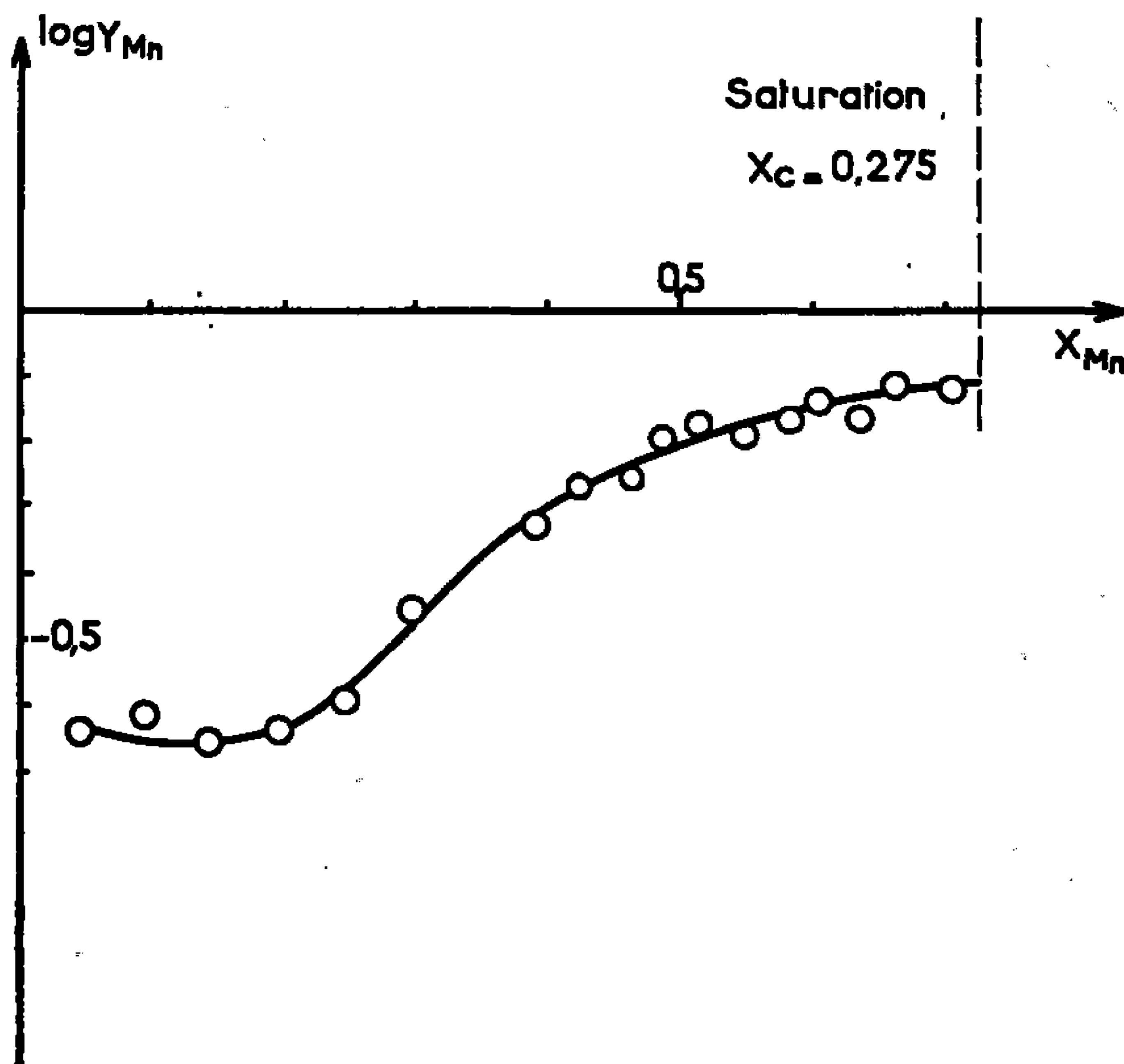


Fig. 4.

de déplacement est de l'ordre de 10^{-5}, et le calcul de correction met en évidence une erreur négligeable.

Les potentiels chimiques $\overline{G}_{(((Mn)))}$ dans l'alliage ternaire et $\overline{G}_{((Mn))}$ dans l'alliage de référence Mn-C_{sat} sont liés à la tension mesurée E par la relation

$$\overline{G}_{(((Mn)))} - \overline{G}_{((Mn))} = -2FE.$$

En déterminant par voie électrochimique ([3]) la variation d'enthalpie libre partielle du manganèse saturé en carbone et exempt de nickel ou de cobalt, nous avons pu adopter le manganèse liquide pur comme référence.

Par intégration graphique de la relation de Gibbs-Duhem le long de la courbe d'isoactivité du carbone $a_C = 1$, nous avons déduit les variations d'enthalpies libres partielles du cobalt et du nickel, référées respectivement au cobalt et nickel saturés en carbone.

Les figures 3 et 4 représentent les variations du logarithme du coefficient d'activité du manganèse en fonction de sa concentration dans les systèmes Mn-Co-C_{sat} et Mn-Ni-C_{sat}.

La confrontation des deux courbes met en évidence une interaction manganèse-nickel plus marquée que l'interaction manganèse-cobalt, pour les faibles concentrations en manganèse.

M. Nagamori a participé à l'étude du système Mn-Co-C_{sat}.

(*) Séance du 21 novembre 1966.

(1) Manganèse électrolytique désoxydé : 99,9 %; cobalt : 99,9 %; nickel : 99,8 %.

(2) *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3654.

(3) *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 819.

(4) *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 42.

(*Laboratoire de Thermodynamique et Physicochimie métallurgiques, associé au C. N. R. S., E. N. S. d'Électrochimie,* 18, *rue Hoche, Grenoble, Isère.*)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polymérisation anionique de l'acrylonitrile amorcée par les rayons γ au voisinage de son point de transition vitreuse.* Note (*) de M. ADOLPHE CHAPIRO et Mlle LILIANA PEREC, présentée par M. Georges Champetier.

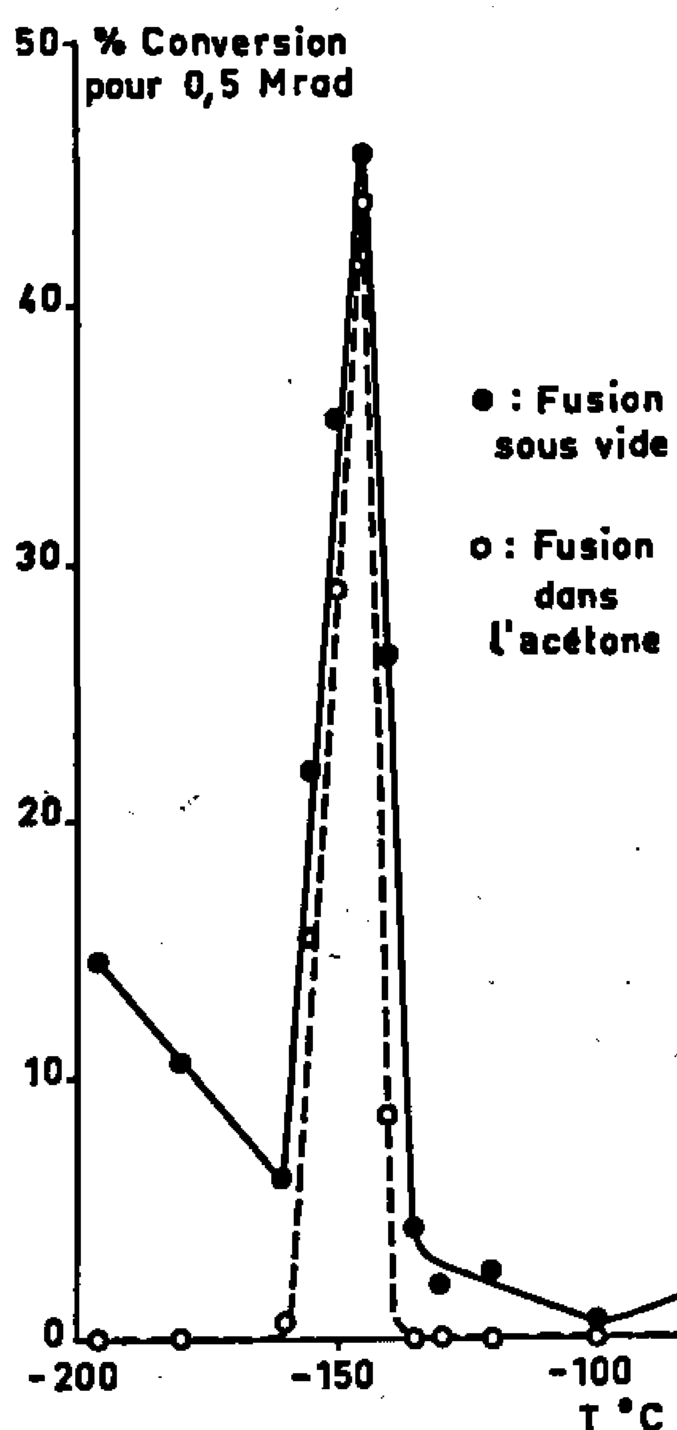
Les mélanges d'acrylonitrile et de diméthylformamide forment un verre à basse température pour les teneurs en monomère comprises entre 25 et 60 %. L'irradiation de ces mélanges à —196° conduit après fusion sous vide à une quantité importante de polymère. Cette polymérisation, qui est inhibée par l'acétone, le méthanol et l'eau, semble procéder par un mécanisme anionique. Si la fusion du mélange irradié est effectuée en présence d'acétone il ne se forme pas de polymère. Des irradiations effectuées à différentes températures ont montré que la polymérisation ne se produit que dans un intervalle de températures très étroit de part et d'autre du point de transition vitreuse.

Plusieurs travaux de notre laboratoire ont montré que des polymérisations parfois très rapides étaient observées lorsqu'on irradiait à très basse température des mélanges vitreux renfermant un monomère vinylique et une huile [(1) à (4)]. Une étude de la structure de ces mélanges a montré qu'il se produisait une séparation de phases au moment du refroidissement, le monomère étant dispersé en fines gouttelettes dans l'huile vitrifiée et que ces gouttelettes restaient en surfusion à des températures d'autant plus basses que leur diamètre était plus petit (5). Dans certains cas les gouttelettes de monomère étaient elles-mêmes vitrifiées et la polymérisation avait alors principalement lieu après l'irradiation au moment du réchauffement du mélange (6). Avec les huiles paraffiniques la polymérisation se déroulait par un mécanisme radicalaire [(6), (7)]. Plus récemment nous avons observé des polymérisations cationiques en irradiant du styrène ou de l'isobutylène dans un verre formé de poly(chlorure de vinyle) (8).

La présente Note est consacrée à la polymérisation de l'acrylonitrile irradié à basse température en mélange avec le diméthylformamide. Les mélanges étudiés forment un verre pour des teneurs en acrylonitrile comprises entre 25 et 60 % en volume. Lorsqu'on irradie ces mélanges à — 196° dans des ampoules scellées sous vide on obtient après fusion une quantité importante de polymère. Le mélange irradié présente une coloration verte intense qui disparaît pendant le réchauffement. Avec une intensité de dose de 34 rads/s, la vitesse de conversion est de 4,5 % par heure pour des mélanges renfermant 25 à 40 % d'acrylonitrile. Le polymère formé est jaune. La réaction est inhibée par de petites quantités d'acétone, de méthanol et d'eau. L'irradiation de mélanges renfermant 60 % de diméthylformamide et un mélange en proportions variables d'acrylonitrile et de méthacrylate de méthyle a donné un polymère qui ne renfermait pratiquement que de l'acrylonitrile. Ces résultats indiquent que la polymérisation s'effectue par un mécanisme anionique. Les caractères

cinétiques de cette réaction rappellent ceux observés lors de la polymérisation radiochimique de ce même monomère en solution solide dans le méthyl-tétrahydrofuranne (9).

Si, au lieu de fondre le mélange irradié sous vide, on ouvre l'ampoule irradiée et qu'on l'immerge dans de l'acétone, on n'observe pas de formation de polymère. Ce résultat montre que le polymère ne se forme qu'après l'irradiation au cours du réchauffement du mélange. Pour préciser la température à laquelle avait lieu la réaction, nous avons irradié des mélanges renfermant 30 % de monomère pendant 4 h (dose totale : 0,5 Mrads) à



Polymérisation d'un mélange de 30 % d'acrylonitrile et de 70 % de diméthylformamide à différentes températures.

différentes températures. Dans une première série d'expériences, les mélanges étaient fondus sous vide, dans une seconde série ils étaient fondus en présence d'acétone. Les résultats sont représentés sur la figure. On voit que la polymérisation sous l'irradiation ne se produit que dans un intervalle de températures très étroit : entre — 155 et — 140°. Aux températures plus basses on observe une post-polymérisation importante pendant le réchauffement ce qui indique que des centres actifs ioniques restent piégés dans le mélange irradié. Tous ces mélanges présentent la coloration verte déjà signalée ci-dessus. Aux températures plus élevées il n'y a ni polymérisation sous irradiation ni post-polymérisation et les mélanges irradiés sont incolores. On peut en conclure que les centres actifs se recombinent pendant l'irradiation, avant d'avoir pu amorcer les chaînes. Il est important de noter qu'aux températures supérieures à — 140° le mélange n'est plus

vitreux mais se présente sous la forme d'une masse polycristalline. Le maximum aigu sur les courbes de la figure suggère que la température correspondante (— 145°) représente un point de transition. Par analogie avec nos résultats antérieurs nous pensons que dans ces mélanges l'acrylonitrile est dispersé sous forme de petites gouttelettes. Dans ce cas la température du maximum est probablement voisine de la température de transition vitreuse du monomère. La cristallisation du mélange au-dessus de — 140° renforce cette hypothèse. Ces résultats confirment le fait, déjà énoncé antérieurement ([6]), que la propagation des chaînes ne se produit pratiquement pas dans l'état vitreux. Ils ont permis de préciser de façon frappante le déroulement de la réaction au voisinage immédiat du point de transition vitreuse.

Ce travail a bénéficié d'une Convention de Recherches de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique dans le cadre des Actions concertées en Chimie macromoléculaire.

(*) Séance du 4 janvier 1967.

([1]) Y. Amagi et A. Chapiro, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 537.
([2]) A. Chapiro et M. Pertessis, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 991.
([3]) A. Chapiro et D. Roussel, *J. Polym. Sc.*, série C (sous presse).
([4]) A. Chapiro et L. Perec, *J. Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 842.
([5]) C. Spritzer, C. Sella et A. Chapiro, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2789; 261, 1965, p. 1275.
([6]) A. Chapiro et S. Nakashio, *J. Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 1031.
([7]) A. Chapiro, A. M. Jendrychowska-Bonamour et D. Roussel, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 914.
([8]) A. Chapiro et A. M. Jendrychowska-Bonamour, Communication au *Symposium international de Chimie macromoléculaire*, Tokyo, 1966, preprint 5-2-05.
([9]) M. Bodard et R. Marx, Communication au *Symposium international de Chimie macromoléculaire*, Prague, 1965, preprint P. 452.

(Centre National de la Recherche Scientifique,
Laboratoires de Bellevue,
1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine.)*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Réaction des polyènes macromoléculaires avec les carbènes issus de la thermolyse des phényltrihalométhylmercure.* Note (*) de MM. **Christian Pinazzi** et **Guy Levesque**, présentée par M. Georges Champetier.

La thermolyse des phényltrihalométhylmercure conduit à l'addition des dihalocarbènes sur les doubles liaisons des polyènes macromoléculaires. Les *cis*-1.4-polyisoprènes et polybutadiènes sont transformés totalement en leurs dérivés *gem*-dihalocyclopropaniques. Peu sensibles aux carbènes issus de l'α-élimination en milieu basique, les polychloroprènes sont fortement attaqués par les nouveaux réactifs mis en œuvre; leur transformation est pratiquement complète, spécialement sous l'action du dichlorocarbène. Les substances macromoléculaires obtenues ont été étudiées et comparées à celles précédemment décrites.

Les méthodes de formation des carbènes (1), qui utilisent l'α-élimination basique à partir des haloformes et des esters trichloroacétiques, ont permis l'étude de l'addition des dihalocarbènes sur les polyènes macromoléculaires (2); la transformation de la quasi-totalité des doubles liaisons de la chaîne a été réalisée par la réaction du dichlorocarbène sur les polyisoprènes, tandis que la plus faible réactivité des polybutadiènes limite le taux de transformation de ces substances. En outre, même sur les polyisoprènes, l'action du dibromocarbène ne conduit qu'à des réactions partielles; le passage aux polycumulènes se ferait bien à partir des dérivés bromés mais il n'a pu être réalisé correctement du fait des doubles liaisons résiduelles qui entraînent des réactions secondaires.

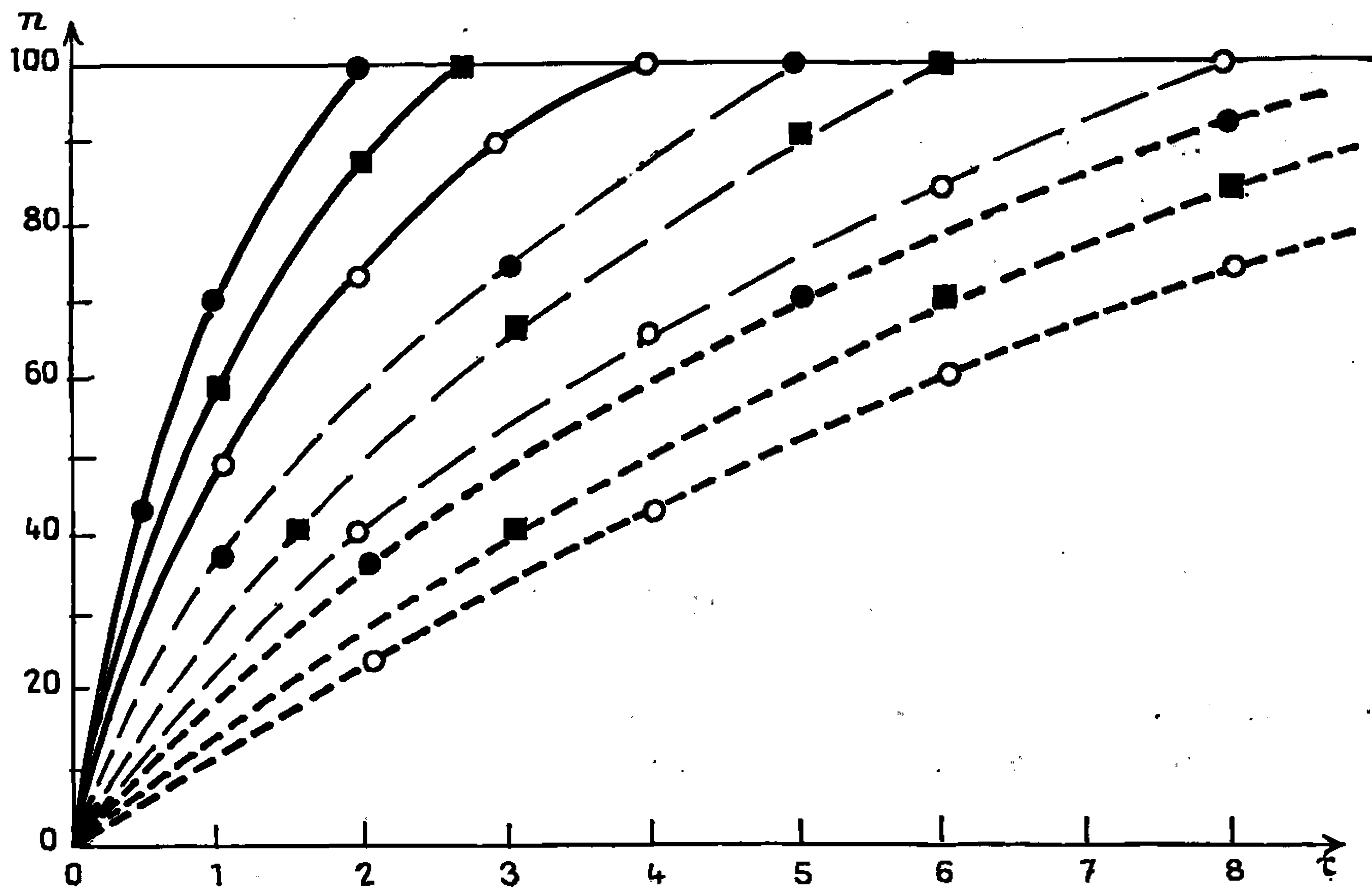
L'utilisation d'autres sources de carbènes a été étudiée afin de tenter d'obtenir des transformations complètes des polybutadiènes et une attaque des polychloroprènes; l'obtention de structures bromées a été recherchée en vue de réaliser la transformation en polycumulènes et éventuellement en polycétones.

Des méthodes récentes font appel à la thermolyse des trichloroacétates alcalins (3) et des phényltrihalométhylmercure (4); elles permettent, en milieu apolaire, de libérer des carbènes qui conduisent à l'obtention de structures cyclopropaniques avec des rendements élevés. Des éthyléniques réputés inertes vis-à-vis des carbènes ou incompatibles avec le milieu basique, condition de l'α-élimination, réagissent bien avec les carbènes issus de la thermolyse (4). En outre, ce type de carbène donne une réaction d'ouverture des liaisons carbone-hydrogène qui n'avait pas encore été décrite (5).

La formation d'ions CX_3^-, mise en évidence au cours des α-éliminations, ne se produit pas dans les thermolyses, pas plus d'ailleurs que la formation de radicaux [(4), (6)]; Seyferth (6) suppose que la thermolyse en milieu apolaire donne naissance à des carbènes libres tandis que l'α-élimi-

nation conduit à des formes liées du type X...CX_2...M, moins réactives, telles que le trichlorométhyllithium [7] qui est stable à — 100°C et libère le dichlorocarbène vers — 65°C.

Les résultats publiés jusqu'à présent ne permettent pas de connaître les différences entre les dihalocarbènes engendrés par l'α-élimination ou la thermolyse; cette dernière est susceptible de conduire à des taux de transformation élevés pour les polyènes macromoléculaires, grâce à Ph—Hg—CXX'Br (Ph = phényl) [8] qui permet de former CXX' avec X et X' = Cl ou Br.



Réaction des dihalocarbènes sur les polyènes macromoléculaires.

● CCl_2, ——— *cis*-1.4-polyisoprènes;
■ CClBr, — — — *cis*-1.4-polybutadiènes;
○ CBr_2, - - - - - - *trans*-1.4.polychloroprènes.

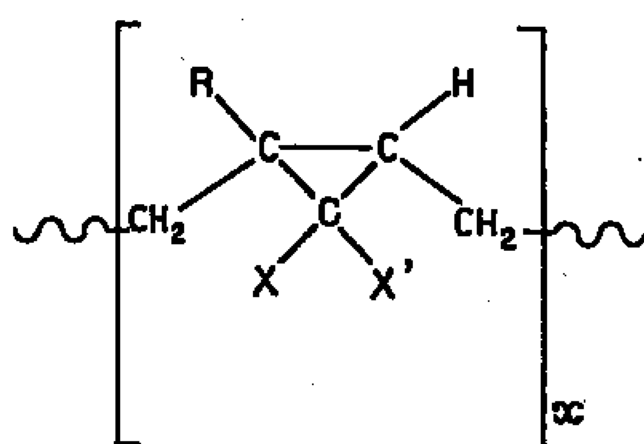
Les résultats obtenus sur quelques polyènes sont rassemblés dans la figure qui donne les taux de transformation n (nombre de motifs atteints sur 100) en fonction de τ (moles de réactifs par motif) pour les *cis*-1.4-polyisoprènes, *cis*-1.4-polybutadiènes et *trans*-1.4-polychloroprènes.

Les courbes montrent que la plus grande réactivité est obtenue avec les polyisoprènes et la plus faible avec les polychloroprènes, ce qui confirme l'influence des substituants (CH_3, H ou Cl) sur les doubles liaisons [6]; de plus, l'addition de CCl_2 sur un polyène donné est plus facile que celle de CBrCl et surtout de CBr_2. Avec la thermolyse, les transformations partielles des polyènes sont bien reproductibles pour toutes valeurs de n et conduisent à des macromolécules en partie insaturées. Les transfor-

mations totales des polyisoprènes et polybutadiènes ont été réalisées à l'aide de chacun des carbènes mis en œuvre; la comparaison entre α-élimination et thermolyse, faite dans le cas de CCl_2 réagissant sur les polyisoprènes, montre qu'il est nécessaire d'utiliser un excès de 8 à 10 fois la quantité stœchiométrique pour obtenir $n = 100$ par la première méthode et seulement 2 fois avec la seconde. Lal et Saltman [9] viennent de confirmer ces résultats en montrant que l'α-élimination sur $HCCl_3$ à $\tau \simeq 1$ conduit à $n = 18$ sur le *cis*-1.4-polyisoprène.

Les polychloroprènes réagissent bien dans les conditions décrites et des valeurs élevées de n sont réalisées. Avec CCl_2, la transformation est totale et conduit à des motifs $(C_5H_5Cl_3)_x$ formant des molécules stables jusque vers 220°C.

La thermolyse des phényltrihalométhylmercure permet donc de transformer les polyènes étudiés en macromolécules définies.



(où R = CH_3, H ou Cl; X et X′ = Cl ou Br).

Les substances obtenues ont des solubilités plus élevées (5 à 10 g/l) que celles trouvées précédemment [2], ce qui semble dû à quelques scissions de chaînes. La présence d'une bande intense dans la région de 850-700 cm^{-1}, caractéristique de la structure dihalo-1.1 cyclopropane [10], a été vérifiée pour chaque substance mais sa position dépend de la nature des substituants R; pour X et X′ = Cl, elle se trouve à 835 cm^{-1} (R = CH_3 ou Cl) ou 810 cm^{-1} (R = H); si X et X′ = Br, elle apparaît à 740 cm^{-1} (R = CH_3 ou Cl) ou 715 cm^{-1} (R = H) et avec X = Cl et X′ = Br, à 810 cm^{-1} (R = Cl), 795 cm^{-1} (R = CH_3) ou 790 cm^{-1} (R = H).

Les carbènes de la thermolyse paraissent donc plus réactifs vis-à-vis des polyènes que les carbènes de l'α-élimination et il est possible de préparer une série de substances stables qui présentent, selon leur taux de transformation, des propriétés viscoélastiques différentes. Les produits entièrement transformés ($n \simeq 100$) sont fortement cristallins à la température ambiante alors que pour les réactions partielles, ils semblent amorphes [9].

(*) Séance du 19 décembre 1966.

(1) J. Hine, *Divalent Carbon*, The Ronald Press Company, New-York, 1964, W. Kirmse, *Carbene Chemistry*, Academic Press Inc., New-York, 1964.

(2) C. Pinazzi et G. Levesque, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3393; Preprint n° P 625, *International Symposium on Macromolecular Chemistry*, Prague, 1965.

([3]) W. M. WAGNER, H. KLOOSTERZIEL et S. VAN DER VEN, *Rec. Trav. Chim.*, 80, 1961, p. 740.
([4]) D. SEYFERTH, J. M. BURLITCH et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 4259.
([5]) E. K. FIELDS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 1744; D. SEYFERTH et J. M. BURLITCH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2667.
([6]) D. SEYFERTH, J. YICK PUI MUI et coll., *J. Amer. chem. Soc.*, 87, 1965, p. 681.
([7]) D. F. HOEG, D. I. LUSK et A. L. CRUMBLISS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 4147.
([8]) D. SEYFERTH et J. M. BURLITCH, *J. Organometallic Chem.*, 4, 1965, p. 127.
([9]) J. LAL et W. M. SALTMAN, *J. Polgmer Sc.*, 4 (A-1), 1966, p. 1637.
([10]) C. PINAZZI, G. LEVESQUE et D. REYX, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 859.

(Laboratoire de Chimie organique macromoléculaire,
Collège Scientifique Universitaire,
route de Laval, Le Mans, Sarthe.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline du bromo-2 nitro-2 fenchane.* Note (*) de MM. **Jean Berthou, Yvon Brunel, André Laurent, André Rassat** et **Claude Rerat**, présentée par M. Louis Néel.

Les cristaux de bromo-2 nitro-2 fenchane, $C_{10}H_{12}NO_2Br$, appartiennent au système monoclinique, groupe de symétrie P 2_1. Les paramètres de la maille sont les suivants : $a = 8{,}05 \pm 0{,}02$; $b = 11{,}02 \pm 0{,}03$; $c = 7{,}33 \pm 0{,}03$ Å; $\beta = 119^\circ 30' \pm 1^\circ$ et Z = 2.

La structure a été déterminée par la méthode de l'atome lourd au moyen de synthèses de Fourier tridimensionnelles, puis affinée par la méthode des moindres carrés appliquée dans l'espace à trois dimensions. L'atome de brome se trouve en position *cis* par rapport au point CH_2.

La détermination de la configuration d'un carbone entièrement substitué est un problème que les méthodes physiques habituellement utilisées par le chimiste organicien sont impuissantes à résoudre et que seule l'étude aux rayons X peut éclaircir.

Le bromo-2 nitro-2 fenchane $C_{10}H_{16}NO_2Br$ (F 205°) [bromo-2 nitro-2 triméthyl-1.3.3 bicyclo-(2.2.1) heptane] obtenu par oxydation de l'oxime de la fenchone par l'hypobromite de sodium peut exister sous deux formes : brome *endo* et NO_2 *exo* ou bien brome *exo* et NO_2 *endo*. C'est dans le but de déterminer à laquelle de ces deux formes appartient le produit cristallisé examiné que cette détermination de structure a été entreprise.

Les cristaux ont été obtenus par évaporation lente d'une solution dans l'éthanol. L'étude du réseau réciproque a été effectuée à l'aide de clichés de rétigraphe enregistrés avec le rayonnement K_{α_1} du cuivre ($\lambda = 1{,}5405$ Å).

La maille cristalline appartient au système monoclinique et ses paramètres sont :

$$a = 8{,}05 \pm 0{,}02; \quad b = 11{,}02 \pm 0{,}03; \quad c = 7{,}33 \pm 0{,}03 \text{ Å};$$
$$\beta = 119^\circ 30' \pm 1^\circ.$$

La densité mesurée par flottation ($D_m = 1{,}54 \pm 0{,}03$ g.cm^{-3}) s'accorde bien avec la densité théorique calculée en supposant deux molécules par maille ($D_x = 1{,}55 \pm 0{,}02$ g.cm^{-3}).

Les extinctions systématiques observées sur les clichés conduisent sans ambiguïté au groupe de symétrie P 2_1 (n° 4 des *Tables internationales*).

Le calcul d'un certain nombre de sections de la fonction de Patterson dans l'espace à trois dimensions a permis de trouver immédiatement les coordonnées de l'atome de brome. Les positions des autres atomes ont été déterminées progressivement par la méthode d'essais et erreurs en se basant sur un modèle de la molécule défini à l'aide des résultats obtenus par Brueckner et coll. sur le bromo-2 nitro-2 camphane ([1]).

TABLEAU I.

Paramètres atomiques.

	$\frac{x}{a}(.10^3)$.	$\frac{y}{b}(.10^3)$.	$\frac{z}{c}(.10^3)$.	B (Å²).
Br	271	1000	176	3,3
O_1	—133	818	—116	3,2
O_2	38	801	229	4,4
N	24	815	53	2,4
C_1	177	844	—172	1,1
C_2	203	832	37	1,1
C_3	363	735	162	1,8
C_4	432	708	3	2,1
C_5	277	627	—183	2,5
C_6	98	717	—289	1,8
C_7	394	827	—117	2,6
C_8	309	623	243	4,8
C_9	547	778	373	4,3
C_{10}	56	950	—331	3,7

L'affinement des positions atomiques a été effectué par la méthode des moindres carrés appliquée aux 41 paramètres de position et aux 14 paramètres d'agitation thermique isotropes, en utilisant les 910 facteurs de structure observés. Les résultats ainsi obtenus sont donnés dans le tableau I : ils correspondent à un facteur résiduel R = 0,16.

L'atome de brome se trouve en position *exo*.

(*) Séance du 4 janvier 1967.

(1) D. A. BRUEKNER, T. A. HAMOR, J. MONTEATH-ROBERTSON et G. A. SIM, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 799.

(*Laboratoire de Cristallographie, C. N. R. S., 1, place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine* et *Commissariat à l'Énergie atomique, Centre d'Études nucléaires de Grenoble, chemin des Martyrs, Grenoble, Isère.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Étude, par microsonde électronique, de la répartition du soufre présent dans la section transversale des coupes de laine Mérinos.* Note (*) de MM. **Jean Jacquemart**, **Paul Kassenbeck**, **Roger Monrocq**, **Claude Bahezre** et **Charles Legrand**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

L'emploi de la microsonde électronique dans l'étude de la teneur en soufre des fractions para et orthocorticales de la laine Mérinos a permis son évaluation. On note les résultats suivants : paracortex, 4,8 %; orthocortex, 3,0 %; rapport $S_{para}/S_{ortho} = 1,60$.

L'utilisation de colorants et de sels de métaux lourds a permis de révéler, en microscopie optique et en microscopie électronique, l'hétérogénéité de structure morphologique du cortex des fibres de laine [(1) à (4)]. Ces réactifs mettent en évidence une zone plus accessible, dénommée communément orthocortex, par rapport à la fraction moins accessible appelée paracortex.

L'étude de la structure fine de ces fractions corticales ortho et para a conduit certains auteurs à lier l'hétérogénéité de leur structure aux variations de leur teneur en cystine [(5), (6)]. L'emploi des méthodes histochimiques semblent révéler, sur un plan qualitatif, une répartition hétérogène du soufre, la fraction paracorticale paraissant plus riche que la fraction orthocorticale (*fig.* 1). Cependant, l'incorporation d'atomes lourds tels que l'argent et le thallium, dans les structures protéiniques, implique des réactions souvent effectuées en milieu basique. Des extractions préférentielles difficilement contrôlables peuvent intervenir suivant l'accessibilité et la réactivité des substances constituant les différentes fractions corticales (7).

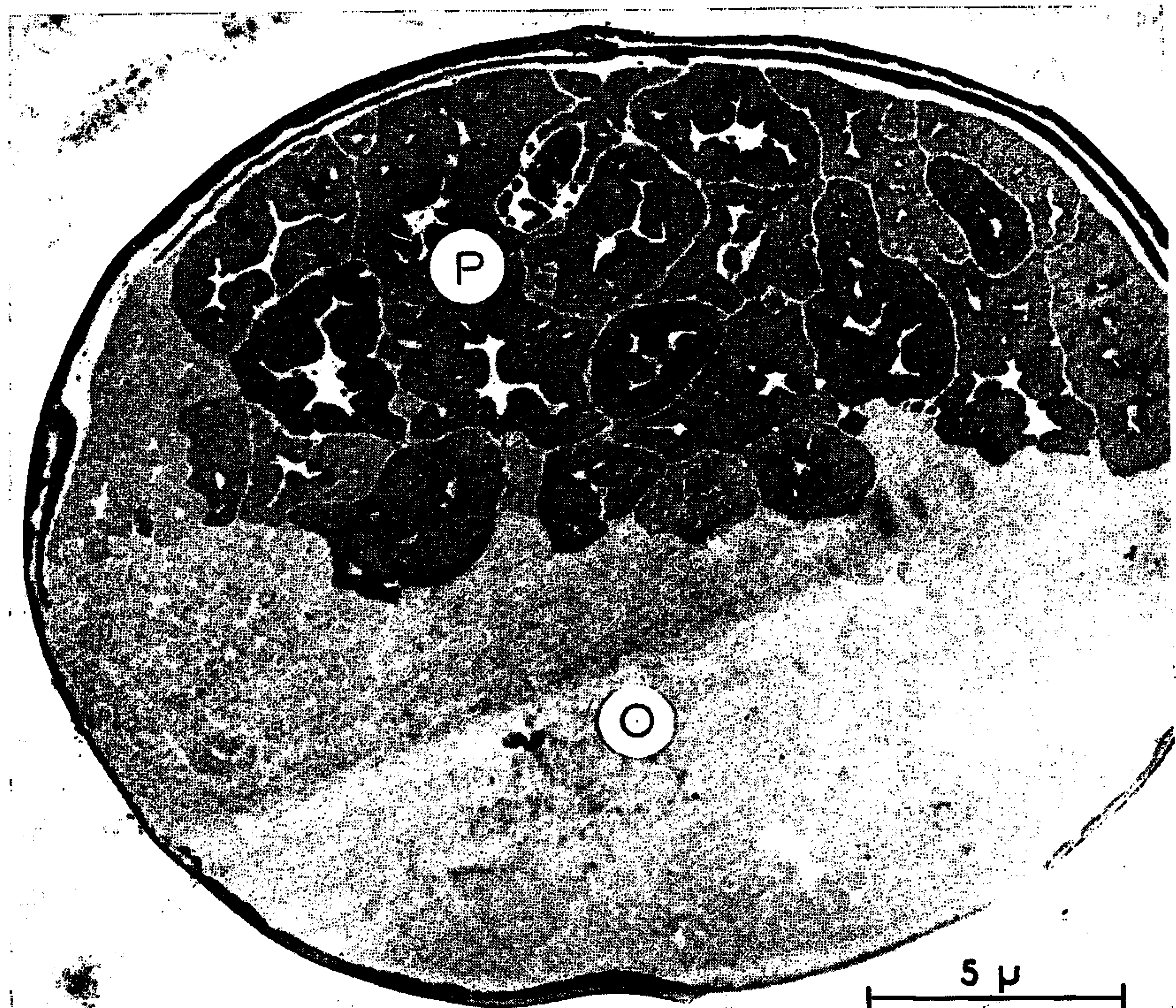
Il paraît donc intéressant de résoudre ce problème au moyen de la technique de la microsonde électronique appliquée à un matériau n'ayant subi aucune modification chimique ou thermique préalable. La préparation des échantillons consiste en un simple enrobage à l'aide d'une résine « Stratyl », ne pénétrant pas le matériau, et polymérisée à température ambiante. On constitue ainsi un bloc contenant des fibres parallèles. Par coupe et polissage de ce bloc, suivant une direction perpendiculaire

EXPLICATION DES PLANCHES.

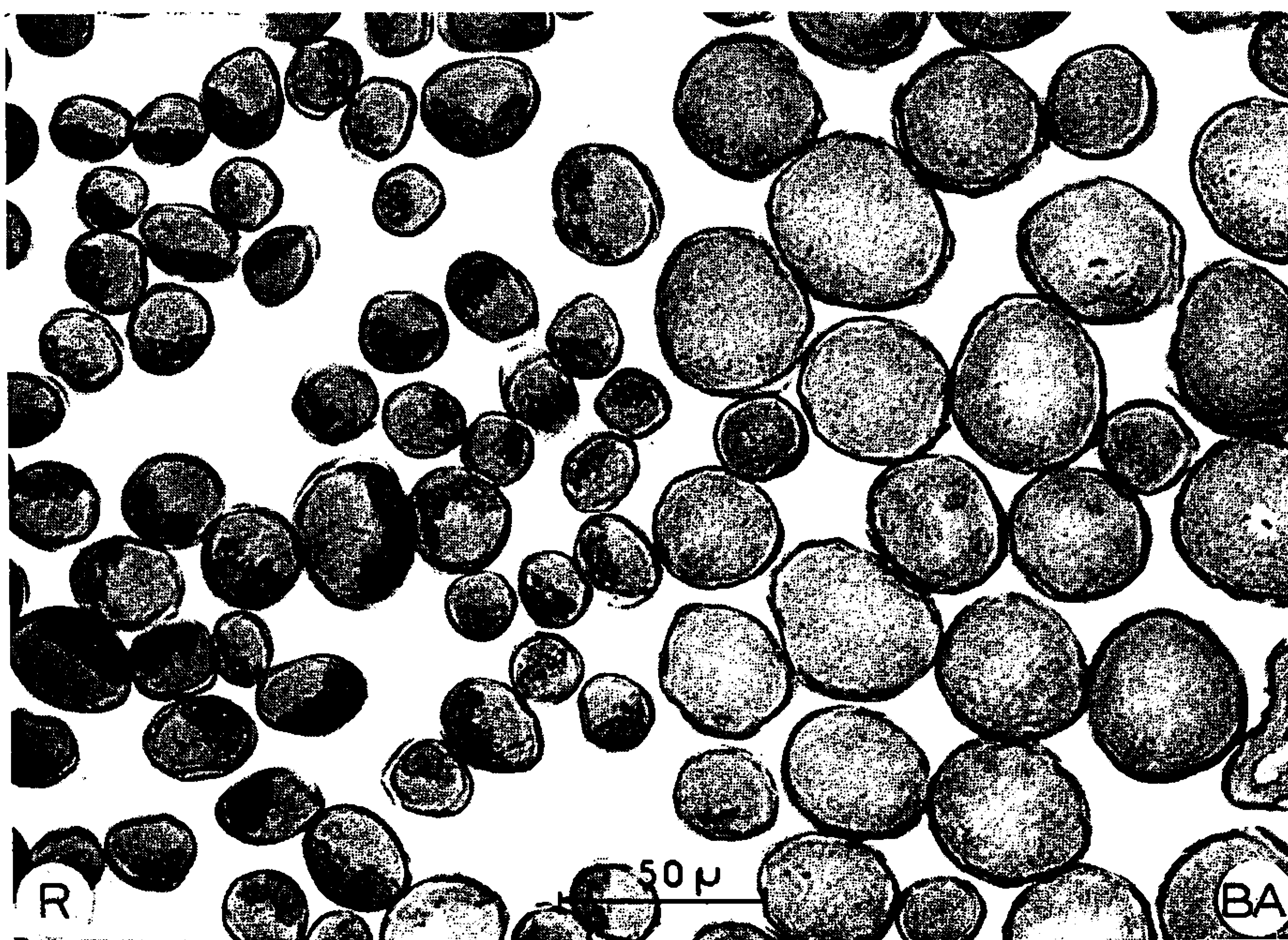
Planche I.

Fig. 1. — Micrographie électronique d'une coupe transversale de laine Rambouillet. Révélation du soufre par réaction avec l'argent ammoniacal. On remarque les différences de densité électronique entre l'ortho (O) et le paracortex (P).

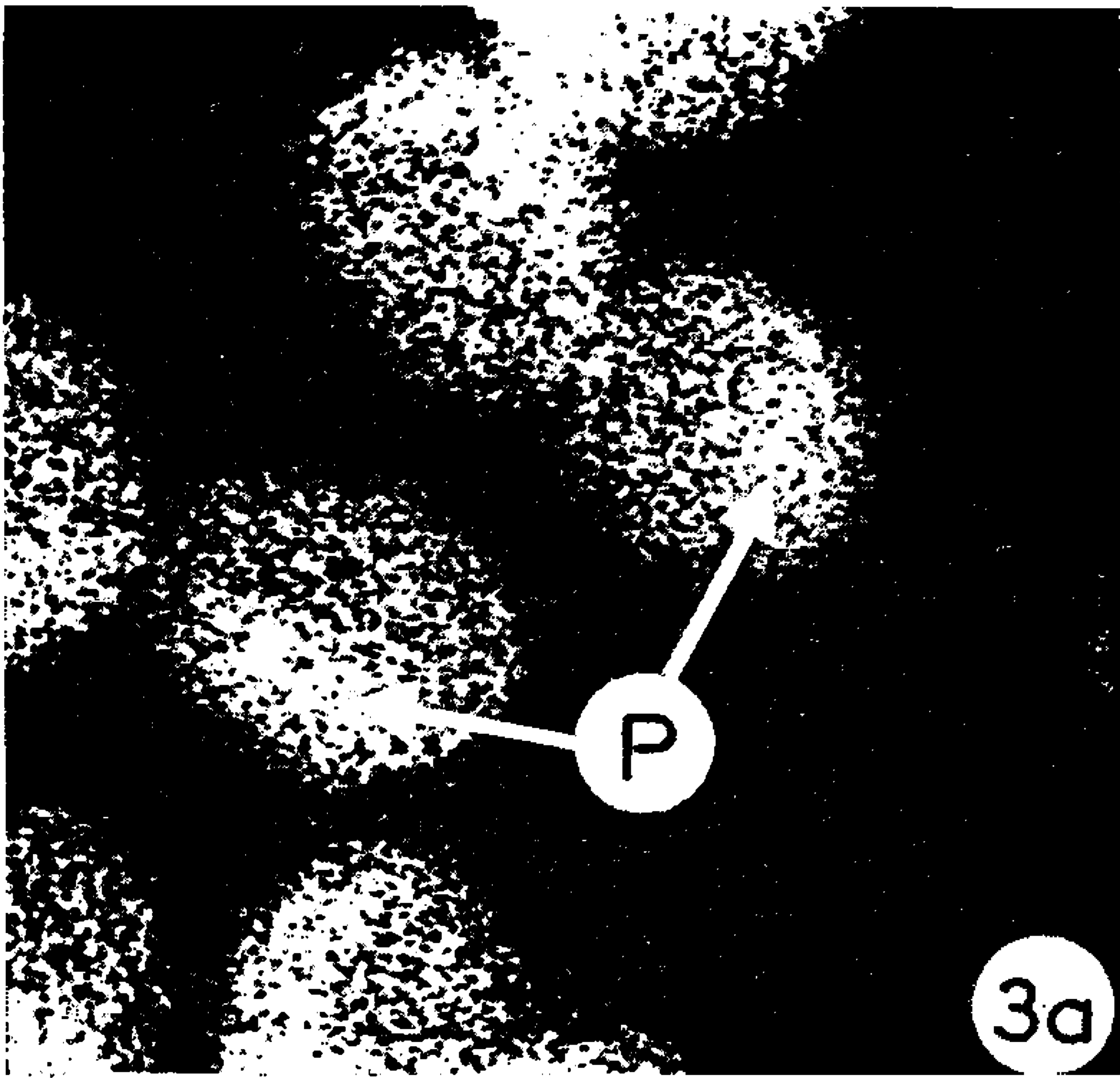
Fig. 2. — Examen comparatif en microscopie optique, après traitement au carbonate de thallium, d'une laine Rambouillet (R) (structure bilatérale, *à gauche*) et Buenos-Aires (BA) (structure homogène, *à droite*).

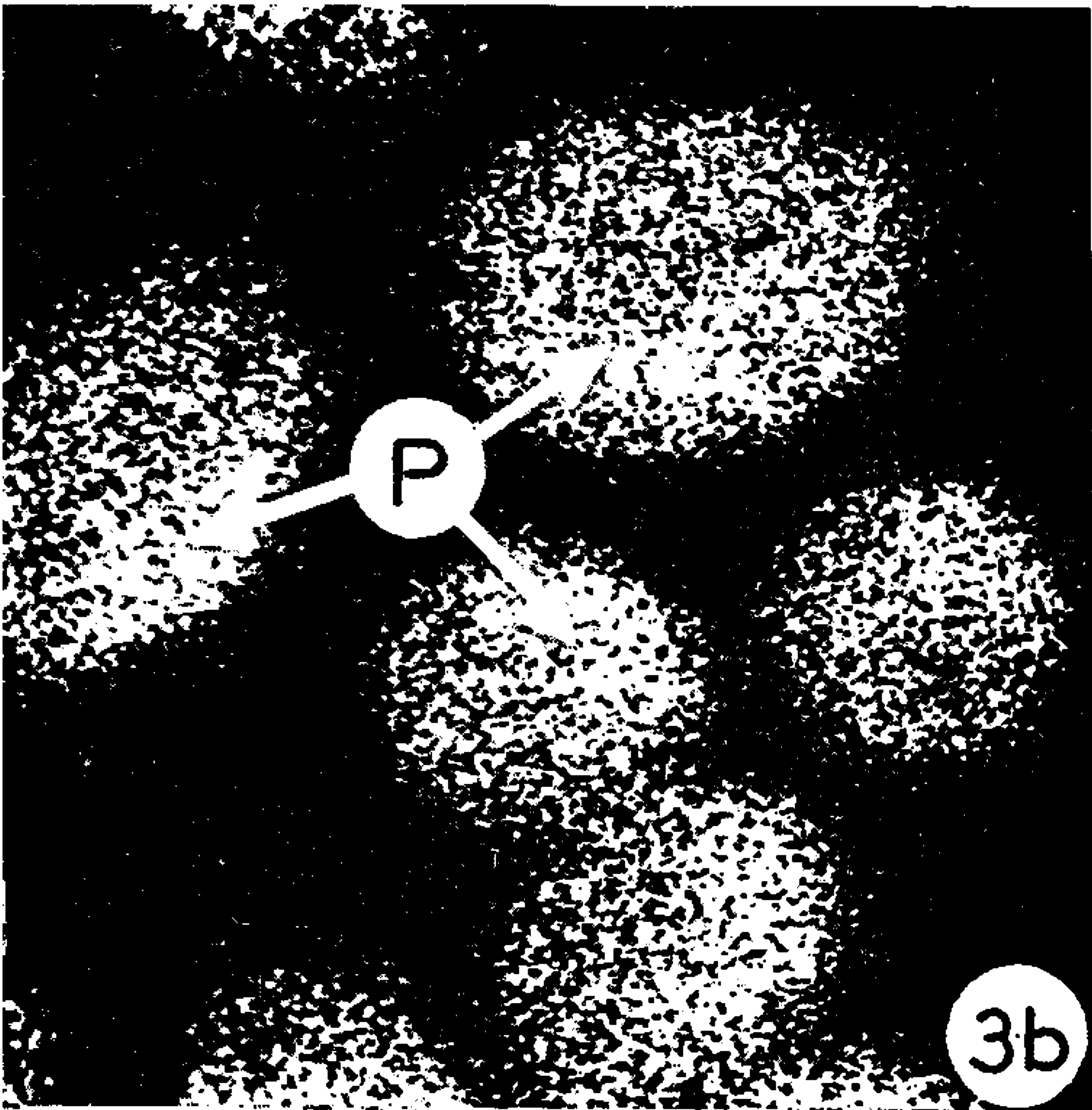


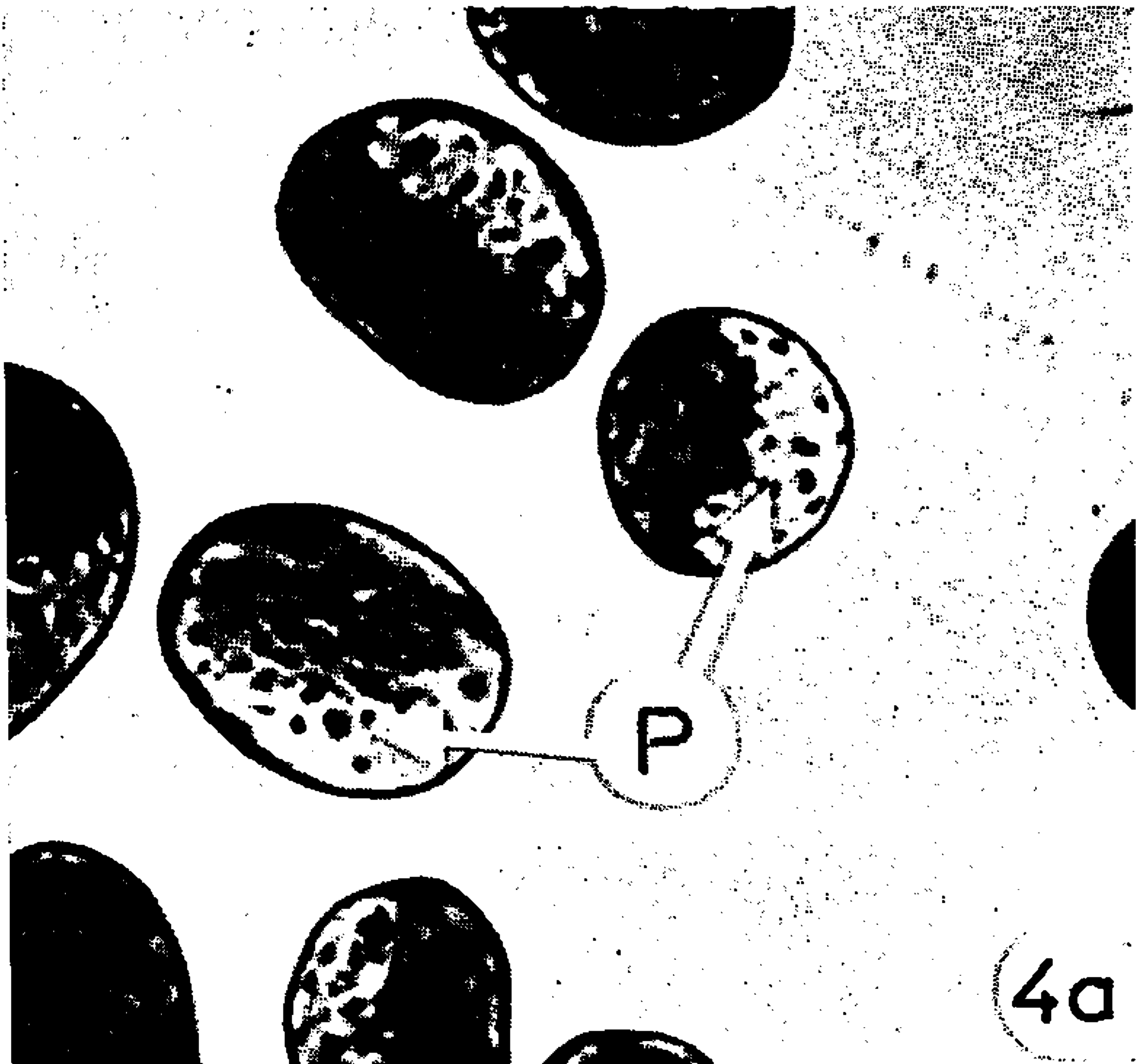
1



2


P
3a


P
3b


P
4a

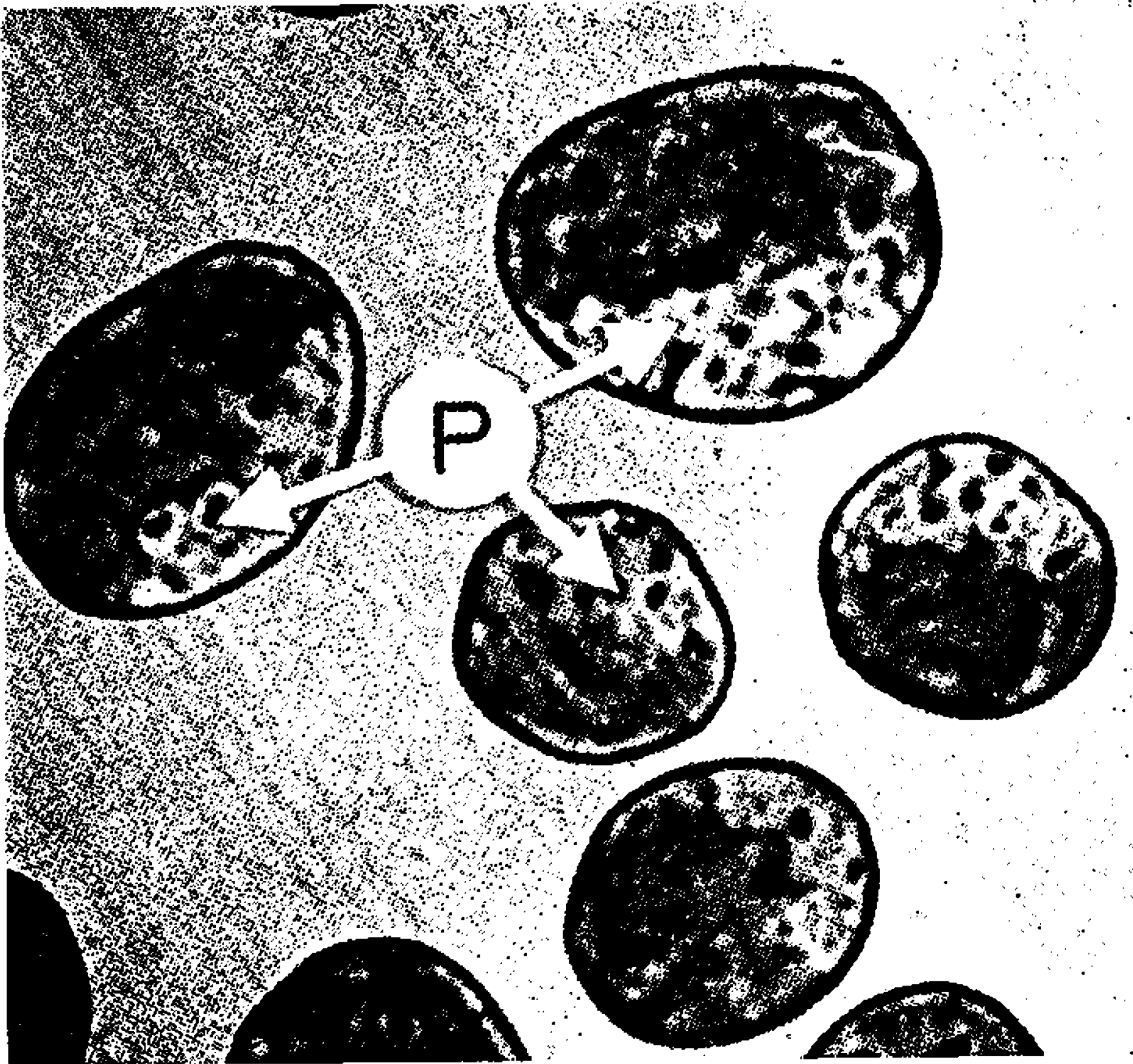

P

Planche II.

Fig. 3 et 4. — Examen comparatif des images X (3) et optiques (4) des sections transversales des mêmes fibres de laine Mérinos Rambouillet.

3 *a* et 3 *b* : les plages riches en soufre sont révélées par la forte intensité de rayonnement (P);

4 *a* et 4 *b* : les plages (P) correspondent très exactement aux fractions peu accessibles au colorant (bleu de méthylène).

aux fibres, on obtient les sections transversales à étudier. Il est nécessaire de métalliser cette surface pour prévenir la défocalisation du faisceau électronique et limiter, dans une certaine mesure, l'effet thermique. L'aluminium, le cuivre et le carbone ont été employés à cet effet, sous des épaisseurs de l'ordre de 100 Å.

Le soufre est détecté par le rayonnement caractéristique de la raie $SK_\alpha = 5{,}37$ Å (la tension d'accélération des électrons est de 20 kV). Un échantillon de référence, préparé dans les mêmes conditions avec des fibres de laine Buenos-Aires d'une teneur en soufre total de 3 %, donne un signal moyen de 68 impulsions/s pour un bruit de fond de 1,5 impulsions/s. Cet échantillon a été choisi pour témoin d'étalonnage en raison de l'homogénéité de sa structure interne,telle qu'elle est révélée par le carbonate de thallium (*fig.* 2) ([8]).

Nous nous sommes inquiétés de la stabilité du signal à cause des effets thermiques possibles : pour des séries de 10 comptages successifs de 10 s, nécessitant un bombardement continu de 3 mn des mêmes points de la préparation, on enregistre des fluctuations de ± 30 coups, sans noter de dérive du signal (*voir* tableau I).

TABLEAU I.

Nombre d'impulsions en 10 s *des comptages successifs sur la même plage.*

Bruit de fond	15	12	14	15	15	16
Intensité du signal	1088	1071	1068	1117	1073	1116

La stabilité de la préparation sous bombardement électronique a été également vérifiée en enregistrant successivement plusieurs images X obtenues par balayage d'aires carrées de 60 à 80 μ de côté. Chaque prise de cliché exigeant 45 mn, les préparations ont subi des temps d'exposition pouvant atteindre 3 h, sans noter de différence dans l'aspect des images X obtenues.

TABLEAU II.

Nombre d'impulsions en 10 s *des plages étudiées.*

Fibre 1	1193	1240	1301	678	655	587	597	767	719	768
» 2	994	1072	979	716	560	546	736	763	1015	–
» 3	992	1022	1234	1094	797	648	619	615	–	–

L'échantillon étudié a été prélevé dans une toison Mérinos Rambouillet, dégraissée par extraction au dichlorométhane. La microsonde électronique permet d'établir nettement une bipartition du soufre présent dans la section transversale de cette laine; cette bipartition délimite ainsi deux plages caractérisées par des niveaux d'énergie du signal relatif au soufre nettement différents et une variation importante du noircissement sur les images X des champs étudiés. Le tableau II montre les intensités relevées pour des mesures effectuées suivant la périphérie des coupes, à l'intérieur de trois fibres prises au hasard.

Les figures 3 *a* et 3 *b* montrent que les images obtenues par balayage révèlent clairement une répartition bilatérale du soufre. Les figures 4 *a* et 4 *b* sont relatives aux *mêmes sections de fibres* que celles qui ont fourni les images de balayage X référencées 3 *a* et 3 *b*; elles ont été obtenues par photographie, en microscopie optique, des coupes minces teintes au bleu de méthylène.

L'examen comparatif de ces clichés confirme qu'il y a bien identité entre les plages riches en soufre et paracorticales d'une part (P), pauvres en soufre et orthocorticales d'autre part.

Par ailleurs, on a effectué 172 comptages pour évaluer la teneur en soufre des plages ainsi différenciées à la microsonde. Les mesures ont été opérées sur matériau vierge sans distinction possible des fractions ortho et paracorticales à raison de 6 à 10 pointés par fibre, en en suivant la périphérie. On remarque dans chaque série de mesures correspondant à une fibre le groupement des valeurs selon deux niveaux bien distincts, comme le montre déjà le tableau II. On calcule la valeur moyenne de ces niveaux. Les résultats obtenus pour 20 fibres de laine Rambouillet, comparés à ceux obtenus pour la laine témoin, permettent d'exprimer quantitativement les teneurs en soufre des fractions ortho et paracorticales : $S_{para} = 4{,}7_7$, $S_{ortho} = 2{,}9_8$. Le rapport des teneurs moyennes en soufre dans les deux régions s'établit à 1,60.

(*) Séance du 19 décembre 1966.

(1) M. Horio et T. Kondo, *Text. Res. J.*, 23, 1953, p. 373.

(2) M. Leveau, A. Parisot et N. Cebe, *Bull. I. T. F.*, 42, 1953, p. 2.

(3) P. Kassenbeck et M. Leveau, *Bull. I. T. F.*, 67, 1957, p. 7.

(4) P. Kassenbeck et R. Hagege, 3e *Cong. Intern. Rech. Text. Lainière*, Paris, 1965, Section I, p. 245.

(5) P. Kassenbeck, 3e *Cong. Intern. Rech. Text. Lainière*, Paris, 1965, Section I, p. 367.

(6) E. H. Mercer R. L. Golden et E. B. Jeffries, *Text. Res. J.*, 24, 1964, p. 615.

(7) J. Derminot, M. Tasdhomme et A. Parisot, 3e *Cong. Intern. Rech. Text. Lainière*, Paris, 1965, Section I, p. 379.

(8) P. Kassenbeck, J. Jacquemart et R. Monrocq, 3e *Cong. Intern. Rech. Text. Lainière*, Paris, 1965, Section I, p. 209.

(Laboratoire de Physique de l'I. T. F.,
35, rue de l'Abondance, Boulogne, Hauts-de-Seine
et Laboratoire de Rayons X du C. N. R. S.,
Bellevue, Hauts-de-Seine.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le système binaire eau-peroxyde d'hydrogène.* Note (*) de M. **Jean-Jacques Kessis**, présentée par M. Paul Pascal.

La partie 0-50 % du système H_2O-H_2O_2 est étudiée par analyse thermique différentielle à l'échauffement. On montre que la zone de solution solide du type de la glace, souvent mentionnée, n'existe pas. La trempe rapide des mélanges provoque une vitrification partielle; le verre formé a une composition fixe. Des cristaux de peroxyde d'hydrogène anhydre se forment, hors d'équilibre, dans les mélanges trempés.

Les équilibres liquide-solide du système eau-peroxyde d'hydrogène ont été étudiés par diverses méthodes. Les résultats de ces travaux rassemblés pour la plupart dans la monographie de Schumb, Satterfield et Wentworth ([1]) sont en bon accord en ce qui concerne la courbe liquidus et l'existence d'un composé défini, un dihydrate à fusion congruente. En revanche, certains chercheurs, notamment Kubaschewski et Weber ([2]) et avant eux Giguère et Maass ([3]), opérant au refroidissement, ont tracé un solidus limitant de vastes zones de solutions solides (ainsi celle de la glace s'étendant jusqu'à 30 % en poids); tandis que d'autres auteurs [([4]), ([5])], nient l'existence des solutions solides en se fondant sur diverses expériences. Bien que ces derniers aient avancé des arguments valables, la monographie déjà citée considère qu'un doute subsiste et indique sur le diagramme binaire le solidus de Kubaschewski et Weber.

Il était intéressant dans ces conditions d'appliquer au système eau-peroxyde d'hydrogène une méthode qui permette de trancher sans équivoque entre les deux thèses, d'autant que les exemples de solutions solides dérivés de la glace ne sont guère nombreux (à l'exception des clathrates). La méthode utilisée ici est l'analyse thermique différentielle à l'échauffement, dont les avantages dans l'étude des équilibres sont maintenant bien connus. On a de plus, comme dans des études antérieures ([6]) envisagé les phénomènes de transformation vitreuse et de cristallisation. L'appareillage est identique à celui de la référence citée ([6]).

La figure 1 montre les résultats concernant les équilibres solide-liquide. On y a représenté le graphique de Tammann de l'eutectique glace-dihydrate, c'est-à-dire l'évaluation de l'effet thermique (à partir de l'aire du pic différentiel) en fonction de la composition. Le palier d'eutexie est situé à — 52,2°C, en accord avec les précédents chercheurs. Le diagramme d'équilibre permet de conclure que la solution solide du type de la glace n'existe pas dans le système eau-peroxyde d'hydrogène. En effet d'une part on observe l'invariant eutectique jusqu'à la composition de 0,5 %, alors que dans l'hypothèse contraire il ne devrait pas apparaître au-dessous de 30 %; d'autre part la droite de Tammann, dont l'extrapolation donne la composition de la phase solide, passe par l'origine des compositions : le solide en équilibre est donc la glace pure.

Les points expérimentaux de Kubaschewski et Weber peuvent s'expliquer si l'on considère la méthode employée : l'analyse thermique au refroidissement enregistre des débuts de cristallisations, c'est-à-dire des phénomènes liés à l'apparition de germes et à la cinétique de cristallisation dans les liquides. Elle se prête donc assez mal à l'établissement des diagrammes d'équilibre lorsque la surfusion peut se produire. Dans le cas considéré, il est probable que la cristallisation de la glace s'est produite en deux étapes, la première sensiblement au niveau du liquidus, la seconde, plus bas, donnant une apparence de solidus.

Comme on l'a vu, la cristallisation est totale au refroidissement lent dans le système étudié. Il n'en est pas de même si les mélanges sont soumis

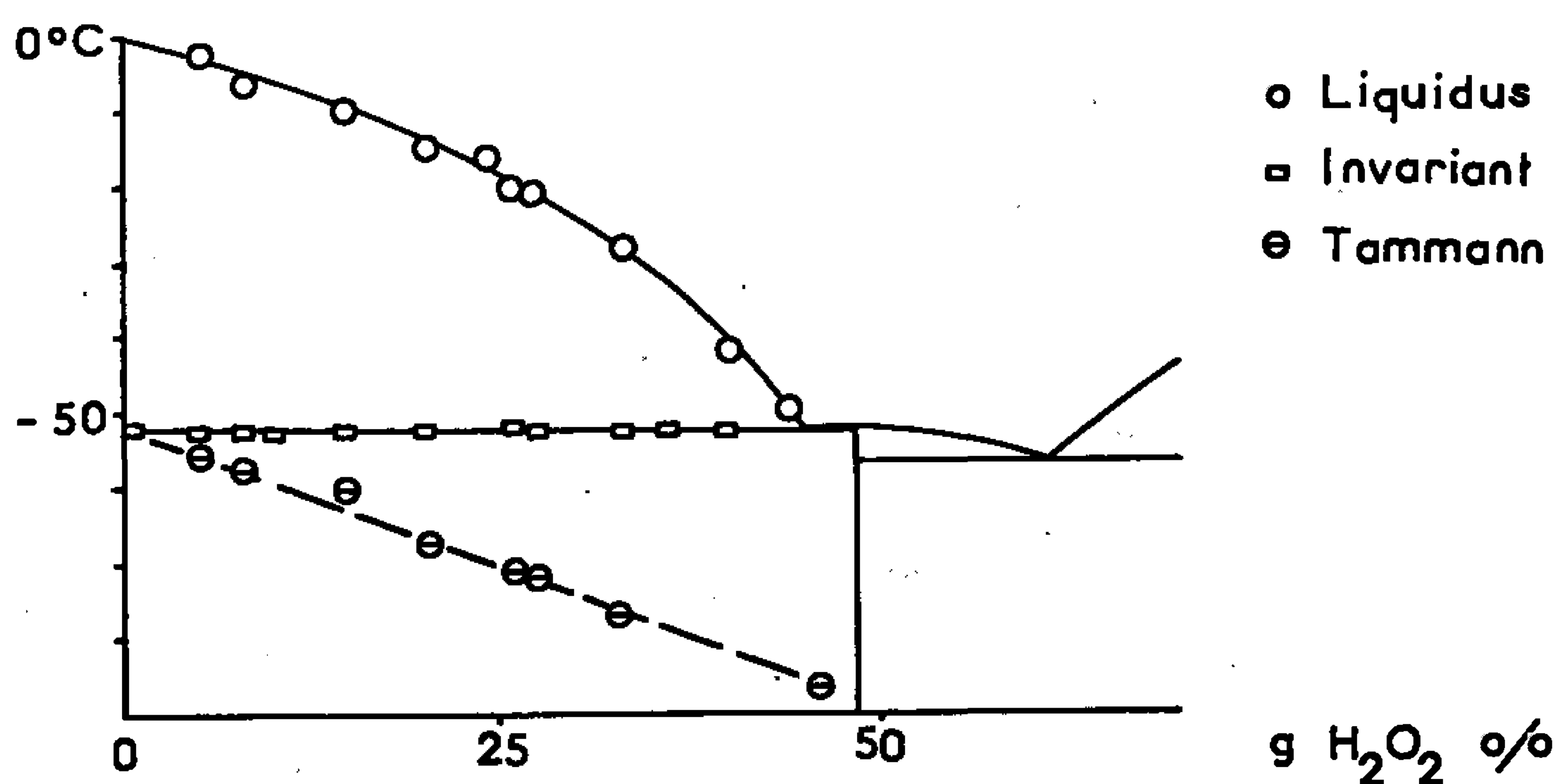


Fig. 1. — Diagramme d'équilibre.

à une trempe énergique (4°C/s). Dans ce cas, l'analyse thermique à l'échauffement, conduite en partant de la température de l'azote liquide, montre une série de phénomènes qui ne correspondent pas à des états d'équilibre au sens de la thermodynamique. L'ensemble de ces phénomènes apparaît sur la figure 2.

On observe en premier lieu *la transformation vitreuse*, caractérisée par un accident différentiel typique, de faible amplitude. Le domaine de transformation a été délimité par les points T_{gr} et T_{gf}, comme on l'a proposé dans le Mémoire déjà cité [6]. On peut extrapoler à concentration nulle les températures de transformation-limite suivantes : $T_{gr} = -139{,}0$ et $T_{gf} = -134{,}0$. On remarquera que le domaine de transformation vitreuse a une position sensiblement constante dans l'échelle des températures. C'est qu'il s'agit ici d'un verre résiduel de composition fixe, remplissant les intervalles entre les cristaux de glace. Ce phénomène est fréquent dans les systèmes binaires aqueux; Vuillard [7] en a donné plusieurs exemples, et récemment Chrétien et Pommier [8] ont mis en évidence trois verres de composition fixe dans le système H_2O-UCl_4.

On peut considérer, comme les auteurs anglo-saxons (Jones) l'eau comme un « formateur de verre » (ayant tendance à former un réseau tridimensionnel désordonné de molécules liées par liens hydrogène) analogue à la silice : et l'autre constituant comme « modificateur » pouvant favoriser la persistance de l'état vitreux. Dans ces conditions il faut noter que l'efficacité du peroxyde d'hydrogène comme modificateur est assez faible, puisqu'il faut tremper rapidement pour observer une vitrification partielle. Au contraire les sels à cation très polarisant comme LiCl (⁹) ou les corps ayant eux-mêmes des propriétés de « formateur de verre » comme certains

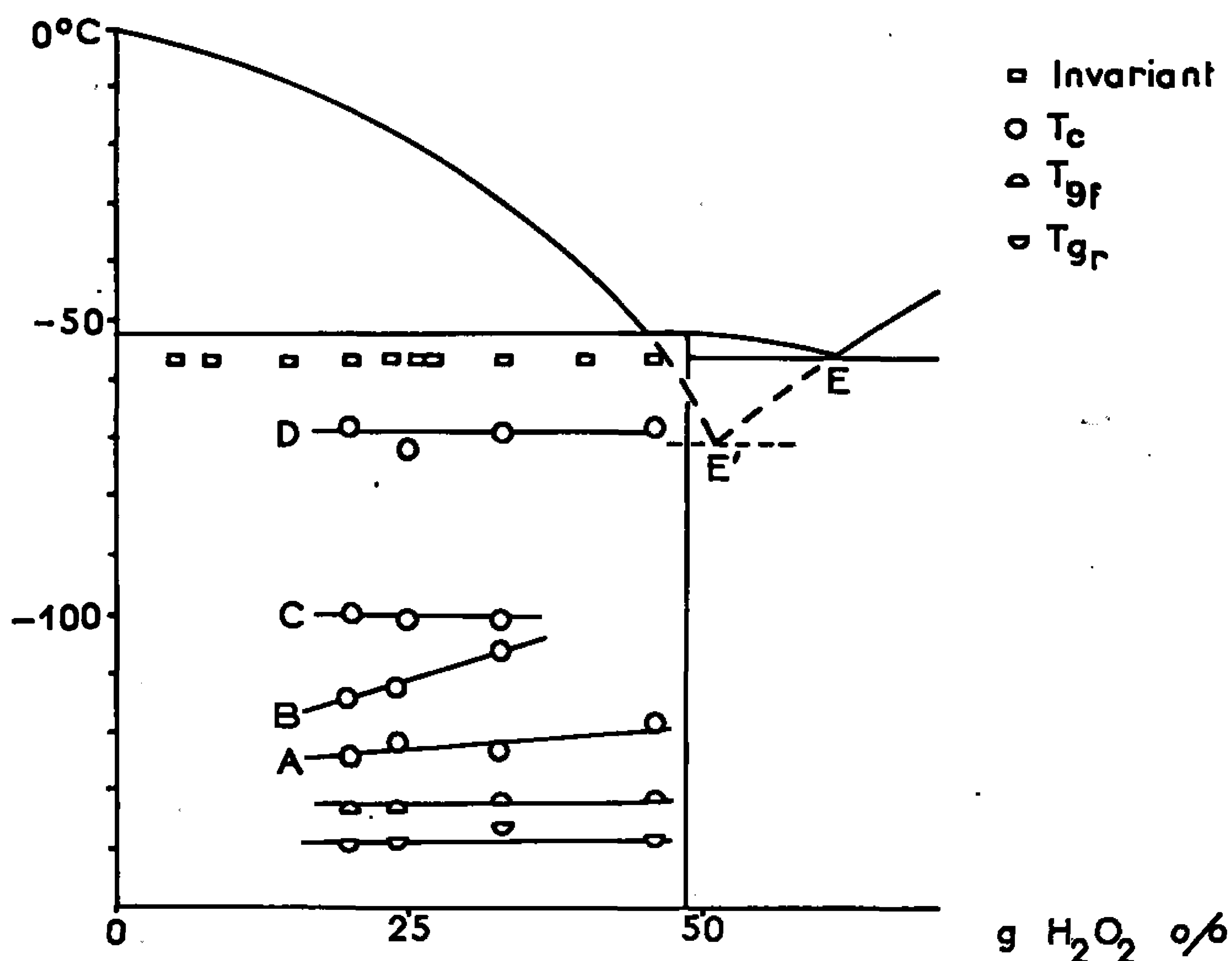


Fig. 2.

acides oxygénés (H_3PO_4) donnent des solutions aqueuses présentant une vitrification complète et tenace à certaines compositions, en général vers 25 % en poids : le problème est alors d'obtenir la cristallisation, et on y parvient en pratiquant des recuits prolongés.

On rencontre ensuite des *dégagements de chaleur*. Les températures de début de ces phénomènes, Tc, sont indiquées sur la figure 2. Elles se répartissent sur plusieurs courbes (A), (B), (C), (D), les deux premières correspondant aux dégagements de chaleur les plus importants. De plus une absorption de chaleur faible, ayant l'aspect différentiel d'une fusion eutectique, se produit de façon constante à — 56,6°C (E). Enfin, on observe l'eutectique à — 52,2°C et la fin de fusion normale.

On peut avancer une explication de ces phénomènes. Dans le système la glace cristallise toujours au refroidissement. Le verre résiduel, dont le point représentatif se situe sur le prolongement de la branche de glace

au niveau du domaine de transformation [*voir* par exemple ([9])] a donc une composition voisine de 65 %. A l'échauffement la seconde phase stable, c'est-à-dire le dihydrate, cristallise d'abord (courbe A). Le liquide résiduel s'enrichit encore en peroxyde d'hydrogène. Il y a donc possibilité de formation de cristaux de peroxyde anhydre : c'est le second phénomène, moins important (courbe B). Le mélange, alors entièrement cristallisé, est très hétérogène quant aux compositions, et trois phases y coexistent hors d'équilibre. Le phénomène (C), assez faible, et situé de façon constante à — 100°C est très probablement une réaction en phase solide entre la glace et le peroxyde anhydre, donnant la phase stable, le dihydrate. Cependant une certaine quantité de peroxyde d'hydrogène anhydre cristallisé va subsister. Cela rend possible un début de fusion eutectique métastable (E′) qu'on situe par extrapolation à — 70°C. Le liquide de fusion cristallise immédiatement en donnant le dihydrate : c'est le dégagement de chaleur faible observé à — 70° (courbe D). Enfin, on observe, hors de son domaine et jusqu'à la concentration de 5 %, le phénomène d'eutexie dihydrate-peroxyde anhydre (E).

En conclusion cette étude montre que les solutions solides du type de la glace n'existent pas dans le système H_2O-H_2O_2. Les phénomènes thermiques assez complexes observés à l'échauffement après une trempe rapide sont liés d'une part à une vitrification partielle, à laquelle correspond un domaine de transformation vitreuse qui a été délimité; d'autre part à l'existence dans les mélanges trempés de cristaux de peroxyde d'hydrogène anhydre apparaissant hors d'équilibre dans un domaine où les phases stables sont la glace et le dihydrate.

(*) Séance du 4 janvier 1967.

(1) SCHUMB, SATTERFIELD et WENTWORTH, *Hydrogen Peroxide*, Reinhold, New York, 1955.
(2) O. KUBASCHEWSKI et W. WEBER, *Z. Elektrochem*, 54, 1950, p. 200.
(3) P. A. GIGUERE et O. MAASS, *Can. J. Res.*, 18 B, 1940, p. 66.
(4) MIRONOV et BERGMAN, *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 81, 1951, p. 1081.
(5) GIGUERE, LIU, DUDGALE et MORRISON, *Can. J. Chem.*, 32, 1954, p. 117.
(6) J. J. KESSIS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 48.
(7) G. VUILLARD, *Thèse*, Paris, 1956.
(8) A. CHRETIEN et C. POMMIER, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 644.
(9) G. VUILLARD et J. J. KESSIS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 2063.

(*Laboratoire de Chimie minérale des Sels, Faculté des Sciences, 9, quai Saint-Bernard, Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Le bromite de baryum* $Ba(BrO_2)_2$. Note (*) de MM. **Bernard Tanguy, Bernard Frit, Georges Turrell** et **Paul Hagenmuller**, présentée par M. Paul Pascal.

Le bromite de baryum se forme par dégradation thermique ménagée de $Ba(BrO_3)_2$. Quelques propriétés physiques et chimiques ont été déterminées.

L'existence de bromites en solution aqueuse est connue depuis les travaux de J. Clarens [1]. Très instables, ils se forment intermédiairement lors de la dismutation des hypobromites en bromates et bromures. Une série de brevets récents signale la possibilité d'isoler des bromites alcalins ou alcalino-terreux hydratés à partir de telles solutions par cristallisation suivie de purifications diverses. Deux de ces brevets mentionnent la formation d'un bromite anhydre $NaBrO_2$ par dessiccation sous vide d'un composé à $3 H_2O$; aucune étude analytique du produit obtenu n'est signalée et les deux spectres de diffraction X destinés à le caractériser diffèrent totalement [J. Meybeck, J. Leclerc, R. Kircher [2], J. Leclerc et R. Kircher [4], R. Kircher et R. Periat [4]].

La tendance très marquée des bromites à l'hydrolyse nous a amenés à envisager leur préparation par voie sèche. C'est ainsi que nous avons obtenu en 1965 le bromite de lithium $LiBrO_2$ [5] par action du bromure sur le bromate; $LiBrO_2$ a été caractérisé et étudié. Cette méthode n'a pu être transposée au sodium et au potassium.

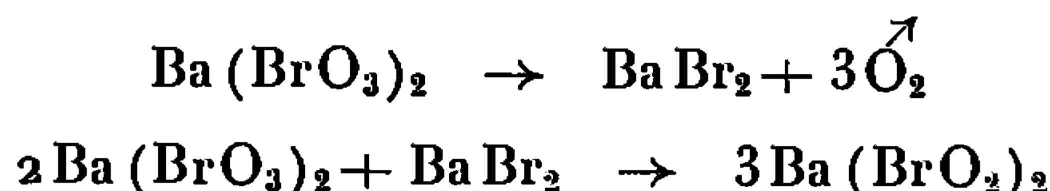
L'expérience montre que sous pression d'oxygène de 1 atm le bromate de baryum se décompose dès 250°C selon une loi sigmoïdale avec départ d'oxygène et formation de bromure. L'analyse radiocristallographique indique l'apparition en cours de décomposition d'une phase intermédiaire.

Lorsque la pyrolyse est effectuée à 270°C, le bromate a totalement disparu après un temps de chauffe qui dépend de la quantité mise en œuvre et de la géométrie de l'appareillage, mais qui est sensiblement d'une dizaine d'heures; 60 % environ de l'oxygène présent se sont alors dégagés.

Le bromure formé est séparé du mélange obtenu par extraction à l'éthanol anhydre. Une étude analytique indique que le résidu correspond, quelle que soit la température de pyrolyse, à la composition $Ba(BrO_2)_2$:

	% expér.	% théor.
Ba	38,1	38,02
Br	44,6	44,35
O	17,3	17,63

L'expérience montre que le bromite obtenu est thermiquement moins stable que le bromate. Cette remarque, ainsi que l'allure des isothermes de décomposition de $Ba(BrO_3)_2$, implique une formation secondaire à vitesse élevée par interaction du bromure obtenu sur le bromate résiduel :



$$Ba(BrO_3)_2 \rightarrow BaBr_2 + 3O_2\nearrow$$
$$2Ba(BrO_3)_2 + BaBr_2 \rightarrow 3Ba(BrO_2)_2$$

Sous pression d'oxygène d'une atmosphère $Ba(BrO_2)_2$ se décompose dès 220°C; la vitesse de dégradation ne devient cependant appréciable qu'au-delà de 280°C. La réaction s'effectue avec départ d'oxygène et formation de bromure, elle confirme l'étude analytique :



$$Ba(BrO_2)_2 \rightarrow BaBr_2 + 2O_2\nearrow$$

L'impossibilité d'obtenir le bromite de lithium par décomposition thermique du bromate en l'absence de bromure s'explique par la différence de stabilité très marquée des deux composés du lithium : à 250°C, température à laquelle débute la dégradation de $LiBrO_3$, $LiBrO_2$ est instantanément décomposé.

En présence d'eau $Ba(BrO_2)_2$ se dismute en bromate et bromure, dont une évaporation à sec laisse subsister le mélange :



$$3BrO_2^- \rightarrow 2BrO_3^- + Br^-.$$

Le pouvoir oxydant permet un dosage iodométrique :



$$BrO_2^- + 4I^- + 4H^+ \rightarrow Br^- + 2I_2 + 2H_2O.$$

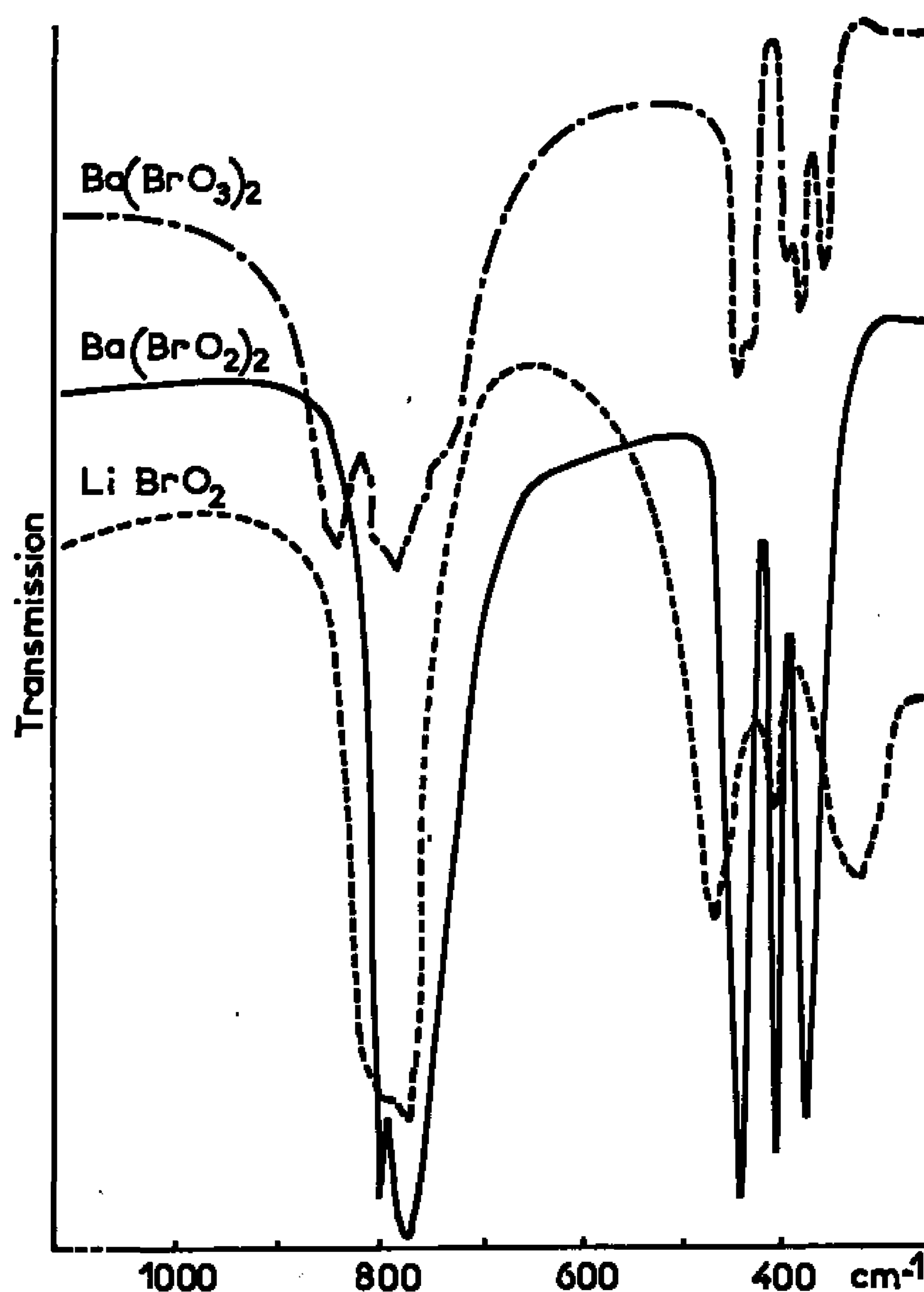
Le tableau suivant donne les raies les plus fortes du spectre Debye-Scherrer obtenu avec la raie K_α du cuivre :

d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.
4,37.......	8	2,61.......	17	1,95.......	9	1,58.......	9
4,01.......	20	2,40.......	17	1,87.......	17	1,56.......	17
3,62.......	8	2,25.......	12	1,82.......	7	1,52.......	11
3,44.......	13	2,22.......	10	1,75.......	7		
2,94.......	100	2,17.......	22	1,71.......	7		
2,77.......	25	2,08.......	6	1,63.......	21		

$Ba(BrO_2)_2$ semble correspondre à un système à plus de deux paramètres.

Les spectres d'absorption infrarouge obtenus sur des poudres en suspension dans le nujol entre deux faces de bromoiodure de thallium ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre « Perkin-Elmer n° 521 » entre 4 000 et 250 cm^{-1} (6) (*figure*).

On peut admettre raisonnablement que l'ion BrO_2^- comporte une structure triangulaire analogue à celle de ClO_2^-, l'hybridation de l'halogène étant du type sp^2. De tels groupements possèdent trois vibrations fondamentales actives en infrarouge : la fréquence ν_3 de la vibration de valence asymétrique est légèrement supérieure en général à ν_1, celle de la vibration de valence symétrique; la fréquence de déformation ν_2 leur est très inférieure. Les attributions sont effectuées par analogie avec celles de J.-P. Mathieu



pour l'ion ClO_2^- ([7]). L'éclatement de la bande voisine de 400 cm^{-1} résulte de la symétrie du cristal; les données permettent le calcul des constantes de force et une estimation des angles de liaisons. La valeur obtenue pour $\widehat{OClO}$, bien qu'approximative, est en parfait accord avec celle calculée à partir de la structure cristalline du chlorite d'ammonium établie par Lévi et Scherillo ([8]) :

	ν_1 (cm^{-1}).	ν_2 (cm^{-1}).	ν_3 (cm^{-1}).	$k_1 . 10^{-5}$ (dyn/cm).	$k\delta/l^2 . 10^{-5}$ (dyn/cm).	2α.
ClO_2^-......	790	400	840	4,25	0,55	106°
BrO_2^-......	775	400	800	4,87	0,63	102°

L'angle de liaison relatif à l'ion bromite est donc inférieur à celui du chlorite, propriété que laissait prévoir la plus grande délocalisation des doublets non engagés du brome.

(*) Séance du 4 janvier 1967.

(1) J. Clarens, *Comptes rendus*, 156, 1913, p. 1998; 157, 1913, p. 216; *Thèse*, 1913.

(2) J. Meybeck, J. Leclerc et R. Kircher, Brevet d'invention, P. V. n° 713.245, n° 1.216.216, publié le 22 avril 1960.

(3) J. Leclerc et R. Kircher, 1re addition au brevet d'invention n° 1.216.216, P.V. n° 735.806, n° 72.718, publiée le 28 avril 1960.

(4) R. Kircher et R. Periat, 3e addition au brevet d'invention n° 1.216.216, P. V. n° 768.739, n° 73.774, délivrée le 5 septembre 1960.

(5) P. Hagenmuller et B. Tanguy, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3974.

(6) Les spectres infrarouges ont été établis au laboratoire de Spectroscopie infrarouge de la Faculté des Sciences de Bordeaux.

(7) J.-P. Mathieu, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2272.

(8) G.-R. Levi et A. Scherillo, *Z. Krist.*, 76, 1931, p. 431.

(Service de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Bordeaux, associé au C.N.R.S.,
351, *cours de la Libération, Talence, Gironde.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *L'ammonioborite dans le système ternaire des borates d'ammonium en présence d'eau.* Note (*) de M. **Paul Tolédano** et Mlle **Marie-Annick Matringe**, présentée par M. Paul Pascal.

Le système ternaire H_2O-$(NH_4)_2O$-B_2O_3 a été étudié jusqu'à 100°C, mettant en évidence la cristallisation de l'ammonioborite, $(NH_4)_2O.5B_2O_3.5\ 1/3\ H_2O$, à partir des solutions aqueuses. Le domaine de ce sel s'étend vers les basses températures jusqu'à la nappe de la glace. Un nouveau pentaborate d'ammonium est également signalé.

L'ammonioborite est un pentaborate d'ammonium naturel trouvé en Italie à Larderello. Schaller ([1]) l'a décrit en 1933 et lui a attribué la formule $(NH_4)_2O.5B_2O_3.5H_2O$. Plus récemment Clark et Christ ([2]), à la suite de mesures radiocristallographiques combinées avec l'étude de la densité de ce minéral, ont conclu à une composition un peu plus riche en eau : $(NH_4)_2O.5B_2O_3.5\ 1/3H_2O$.

Ce minéral a pu être synthétisé [([1]), ([2])] à partir de cristaux humides de pentaborate d'ammonium octohydraté maintenus plusieurs semaines à 95°. Cependant ce sel n'est, jusqu'ici, jamais apparu dans les isothermes du système ternaire H_2O-$(NH_4)_2O$-B_2O_3 [([3]), ([4])].

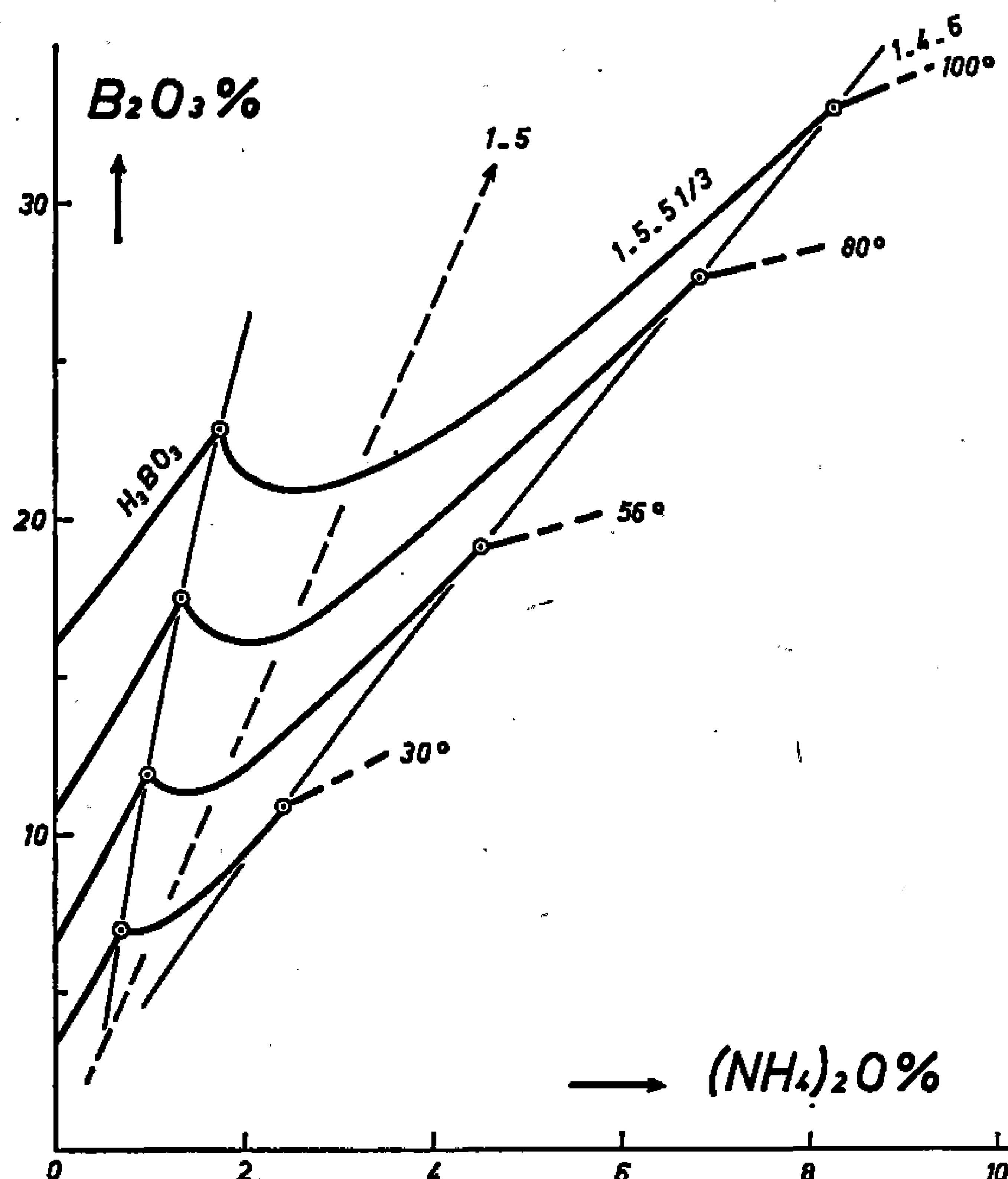
Les équilibres liquide-solide de ce système ont en particulier été étudiés de la nappe de la glace jusqu'à 56° par l'un d'entre nous ([4]) sans manifestation de l'ammonioborite. Il y avait cependant lieu de penser que la cristallisation de ce composé à partir de ses solutions devait être possible. Nous avons étendu l'exploration, après la mise au point d'un appareillage spécial, aux isothermes 80 et 100°. L'ensemble de cette étude fera l'objet d'une publication ultérieure; seuls, sont présentés dans cette Note, les résultats relatifs à l'ammonioborite.

Dès les premières mesures de solubilité vers 80 ou 100°, il s'est avéré que les équilibres entre le pentaborate octohydraté et les solutions saturées étaient tous métastables; la phase solide stable étant l'ammonioborite, qui précipite après quelques heures d'agitation à 100°, quelques jours à 80°. Ce sel a été identifié par son diagramme de diffraction de rayons X([2]); l'analyse chimique et la méthode des « restes » ayant d'autre part confirmé qu'il s'agissait bien d'un pentaborate d'ammonium d'hydratation voisine de $5\ 1/3H_2O$.

L'importance de la branche de solubilité de ce sel incitait à reprendre l'exploration du domaine du pentaborate aux températures inférieures. Deux portions d'isothermes ont été dressées à 56 et 30°. Afin de détruire les équilibres métastables souvent tenaces, les ensembles ont été préparés en se servant d'ammonioborite ou en incorporant dans les mélanges des cristaux de ce sel. La durée d'agitation a excédé une dizaine de jours. Tous

les équilibres relatifs à l'octohydrate ([4]) se sont révélés métastables, ainsi qu'une partie des équilibres relatifs à l'acide borique d'une part, au tétraborate hexahydraté d'autre part.

La figure reproduit une portion limitée du système ternaire H_2O-$(NH_4)_2O$-B_2O_3 avec les branches relatives à l'ammonioborite à 100, 80, 56 et 30°. Les équilibres métastables dus à la cristallisation du pentaborate octohydraté n'ont pas été figurés.



Le tableau suivant rassemble les coordonnées des points invariants isothermes qui délimitent le domaine de l'ammonioborite.

Phases solides.	Composition pondérale.	30°.	56°.	80°.	100°.
H_3BO_3 + ammonioborite...	$(NH_4)_2O$ (%)........	0,69	0,98	1,35	1,79
	B_2O_3 (%)...........	7,00	11,95	17,52	22,94
Ammonioborite	$(NH_4)_2O$ (%).......	2,40	4,50	6,84	8,25
+ $(NH_4)_2O.4B_2O_3.6H_2O$.	B_2O_3 (%)...........	10,85	19,10	27,65	32,83

Il semble bien que la nappe de l'ammonioborite s'étende vers les basses températures jusqu'à la nappe de la glace, la solubilité de ce sel demeurant congruente jusqu'aux environs de 10°.

Le tableau suivant présente quelques valeurs de la solubilité de ce composé, et de celle (métastable) de l'octohydrate [([3]), ([4])], exprimées en masse de sel anhydre pour 100 g de solution.

t(°C)	18.	20.	30.	56.	80.	90.	100.
$(NH_4)_2O.5B_2O_3.5\ 1/3\ H_2O$	6,32	–	8,29	13,04	18,75	–	24,60
$(NH_4)_2O.5B_2O_3.8H_2O$	–	6,92	8,78	16,67	–	30,29	–

A 30° et aux températures inférieures, la réalisation des équilibres s'est avérée difficile par suite de la cristallisation d'un autre pentaborate d'ammonium dont la branche de solubilité métastable s'interpose entre celle, métastable également, du pentaborate octohydraté, et celle, stable, de l'ammonioborite.

Ce nouveau sel se conserve à la température ordinaire. Il a été soumis à l'examen radiocristallographique et son diagramme de poudre a pu être obtenu. L'analyse chimique des cristaux lavés et séchés, ainsi que l'étude thermogravimétrique incitent à attribuer à ce pentaborate un degré d'hydratation de $8H_2O$. Ce composé serait alors une variété allotropique du pentaborate d'ammonium octohydraté déjà connu. L'étude de cette nouvelle espèce chimique est actuellement en cours.

Préparation de l'ammonioborite. — La méthode utilisée pour préparer l'ammonioborite est basée sur la grande différence de solubilité du pentaborate octohydraté et de l'ammonioborite à 100°. Elle est rapide, les équilibres des solutions avec l'ammonioborite s'établissant assez vite à cette température.

Le mélange réactionnel est composé d'octohydrate, auquel on additionne la quantité d'eau bidistillée juste suffisante pour dissoudre tout le solide à 100°. Ce mélange, contenu dans un flacon fermé, est maintenu au bain-marie. L'agitation se fait au moyen d'un barreau magnétique enrobé de téflon, entraîné de l'extérieur par un aimant rotatif. Après quelques heures, un précipité se forme; la précipitation est complète au bout de 24 à 48 h.

Pour séparer le précipité des eaux-mères, il faut éviter de laisser le mélange refroidir : bien que l'ammonioborite constitue toujours la phase stable aux températures inférieures, l'octohydrate reprécipite plus rapidement que lui et subsiste un certain temps à l'état métastable.

Le précipité est rapidement filtré à chaud, essoré et séché. L'examen radiocristallographique confirme qu'il s'agit bien d'ammonioborite.

(*) Séance du 9 janvier 1967.

(1) W. T. SCHALLER, *Amer. Minerai.*, 18, 1933, p. 480.
(2) J. R. CLARK et C. L. CHRIST, *Amer. Minerai.*, 44, 1959, p. 1150.
(3) SBORGI et coll., *Atii Accad. Lincei*, Rend., 21, 1912, p. 855; 22, 1913, p. 90; 24, 1915, p. 1125; 25, 1916, p. 386; 30, 1921, p. 189; 31, 1922, p. 324; *Atti Accad. Lincei*, Mem., 13, 1922, p. 570.
(4) P. TOLÉDANO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 6, 1966, p. 1933.

(*Laboratoire de Chimie minérale des Sels,*
9, quai Saint-Bernard, Paris, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Six nouveaux nitrures ternaires du manganèse. Étude des transitions du premier ordre dans les nitrures et carbures complexes de structure perowskite* (1). Note (*) de MM. **Roland Madar**, **Lucien Gilles**, **Alain Rouault**, **Jean-Pierre Bouchaud**, Mme **Eliane Fruchart**, MM. **Gérard Lorthioir** et **Robert Fruchart**, transmise par M. Georges Chaudron.

Six nouveaux nitrures de manganèse du type perowskite ont été identifiés : Mn_3AuN, Mn_3HgN, Mn_3SnN, Mn_3PtN, Mn_3PdN, Mn_3RhN. Étude des transitions du premier ordre qui interviennent dans Mn_3GaC, Mn_3GaN, Mn_3ZnC, Mn_3ZnN et leurs solutions solides.

Dans une Note précédente (2) nous avons signalé l'existence de quatre nouveaux nitrures de type perowskite. En utilisant les mêmes techniques de préparation et d'étude, nous avons mis en évidence l'existence de

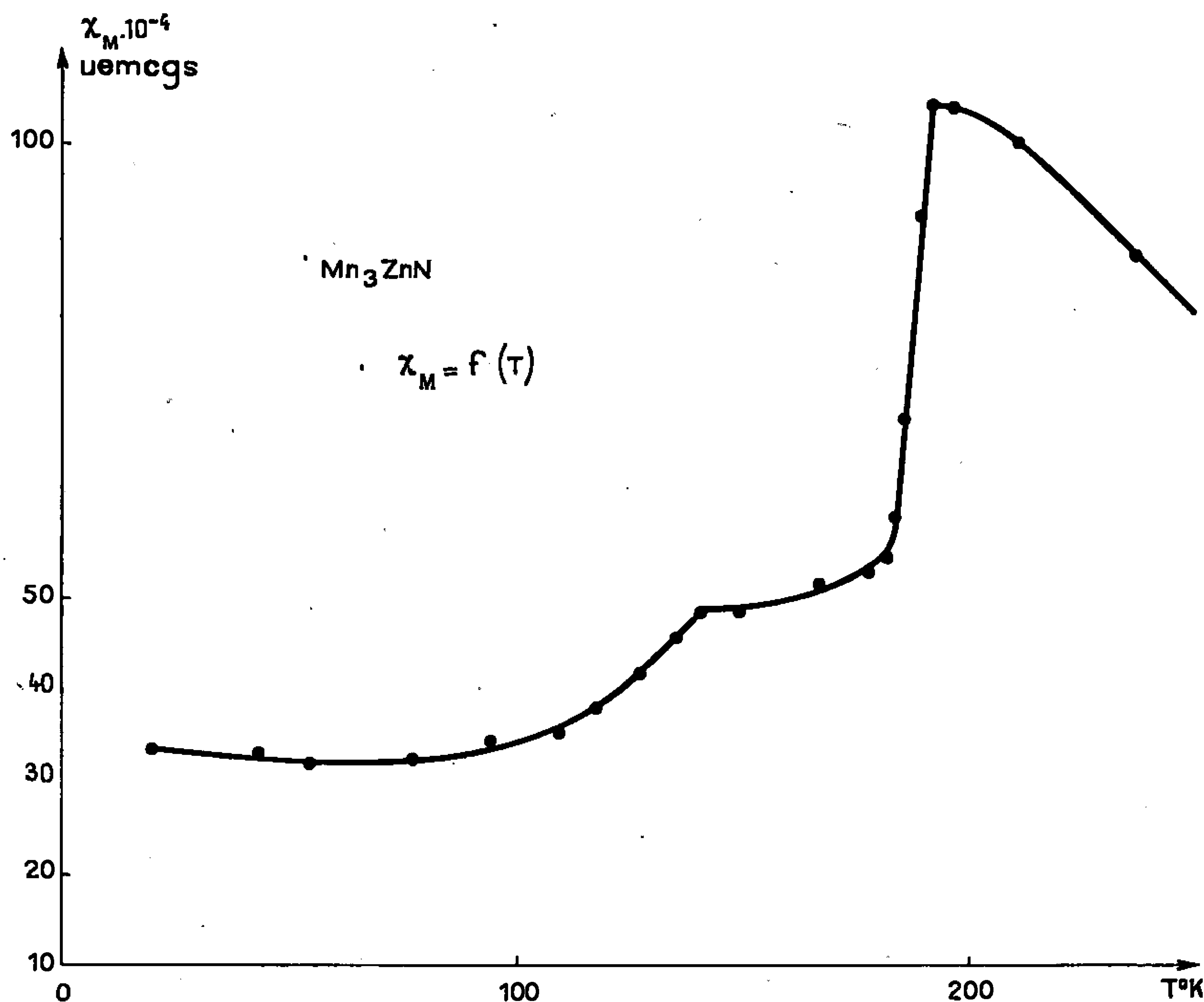


Fig. 1. — Susceptibilité de Mn_3ZnN

six nouvelles phases de type perowskite : les voici désignées par leur formule chimique, accompagnées de leur paramètre cristallin :

Mn_3AuN : $a = 4{,}023_5$ Å ; Mn_3PtN : $a = 3{,}968_5$ Å ;
Mn_3HgN : $a = 4{,}072_0$ Å ; Mn_3PdN : $a = 3{,}979_0$ Å ;
Mn_3SnN : $a = 4{,}058_5$ Å ; Mn_3RhN : $a = 3{,}928_0$ Å.

Le fait que le carbure Mn_3GaC de structure perowskite présente une transition du 1er ordre antiferro-ferromagnétique [(3), (4), (5), (9)], que le nitrure Mn_3GaN (6) et le carbure Mn_3ZnC (7) présentent eux aussi une transition nous a incités à entreprendre une étude systématique des propriétés cristallographiques et magnétiques des nitrures et carbures ternaires de manganèse ainsi que de leurs solutions solides.

Cette étude a révélé parmi d'autres faits que le composé Mn_3ZnN possédait également une transition du premier ordre à 183°K. Comme dans le cas

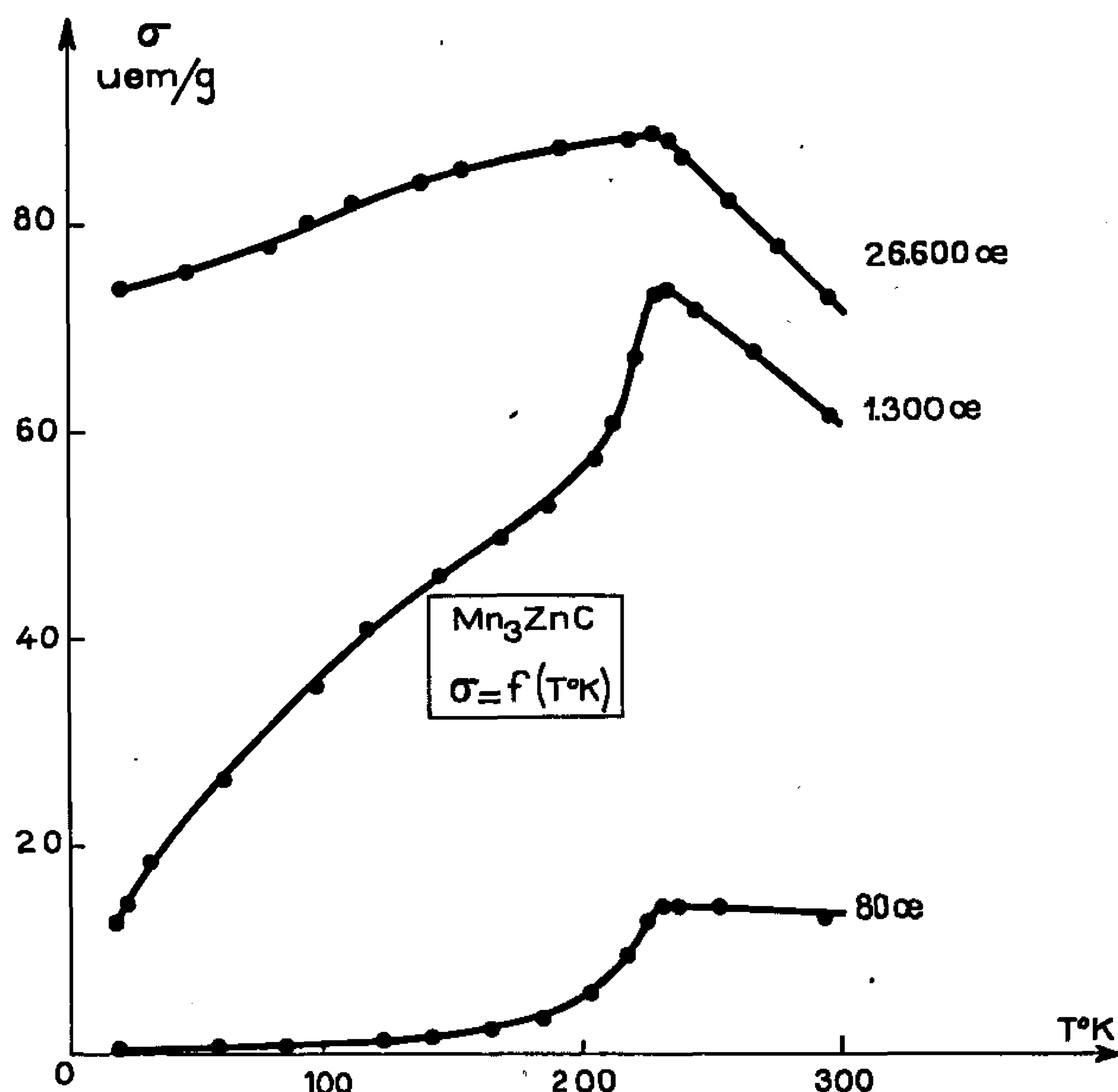


Fig. 2. — Courbes d'aimantation de Mn_3ZnC à divers champs
(Refroidissement effectué sous champ magnétique nul.)

de Mn_3GaN, la transition de Mn_3ZnN s'accompagne d'une contraction brutale de la maille lors de la montée en température, sans changement de structure cubique (à la précision des mesures de l'ordre de 1/10 000) : la variation relative de paramètre $\Delta a/a$ lors de la transition, est de $-1{,}7.10^{-3}$. Cette transition s'accompagne d'un effet endothermique important et d'une brutale augmentation de la susceptibilité magnétique (*fig.* 1). Une étude par diffraction neutronique permettra de préciser éventuellement l'ordre magnétique en dessous du point de transition dans Mn_3ZnN et Mn_3GaN. Une analyse des raies de surstructure 100 et 110, de part et d'autre de la transition dans Mn_3GaN, n'a révélé aucune modification d'intensité (montage en transmission précision des mesures 5/100). L'azote et le gallium restent ordonnés, par conséquent, ces transitions ne résultent pas d'une transformation ordre-désordre d'origine structurale.

L'étude des solutions solides des phases $Mn_3\,Zn_{1-x}Ga_xN$ s'avérait *a priori* intéressante puisque les nitrures Mn_3ZnN et Mn_3GaN possèdent l'un et l'autre une transition du premier ordre respectivement à 183 et à 298°K [6]. On constate que la solution solide est continue et que le point de transition varie linéairement en fonction de x.

De nombreuses solutions solides du type $Mn_3A_{1-x}B_xN$ ont été préparées et sont étudiées. Si l'un des termes extrêmes ($x = 0$) présente des propriétés ferro-magnétiques, on constate que la transition du premier ordre qui carac-

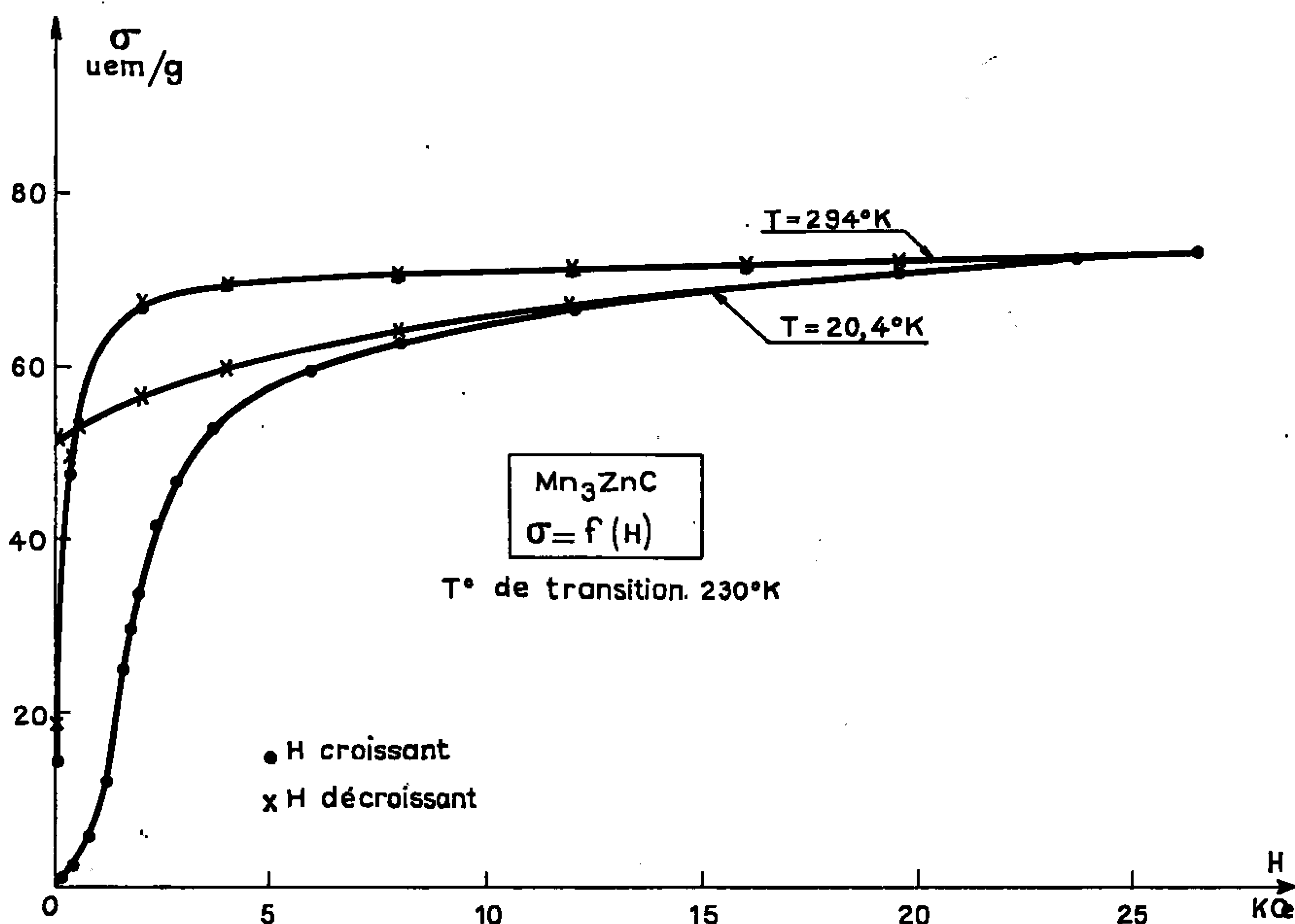


Fig. 3. — Cycles d'aimantation de $Mn_3\,Zn\,C$ en dessous et en dessus de la transition. (Refroidissement effectué sous champ magnétique nul.)

térise l'autre terme extrême ($x = 1$) peut se prolonger dans le domaine ferromagnétique : l'aimantation subit alors une augmentation brutale, au passage de la transition. Il en est ainsi par exemple pour les solutions solides : $Mn_3Mn_{1-x}Ga_xN$, $Mn_3Mn_{1-x}Zn_xN$, $Mn_3Cu_{1-x}Zn_xN$, $Mn_3Ag_{1-x}Zn_xN$ etc.

L'existence de transition du premier ordre dans les composés du type perowskite nous a amenés à un nouvel examen du comportement magnétique du carbure Mn_3ZnC (*fig.* 2). Cette phase étudiée par Butters et Myers [(7), (8)] présente selon ces auteurs une transition ferri-ferromagnétique à 233°K. La transformation de Mn_3ZnC est rendue plus complexe par le fait qu'elle est accompagnée d'une déformation quadratique de la maille. Nous avons établi, par nos essais, que Mn_3ZnC a en réalité à basse température, un comportement métamagnétique : le champ seuil est de l'ordre de 1000 Oe à 77°K, de 1800 Oe à 20°K.

Un cycle d'aimantation à basse température fait apparaître une forte hystérèse (*fig.* 3) qui a pu faire croire au ferrimagnétisme. Cette forte aimantation rémanente disparaît complètement par un chauffage au-delà du point de transition suivi d'un refroidissement hors du champ magnétique.

(*) Séance du 7 décembre 1966.

(1) Travail effectué avec l'aide de la D. R. M. E.

(2) SAMSON, BOUCHAUD et FRUCHART, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 392.

(3) BOUCHAUD et FRUCHART, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 458.

(4) BOUCHAUD, FRUCHART, GUILLOT, BARTHOLIN et CHAISSE, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 655.

(5) BOUCHAUD, FRUCHART, PAUTHENET, GUILLOT, BARTHOLIN et CHAISSE, *J. Appl. Phys. Magn.*, 37, 1966, p. 3.

(6) BOUCHAUD, Mme E. FRUCHART, LORTHIOIR et FRUCHART, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 640.

(7) BUTTER et MYERS, *Phil. Mag.*, 46, 1955, p. 132.

(8) BROCKHOUSE et MYERS, *Canad. J. Phys.*, 35, 1957, p. 313.

(9) GUILLOT et PAUTHENET, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 527.

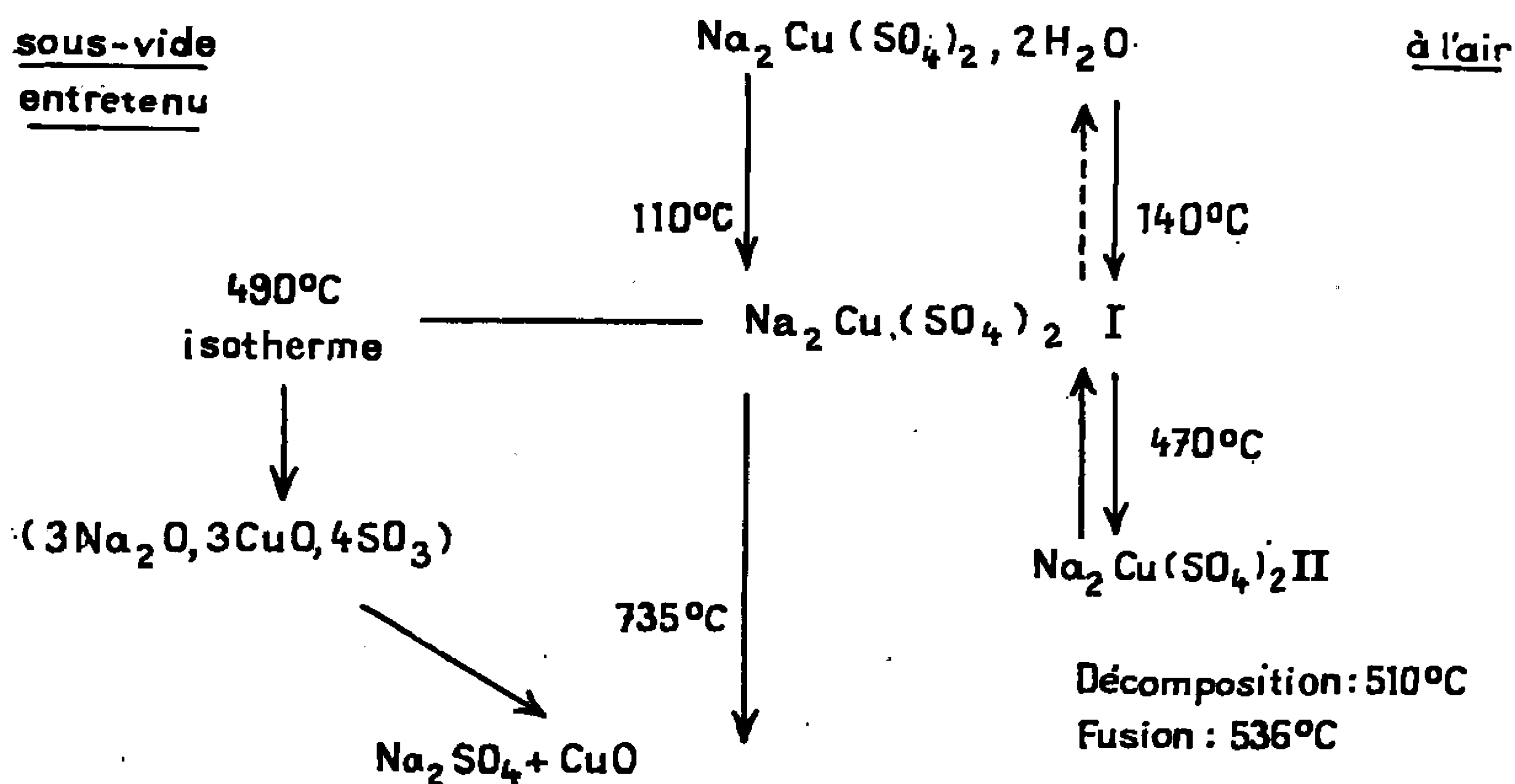
(Centre d'Études de Chimie Métallurgique de Vitry, 15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quelques propriétés de l'espèce cristalline* $Na_2Cu(SO_4)_2$ *et de son hydrate* $Na_2Cu(SO_4)_2, 2H_2O$. Note (*) de MM. **Pierre Silber** et **Louis Cot**, présentée par M. Georges Champetier.

La thermolyse du dihydrate sous vide laisse le résidu pulvérulent $CuO + Na_2SO_4$. A l'air, l'espèce cristalline $Na_2Cu(SO_4)_2$ est stable pratiquement jusqu'à la fusion. Cette espèce subit une transformation cristalline réversible, et sa fusion est congruente. La structure du dihydrate permet d'expliquer sa relative inertie et les singularités observées par tensiométrie dans le système $Na_2Cu(SO_4)_2-H_2O_{vap}$.

La bibliographie ne donne que quelques indications fort imprécises sur les propriétés du sel $Na_2Cu(SO_4)_2, 2H_2O$ (1). La préparation de ce dernier est pourtant facile puisqu'il se manifeste avec une solubilité congruente dans le système $H_2O-Na_2SO_4-CuSO_4$ (2). Nous avons étudié sa décomposition par thermogravimétrie à l'air et sous vide entretenu (montée de température de 10°/h) et par analyse thermique différentielle, avec contrôle des solides aux rayons X.

Le tableau schématise nos résultats.



Par perte franche de deux molécules d'eau, l'hydrate considéré donne l'espèce cristalline définie $Na_2Cu(SO_4)_2$ de couleur bleue très pâle. Le comportement thermique de cette dernière à l'air se distingue profondément de celui sous vide.

1° Sous vide entretenu, le sel $Na_2Cu(SO_4)_2$ se décompose avec perte d'anhydride sulfurique dès 110°C, température à laquelle il est formé à partir du dihydrate, et laisse comme résidu, au-dessus de 735°C, un mélange pulvérulent d'oxyde CuO et de sulfate disodique; il n'y a pas fusion dans ces conditions.

Cette décomposition est modérée et progressive jusque vers 460°C; elle s'accélère au-dessus. Un composé intermédiaire est formé, qu'un essai isotherme à 490°C permet d'isoler : il s'agit d'un produit vert, de diagramme Debye-Scherrer caractéristique, dont la composition correspond à la formule dualistique $3 Na_2O$, $3 CuO$, $4 SO_3$.

Notons que la température à laquelle la décomposition du sel $Na_2Cu(SO_4)_2$ s'accélère coïncide sensiblement avec celle de la transformation cristalline mentionnée plus loin; elle correspond aussi à celle de formation du composé vert qui n'a pas été décelé à température plus basse. Une corrélation entre ces divers phénomènes n'est pas exclue. On sait en particulier que de nombreux solides manifestent une réactivité accrue aux températures où ils subissent une transformation cristalline. Mais dans notre cas, l'expérience n'a pas permis d'établir de corrélation indiscutable en ce qui concerne l'apparition du produit vert.

2° A l'air, le sel $Na_2Cu(SO_4)_2$ est stable de 140°C, température à laquelle il est formé dans nos conditions expérimentales à partir du dihydrate, pratiquement jusqu'à 536°C où il fond. Une décomposition du solide avec perte d'anhydride sulfurique peut être décelée à partir de 510°C. Ce début de décomposition est toutefois négligeable au cours d'une opération usuelle de thermogravimétrie ou de fusion. Des essais isothermes ont en effet révélé une perte de poids de 1 % au bout de 12 jours à 510°C, et de 0,5 % au bout de 15 h à 524°C. Mais cette décomposition devient importante une fois le produit fondu.

Le sel $Na_2Cu(SO_4)_2$ subit une transformation cristalline réversible à 470°C. La variété cristalline II, formée au-dessus de 470°, se maintient à la température du laboratoire après trempe, ce qui permet de la différencier de la variété I à l'aide de diagrammes Debye-Scherrer. La trempe doit être énergique, sinon les échantillons renferment les deux variétés cristallines.

Une fois la variété II obtenue, le retour à la variété I s'opère par recuit, par exemple à 300°C.

Cette transformation cristalline n'est pas signalée par les auteurs qui ont étudié le système binaire Na_2SO_4-$CuSO_4$ [(3), (4)]. D'après nos vérifications, elle s'y manifeste de façon indéniable sur les courbes de refroidissement, mais avec plus ou moins de netteté pour des mélanges qui renferment un excès de l'un ou l'autre des deux sulfates simples. Les diagrammes publiés [(3), (4)] doivent être rectifiés sur ce point, et aussi sur le point suivant. Le solide $Na_2Cu(SO_4)_2$ passait pour se décomposer au-dessus de 490°C avec formation de sulfate $CuSO_4$ et de solution solide $Na_2SO_4 + CuSO_4$. Nous trouvons qu'il ne se décompose pas avant fusion si l'on néglige la légère perte d'anhydride sulfurique signalée plus haut, et que cette fusion est congruente. En effet, dans le système binaire Na_2SO_4-$CuSO_4$, le liquidus présente un maximum à 536°C pour la

composition correspondant à la formule $Na_2Cu(SO_4)_2$. De part et d'autre de ce maximum, le second effet thermique des courbes de refroidissement, qui correspond au solidus, suit immédiatement ou bien est confondu avec le premier. Dans la région plus riche en sulfate de sodium, l'effet thermique maximal se situe à 532°C pour 45,5 moles de $CuSO_4$ pour 100 moles de mélange, et dans la région plus riche en sulfate de cuivre à 523°C pour 58,5 moles de $CuSO_4$. Nous n'avons pas pu construire de triangles de Tammann, en partie à cause de la faible différence entre les températures de solidification commençante et finissante dans la région considérée, en partie en raison d'une tendance marquée à la surfusion qui se réprime difficilement. Mais le maximum du liquidus est suffisamment net pour faire conclure à une fusion congruente.

L'hydratation par la vapeur d'eau des deux variétés cristallines du sel $Na_2Cu(SO_4)_2$ fournit le même dihydrate. Mais l'expérience ne permet pas d'atteindre des états d'équilibre définis dans le système $Na_2Cu(SO_4)_2$-H_2O_{vap}. Les singularités suivantes méritent d'être signalées.

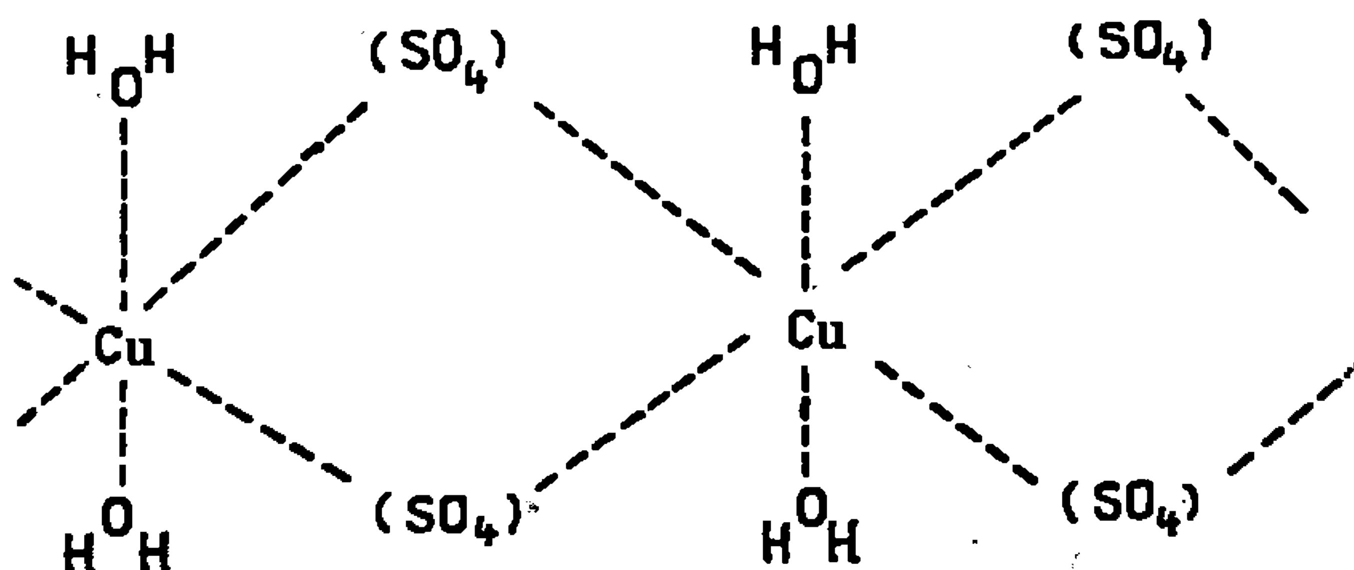
a. Par voie isotherme en vase clos, la détermination de domaines de stabilité, en fonction de la tension de vapeur d'eau, échoue pour les deux formes de sel anhydre et pour le dihydrate. A 20°C, l'hydratation débute sous une tension très faible pour la forme anhydre I, voisine de 2 mm de mercure pour la forme anhydre II. Elle est très lente et progressive avec les deux formes anhydres. La reproductibilité des résultats laisse à désirer. L'hydrate s'obtient, suivant le cas, sous des tensions allant de 5 à 8 mm de mercure.

b. La cristallinité des produits d'hydratation est très mauvaise. Une amélioration s'observe par vieillissement; plus de deux mois sont nécessaires pour que le spectre X d'un dihydrate formé en atmosphère de vapeur d'eau devienne comparable, en qualité, à celui d'un dihydrate préparé par voie aqueuse.

c. Un échantillon de dihydrate bien cristallisé se comporte comme relativement inerte. D'une part, il ne perd pas d'eau sous vide à 20°C, même en présence d'anhydride phosphorique; une chauffe est nécessaire, et alors toute l'eau est éliminée dans un intervalle de température étroit. D'autre part, sous la tension de vapeur saturante à 20°C, la tension de vapeur de sa solution saturée étant alors de 15,9 mm de mercure, la déliquescence ne se manifeste qu'après plusieurs jours.

Ces faits peuvent s'expliquer, au moins partiellement à notre avis, en considérant la structure de l'hydrate. La structure de l'espèce naturelle Kroenkite, de même formule que notre hydrate synthétique, et de diagramme Debye-Scherrer identique, a été établie par Rama Rao ([5]). L'environnement du cuivre y est octaédrique (4 atomes d'oxygène de 4 tétraèdres SO_4 différents et 2 atomes d'oxygène de 2 molécules d'eau). Des forces de cohésion importantes se développent de manière à faire

apparaître des « chaînes », schématiquement, et en négligeant les forces de cohésion entre chaînes voisines :



Les molécules d'eau sont toutes du même type. Par spectrographie infrarouge nous avons repéré une bande de l'eau à 3100 cm^{-1}, alors que la bande correspondante de la vapeur se situe à 3 650 cm^{-1}. Un tel déplacement de fréquence s'attribue assurément à la présence de liaisons hydrogène fortes. L'édifice apparaît comme étant compact et robuste, ce que reflète bien l'ensemble de nos faits expérimentaux.

Diagrammes Debye-Scherrer nouveaux (distances interréticulaires en angströms et intensités relatives correspondantes) :

$Na_2Cu(SO_4)_2$ I : 7,55 (20), 6,06 (25), 5,27 (15), 4,84 (40), 4,59 (50), 4,43 (15), 3,75 (65), 3,544 (30), 3,424 (15), 3,287 (30), 3,229 (30), 3,161 (15), 3,086 (25), 3,045 (30), 2,919 (40), 2,855 (25), 2,803 (50), 2,704 (100), 2,619 (30), 2,533 (55), 2,402 (25), 2,324 (15), 2,279 (30), 2,209 (15), 2,194 (15), 2,159 (15), 2,060 (15), 2,017 (15), 1,975 (5), 1,935 (5), 1,912 (20), 1,875 (35), 1,836 (10), 1,763 (20), 1,732 (10), 1,693 (30), 1,668 (20), 1,616 (15), ...

$Na_2Cu(SO_4)_2$ II : 6,14 (60), 4,45 (30), 3,93 (55), 3,83 (20), 3,64 (40), 3,373 (30), 3,161 (40), 3,005 (5), 2,937 (15), 2,820 (100), 2,680 (40), 2,583 (80), 2,371 (5), 2,285 (5), 2,235 (20), 2,204 (25), 2,159 (10), 2,042 (15), 1,996 (10), 1,905 (20), 1,871 (15), 1,822 (20), 1,785 (10), 1,744 (15), ...

($3Na_2O$, $3CuO$, $4SO_3$) : 6,65 (25), 4,92 (15), 3,83 (40), 3,345 (25), 3,241 (20), 3,140 (10), 3,055 (60), 2,947 (10), 2,864 (100), 2,728 (50), 2,672 (90), 2,619 (40), 2,519 (40), 2,459 (40), 2,324 (20), 2,257 (20), 2,129 (15), 2,047 (15), 2,004 (15), 1,959 (15), 1,931 (15), 1,920 (15), 1,882 (10), ...

(*) Séance du 19 décembre 1966.

(1) PALACHE et WARREN, *Amer. J. Se.*, 26, 1908, p. 345.
(2) CAVEN et JOHNSTON, *J. Chem. Soc.*, 130, 1927, p. 2358.
(3) C. BELLANCA et CARAPEZZA, *Periodico di Mineralogia*, 20, 1951, p. 2.
(4) BOL'SHAKOV, FEDOROV et IL'INA, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 8, 1963, p. 1350.
(5) RAMA RAO, *Acta Crgst.*, 14, 1963, p. 738.

(Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie minérale C, rue P.-Parguel, Montpellier, Hérault.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la stœchiométrie des oxydes de praséodyme.* Note (*)
de MM. **Yves Wilbert**, **Alain Duquesnoy** et **Fernand Marion**, présentée par M. Georges Champetier.

La surface d'équilibre de la phase rhomboédrique pseudocubique PrO_x a été déterminée dans l'espace (p_{O_2}, t°C, x) à partir de mesures de résistances de pellicules d'oxyde.

Dans une Note précédente ([1]), l'étude à haute température des variations isothermes de la résistance électrique d'une pellicule polycristalline d'oxyde de praséodyme en fonction de la pression d'oxygène d'équilibre, a montré que seules deux phases étaient stables dans l'échelle des pressions d'oxygène inférieures à 1 atm :

— la phase hexagonale de composition constante $PrO_{1,5}$;

— la phase rhomboédrique pseudocubique non stœchiométrique de formule PrO_x ($1,600 \leq x \leq 1,714$).

Ce composé PrO_x dérive de l'oxyde Pr_5O_8 correspondant à $x = 1,6$. Sa maille élémentaire subit une faible déformation anisotropique lorsque x

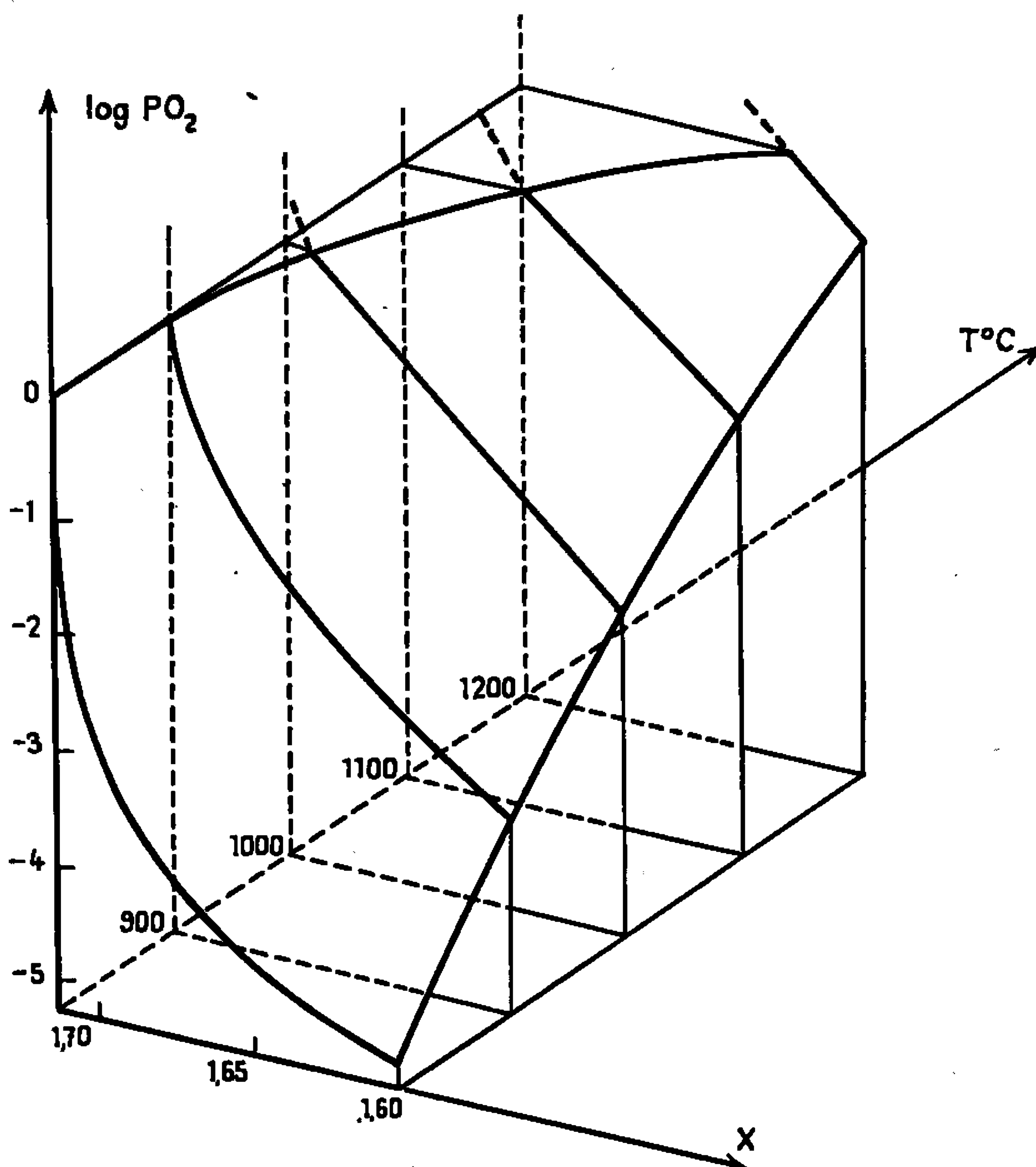


Fig. 1. — Surface d'équilibre de l'oxyde rhomboédrique pseudocubique PrO_x dans l'espace (p_{O_2}, t°C, x).

augmente : le système cristallin, cubique pour l'oxyde Pr_5O_8 avec $a = 11{,}05$ Å devient rhomboédrique pseudocubique dès que x est supérieur à 1,6 (pour l'oxyde Pr_7O_{12} correspondant à $x = 1{,}714$, les paramètres sont $a = 11{,}02$ Å et $\beta = 89°40$).

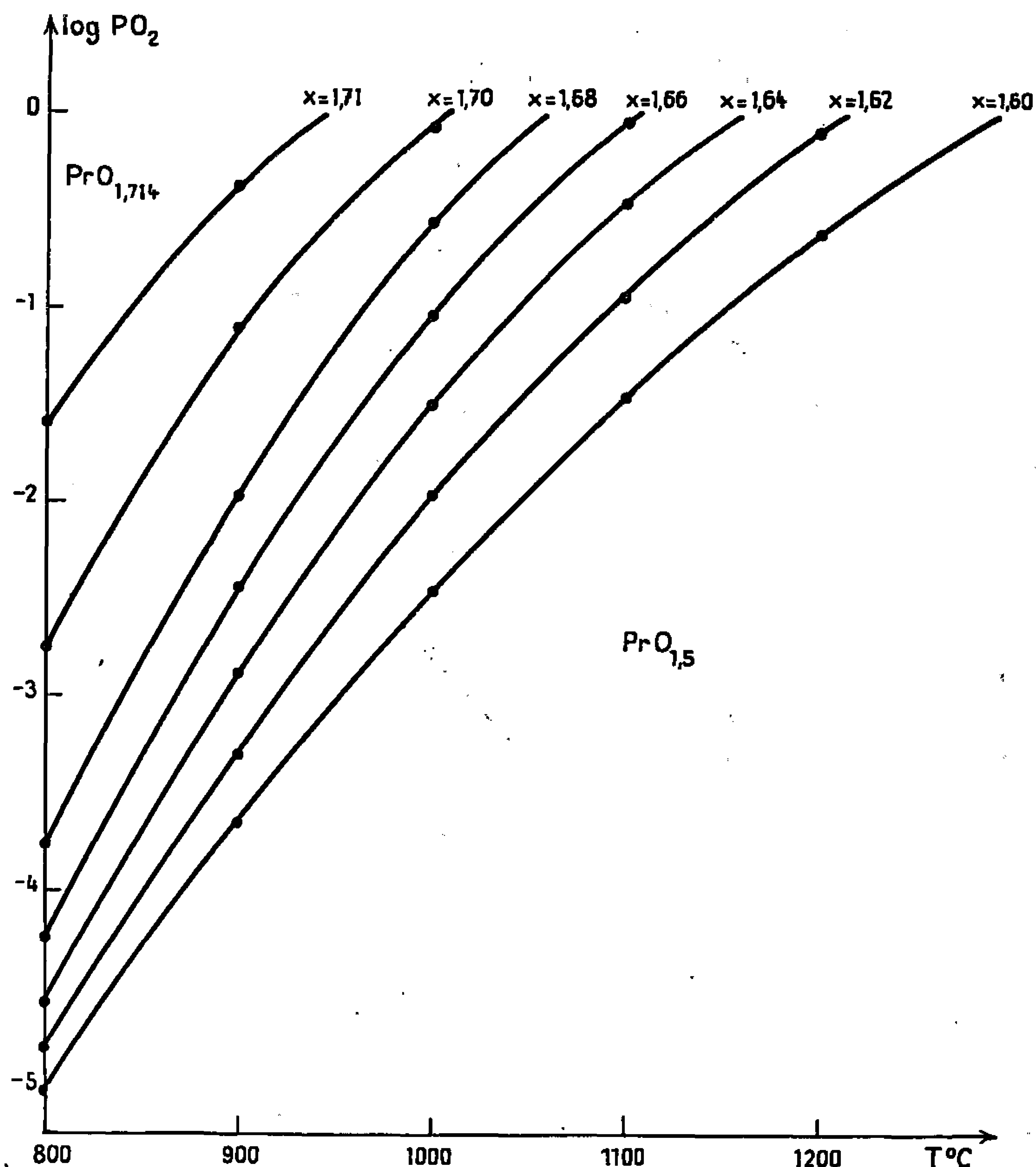


Fig. 2. — Domaine de stabilité et courbes d'isocomposition de la phase non stœchiométrique pseudocubique PrO_x dans le plan log p_{O_2} — t°C.

Nous avons montré qu'à température constante la résistance électrique R_x de cette phase de composition variable est reliée à la composition chimique x par la loi

$$\frac{1}{R_x} - \frac{1}{R_{1,6}} = K(x - 1{,}6),$$

avec $R_{1,6}$, résistance de l'oxyde de composition limite $PrO_{1,6}$ et K, constante qui dépend de la température, de la géométrie et de l'état de frittage de l'échantillon polycristallin.

En opérant avec une pellicule d'oxyde de dimensions et d'état de frittage constants, la connaissance des variations de K avec la température permet

de déduire immédiatement la composition x de l'oxyde PrO_x à partir de la mesure de la résistance électrique de l'échantillon.

Pour une composition déterminée (x constant), la variation de $1/R_x$ en fonction de la température est de la forme $A\exp(-\varepsilon/RT)$ avec une énergie d'activation de conduction $\varepsilon = 12\,400$ cal, constante dans tout le domaine de stabilité de la phase rhomboédrique pseudocubique de $x = 1,600$ à $x = 1,714$. La très faible distorsion de la maille n'influe prati-

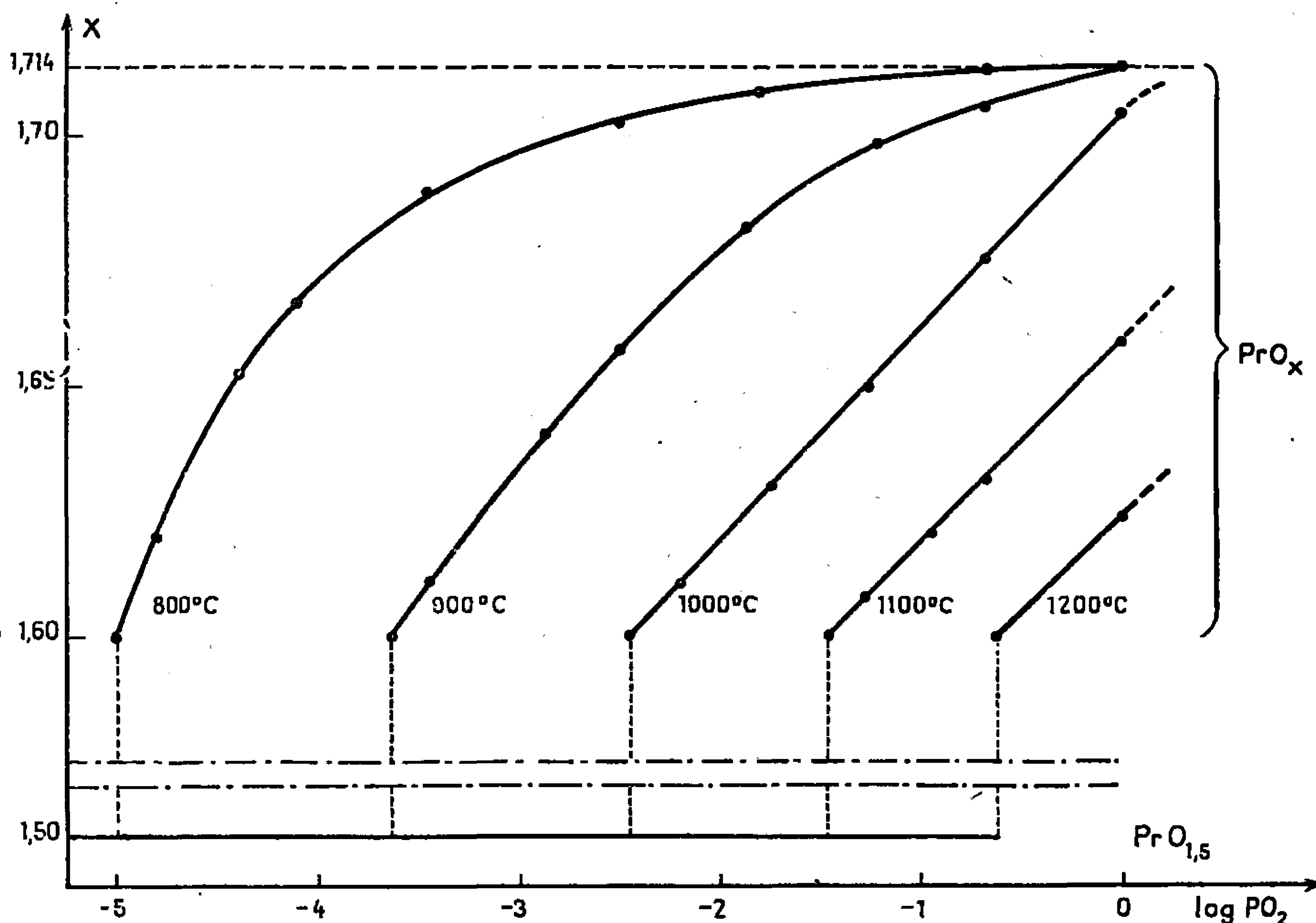


Fig. 3. — **Variations isothermes de la composition chimique x des oxydes de praséodyme en fonction de la pression partielle d'oxygène d'équilibre (diagramme x, log p_{O_2}).**

quement pas sur la conduction électrique de l'oxyde et la constante K varie avec la température suivant la même loi que $1/R_x$ soit

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{12\,400}{RT}\right).$$

La valeur de K_0 est facilement calculable en connaissant à une température donnée les résistances d'une même pellicule pour deux compositions chimiques déterminées (par exemple les deux compositions chimiques $x = 1,600$ et $x = 1,714$).

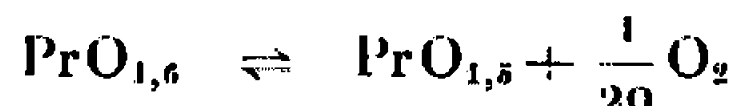
La détermination continue de x à partir des valeurs des résistances électriques permet de délimiter les domaines d'équilibre des deux phases PrO_x et $PrO_{1,5}$.

La zone de stabilité du composé non stœchiométrique PrO_x est représentée par une surface gauche dans l'espace à trois dimensions : température, composition chimique et pression d'oxygène (*fig.* 1).

Cette surface est définie avec plus de précision par ses deux projections sur les plans (p_{O_2}, t°C) et (p_{O_2}, x). Pour chaque projection, nous avons tracé les courbes d'isocomposition (*fig.* 2) et les courbes isothermes (*fig.* 3).

La surface d'équilibre de la phase PrO_x n'a été étudiée que dans l'échelle des pressions d'oxygène inférieures à 1 atm, limite supérieure de mesure de notre dispositif expérimental [(2), (3)].

Les caractéristiques thermodynamiques entre 800 et 1 200°C de la réaction d'équilibre entre les phases hexagonale et cubique représentée par l'équation



$$PrO_{1,6} \rightleftharpoons PrO_{1,5} + \frac{1}{20} O_2$$

ont été déterminées à partir de la relation

(1) $$\log p_{O_2} = -17\,390 \frac{1}{T°K} + 11,20.$$

$$\Delta G° = 3\,978 - T \times 2,56 \qquad \Delta H° = 3\,978 \text{ cal}, \qquad \Delta S° = 2,56 \text{ u. é.}$$

(*) Séance du 19 décembre 1966.

(1) *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1539.

(2) J. P. Delmaire, H. Le Brusq, J. J. Oehlig et F. Marion, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1250.

(3) H. Le Brusq, J. J. Oehlig, J. P. Delmaire et A. Duquesnoy, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3913-3916.

(*Laboratoire de Chimie du Collège Scientifique Universitaire, 33, rue Saint-Leu, Amiens, Somme.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Halocétones : Sur les α-dichlorocyclooctanones. Préparation et structure.* Note (*) de M. **Dang Quoc Quan**, présentée par M. Paul Pascal.

Les trois α-dichlorocyclooctanones ont été synthétisées, et leur structure a été élucidée par spectrométrie R. M. N. et infrarouge et par les propriétés chimiques.

Les α-dichlorocyclooctanones ont été peu étudiées. A notre connaissance, un seul isomère a été isolé, F 47-48°, par action du chlore sur la cyclo-octanone dans le méthanol ([1]); on lui a attribué la structure symétrique : dichloro-2.8 sans donner de preuves.

Dans le cadre d'une étude d'ensemble des α-dichlorocyclanones, nous avons repris la préparation des termes en C_8, intéressants aussi du point de vue de la stéréochimie des cycles moyens.

Par chloruration au chlorure de sulfuryle dans le mélange chlorure de méthylène-dioxanne anhydre [([2]), ([3])], nous avons obtenu avec un rendement de 80 % un isomère I, F 47°, et de petites quantités, 1 à 2 %, de chacun de deux autres isomères II, F 56° et III, F 72° (*voir* tableau I). L'analyse et la R. M. correspondent à la formule des dichlorocyclo-octanones $C_8H_{12}OCl_2$.

TABLEAU I.

Constantes des α-dichlorocyclooctanones.

Constantes.	I.	II.	III.
$É_{0,2}$ (°C)	65–66	78–79	95–96
n_D^{75}	1,4840	1,4880	1,4972
d_{75}^{75}	1,219	1,229	1,255
F (°C)	46–47 (hexane)	55–56 (heptane)	71–72 (heptane)
I. R., $\nu_{CO}^{CCl_4}$ (cm^{-1}) (**)	1736 (F) (1700)* (t. f.)	1736 (F) –	1746 (F) 1710 (f)
R. M. N., $\delta \times 10^6$ (T. M. S., CCl_4)	Rien entre 3,00 et 5,00	4,60 (2 H)	4,73 (2 H)

Notations : F, fort; f, faible; t. f., très faible.

() * épaulement.

(**) *Remarques :* $\nu_{CO}^{CCl_4}$ { cyclooctanone : 1702 (F), chlorocyclooctanone : 1710 (F) et 1724 (t. F).

L'isomérisation de I par action de l'acide chlorhydrique gazeux dissous dans l'acide acétique glacial ([3]), mais en tube scellé, à 160°, donne de meilleurs rendements en II et III.

Les points d'ébullition, indices de réfraction et densités, ainsi que les temps de rétention en chromatographie gazeuse sur brique de silicone, sont, dans l'ordre : I < II < III (sauf en chromatographie où II ≠ III),

comme pour les α-dichlorocyclohexanones ([3]), -heptanones ([2]) et -pentanones ([4]) : gém < *trans* < *cis*; ce qui suggère les structures suivantes : I, DCCO-2.2 (gém); II, DCCO-2.8 (*trans*); III, DCCO-2.8 (*cis*).

Ces attributions de structure nous semblent justifiées par les spectres et les propriétés chimiques.

L'isomère I, par son point de fusion égal à celui antérieurement décrit, nous avait tout d'abord paru être le symétrique 2.8-dichloré. Mais divers faits expérimentaux sont en faveur de la structure géminée. En spectrométrie infrarouge, dans le tétrachlorure de carbone, l'isomère I est le seul des trois à présenter, au bord du « massif » d'absorption δ-CH_2 (1464, 1456 et 1445 cm^{-1}), vers les basses fréquences, un « pic » séparé, d'intensité faible, mais net, à 1426 cm^{-1}, attribuable au CH_2 en α du CO. Une bande analogue a été observée dans toute la série des cyclanones ([5]), dans la cyclooctanone à 1410 et aussi l'α-chlorocyclooctanone à 1410 cm^{-1} : ces valeurs quelque peu différentes nous laissaient un certain doute.

Les déterminations de toxicité effectuées par F. Caujolle et D. Caujolle ([6]) montrent que I se range bien dans la série des α-dichlorocyclanones « géminées », par comparaison avec les homologues en C_5, C_6 et C_7.

La spectrométrie R. M. N., effectuée au laboratoire de l'École Normale Supérieure, confirme ces prévisions : tout comme ses homologues en C_5, C_6 et C_7, l'isomère I ne présente pas de raies vers $4{,}6$-$4{,}7.10^{-6}$ par rapport au tétraméthylsilane, tandis que les isomères II et III présentent chacun un quadruplet correspondant à deux protons, à cette valeur : le fort déplacement chimique ne peut être attribué qu'à des protons portés par des carbones chlorés en α du carbonyle ([2]).

Avec la dinitro-2.4 phénylhydrazine, suivant la méthode de Ramirez, nous obtenons avec I l'osazone de la cyclooctanedione-1.2, F 220° (Koller) (orangé, dans le dioxanne) de formule $C_{20}H_{20}N_8O_8$, $C_4H_8O_2$, spectre ultraviolet dans $CHCl_3$ $\lambda_m = 351$ mμ, $\varepsilon = 31\,000$, tandis qu'avec II nous trouvons une dinitrophénylhydrazone dichlorée : $C_{14}H_{16}N_4O_4Cl_2$, F 167-168° (dioxanne). Avec III nous n'avons pu isoler, du moins en milieu hydroalcoolique suivant Ramirez, la dinitrophénylhydrazone dichlorée. Des essais dans d'autres milieux sont en cours.

L'ensemble des résultats précédents permet de supposer avec beaucoup de certitude que I est l'isomère géminé, et II et III les symétriques dichloro-2.8.

La distinction entre les deux isomères symétriques est plus délicate. Cependant leurs spectres infrarouges sont assez différents : tout comme pour les homologues inférieurs en C_5, C_6, C_7, l'un d'eux, II, présente dans la zone 1700-1800 des ν_{CO} une bande d'absorption unique, de fréquence pratiquement égale à celle de la géminée, tandis que l'autre, III, présente deux bandes nettement séparées, celle de plus haute fréquence étant de beaucoup la plus intense, ceci dans le tétrachlorure de carbone. En passant

à un solvant plus polaire : (*a*) acétonitrile; (*b*) nitrométhane, ou (*c*) à l'état cristallisé, dans le KBr, la bande de basse fréquence diminue (*a*) ou disparaît (*b*), (*c*). Ces faits peuvent s'interpréter, comme antérieurement, par les règles de Corey ([2]) en admettant qu'au niveau du groupe carbonyle, l'isomère *trans* présente une conformation unique avec un chlore en position quasi axiale, et l'autre en position quasi équatoriale, *par rapport au carbonyle*, tandis que l'isomère *cis* présente à ce niveau deux conformations, avec deux chlores soit quasi axiaux, soit quasi équatoriaux *par rapport au carbonyle* : tout ceci sans présumer de la conformation d'ensemble du cycle. La conformation « diéquatoriale », la plus polaire, correspond à la plus forte fréquence ν_{CO}, et prédomine en solvant apolaire; elle reste pratiquement seule en solvant polaire ou à l'état solide.

Le dédoublement ne semble pas devoir être attribué à une résonance de Fermi ([7]), du moins avec l'harmonique d'une bande de la zone $\nu_{CO}/2$, parce que les trois isomères possédent également deux bandes d'intensité moyenne vers 860 et 880 cm^{-1} (CCl_4), et pourtant III est seul à présenter ce net dédoublement.

Si l'on admet, comme la majorité des auteurs précédents [([8]), ([9])], que les conformations les plus probables du cycle octagonal sont la conformation couronne, puis la chaise, il est permis de supposer que les isomères *trans* et géminé posséderaient en première approximation la conformation couronne avec un chlore quasi axial et un chlore quasi équatorial, tandis que la *cis* serait en solution apolaire un équilibre entre deux conformations : l'une forme couronne, avec le carbonyle et les deux chlores quasi équatoriaux, prédominante, l'autre forme : chaise avec le carbonyle quasi axial et les deux chlores quasi équatoriaux *par rapport à l'ensemble du cycle*.

L'existence chez l'isomère géminé du faible épaulement vers 1700 cm^{-1} qui, d'ailleurs, disparaît aussi à l'état solide, serait aussi due à la participation d'une conformation secondaire en faible proportion.

(*) Séance du 9 janvier 1967.

([1]) G. Hesse et F. Urbanek, *Chem. Ber.*, 91, 1958, p. 2733-2742.

([2]) Dang Quoc Quan, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 542 et réf. citées.

([3]) Dang Quoc Quan, *Étude chimique et physicochimique des α-dichlorocyclohexanones*, N. T. 120, *Publications scientifiques et techniques du Ministère de l'air*, S. D. I. T., Paris, 1962.

([4]) Dang Quoc Quan, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 924.

([5]) T. Burer et H. H. Gunthard, *Helv. Chim. Acta.*, 40, 1957, p. 2054.

([6]) F. Caujolle, D. Caujolle, Dang Quoc Quan et A. M. Cahuzac, Communication au *Congrès de Chimie thérapeutique*, Strasbourg, juillet 1966.

([7]) J. Reisse, P. A. Peters, R. Ottinger, J. P. Bervelt et G. Chiurdoglu, *Tetrahedron letters*, 23, 1966, p. 2511.

([8]) E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal et G. A. Morrisson, *Conformational analysis*, Interscience, 1965, p. 210 et réf. citées.

([9]) N. L. Allinger et S. Greenberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 5733.

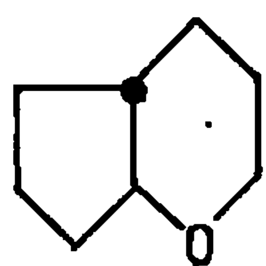
(*C. N. R. S., Centre de Recherches sur les Toxicités, 205, route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les cyclopenta-(b)-tétrahydropyrannes* cis *et* trans. Note (*) de MM. **Jean-Michel Normant** et **Pierre Maitte**, présentée par M. Georges Champetier.

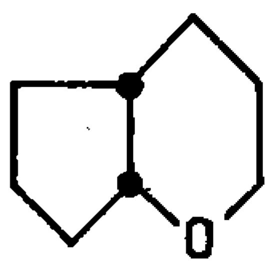
La cyclisation de l'hydroxy-3' propyl-2 cyclopentanol, mélange des isomères *cis* et *trans*, conduit aux cyclopenta-(*b*)-tétrahydropyrannes, qui ont pu être séparés par chromatographie en phase vapeur préparative; leur structure est démontrée.

Les cyclopenta-(*b*)-tétrahydropyrannes (I *a*), *trans* et (I *b*), *cis*, ont été sommairement décrits par Prochazka et Cerny ([1]) qui les avaient préparés à partir de l'ester de Dieckmann. Ils indiquent en infrarouge deux bandes à 900 et 1011 cm^{-1}, et n'ont pas obtenu l'isomère *trans* à l'état de pureté.

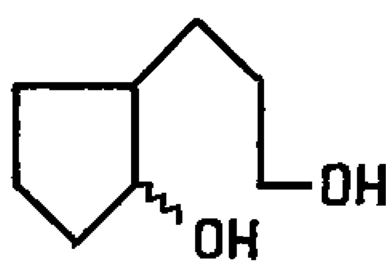
Nous avons cherché une méthode de préparation plus simple et susceptible d'être stéréospécifique. Deux possibilités s'offraient *a priori* : la cyclodéshydratation du glycol (II), et l'hydrogénation catalytique du dihydropyranne (III).



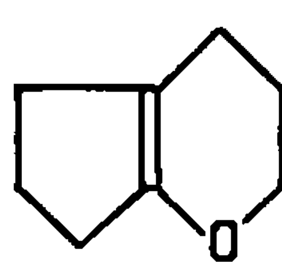
I_a, trans



I_b, cis

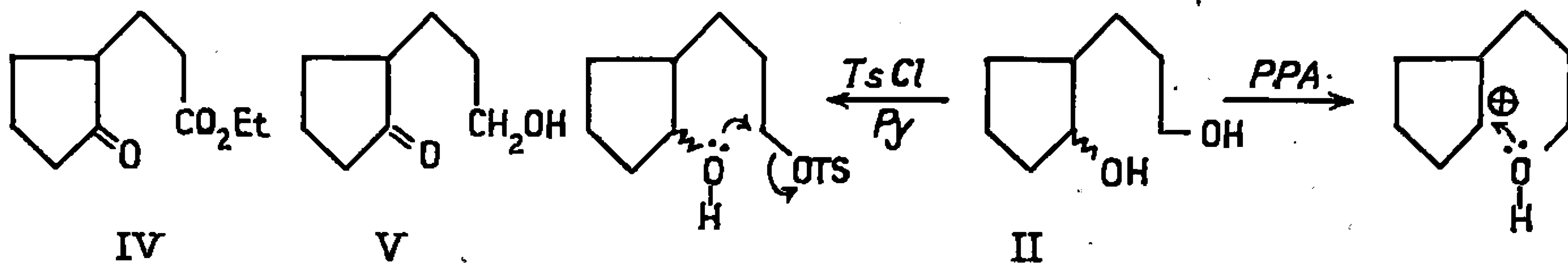


II



III

1. Cyclisation de (II). — Le mélange des deux isomères de (II) est aisément accessible à partir de la cyclopentanone, dont l'énamine (morpholino-1 cyclopentène), préparée selon Stork ([2]), est alcoylée par l'acrylate d'éthyle : après hydrolyse, on obtient le cétoester (IV) (Rdt 80 %) dont la réduction par l'aluminohydrure ([11]) de lithium donne les glycols attendus (II) (Rdt 50-60 %); le seul sous-produit de la réaction est le cétol (V), déjà isolé par Prochazka et Cerny ([1]) et dont nous donnons plus loin une autre préparation.



Mais nous n'avons pas réussi à séparer les isomères de (II). Or, selon la nature de l'agent de cyclisation, et la géométrie du glycol de départ, on peut s'attendre à des résultats différents : rétention au moins partielle de la configuration par l'emploi du chlorure de paratoluène sulfonyle (TsCl)

Agent de cyclisation.	Température.	Temps.	n_D^{25}.	% en CPV. cis.	trans.	C.
Chlorure de tosyle (1 mole) + pyridine (5 vol)......	Distillation sous 760, puis 15 mm Hg	15 mn	1,4619	60	33	7
Ponce phosphorique.......	Four à 200°	4 h	1,4533	20	80	0
1 % PO_4H_3 à 85 % (4).....	Ébullition sous 760 mm Hg	1 h	1,4568	38	60	2
1 % PO_4H_3 à 85 %.......	Ébullition sous 30 mm Hg	1 h	1,4563	40	60	0
$HKSO_4$ [(5), (6)]...........	160°	4 h	1,4552	24	76	0
H_2SO_4 2 N (7).............	100°	3 h	1,4549	20	80	0
Acide polyphosphorique....	25°	30 mn	1,4532	2	98	0

dans la pyridine, et obtention du produit le plus stable en milieu acide fort.

Les essais faits sur le mélange (II) sont rassemblés dans le tableau ci-dessus; les proportions de (I *a*) et (I *b*) ont été déterminées par chromatographie de vapeurs (CPV), colonne en « Ucon Polar ».

Les rendements en produit cyclisé sont toujours de l'ordre de 30 %. On voit que, partant toujours du même mélange (II), la proportion de I_{trans} est supérieure à I_{cis}, sauf dans le cas du chlorure de tosyle. Avec l'acide polyphosphorique, I_{trans} est pratiquement pur. Dans certains cas, il se forme de petites quantités d'un composé C, actuellement à l'étude.

2. Préparation et hydrogénation de (III). — Les composés (I *a*) et (I *b*) étant séparables par CPV préparative, il suffit de préparer l'un d'eux par une méthode non équivoque pour faire l'attribution des pics.

Le cétol (V) précédemment mentionné est obtenu à partir du morpholino-1 cyclopentène (2) : après alcoylation par l'acrylate d'éthyle, on réduit par $LiAlH_4$ dans l'éther l'énamine-ester formée, et l'on hydrolyse. (V) est cyclisé en milieu acide (9) en (III), dont la structure de dihydropyranne est établie par ses constantes physiques, sa fragilité en milieu acide aqueux et la formation d'une phénylhydrazone. L'hydrogénation de (III) sur palladium (5 % sur C, acétate d'éthyle), fournit uniquement (I *b*).

En conclusion, l'alcoylation de l'énamine de la cyclopentanone :

— suivie d'hydrolyse, réduction à l'hydrure, et traitement par l'acide polyphosphorique, conduit au cyclopenta-(*b*)-tétrahydropyranne *trans*, pur à 98 %;

— suivie de réduction à l'hydrure, hydrolyse, et traitement par H_3PO_4 dilué conduit au cyclopenta-(*b*)-dihydropyranne, dont l'hydrogénation se fait uniquement en *cis*.

Constantes des produits obtenus :

— Cyclopenta-(*b*)-tétrahydropyranne *trans* (I *a*) $C_8H_{14}O$: $É_{14}$ 51-52°; n_D^{25} 1,4529; spectre infrarouge : 2 930, 2 850, 1434, 1325, 1090 et 1045 cm^{-1}; spectre R.M.N. (8) multiplet centré à $3,66 . 10^{-6}$ (2 protons), massif

autour de $1{,}7.10^{-6}$ (12 protons) avec trois pics principaux à 1,61, 1,73 et $1{,}88.10^{-6}$

— Cyclopenta (*b*) tétrahydropyranne *cis* (I*b*) : $\acute{E}_{14}$ 51-52°; n_D^{25} 1,4633 : on remarque que l'indice de réfraction des mélanges portés au tableau varie linéairement avec la teneur en l'un des isomères.

Spectre infrarouge : 2 900, 2 830, 1440, 1382, 1095, 1060 et 895 cm^{-1}.

Spectre R.M.N. : $3{,}68.10^{-6}$ (2 protons) massif centré à $3{,}25.10^{-6}$ (1 proton) et bande à $1{,}68.10^{-6}$ (décrochement à 1,73, 11 protons), typique d'une structure souple comme le montrent les modèles moléculaires.

— Hydroxy-3′ propyl-2 cyclopentanol (II) : $\acute{E}_{0,05}$ 110°; n_D^{25} 1,4828.

— Cyclopenta-(*b*)-dihydro-2.3 pyranne (III) : $\acute{E}_{14}$ 62°; n_D^{25} 1,4848; DNPH, F 154°.

Spectre infrarouge : 2950, 2860, 1695, 1110, 1045 et 960 cm^{-1}; la bande à 1695 cm^{-1} se retrouve dans le cyclohexa (*b*) dihydro-2.3 pyranne ([10]).

Spectre R.M.N. : triplet à $3{,}92.10^{-6}$ (2 protons), massifs 2,25 et $1{,}90.10^{-6}$ (10 protons).

— Oxo-2′-cyclopentyl-3 propanoate d'éthyle (IV) : $\acute{E}_{0,05}$ 75°; n_D^{25} 1,4542 en accord avec ([3]).

— Hydroxy-3′ propyl-2 cyclopentanone (V) : $\acute{E}_{0,05}$ 77°; n_D^{25} 1,4735.

Les analyses pondérales des produits mentionnés ont toutes été satisfaisantes.

(*) Séance du 19 décembre 1966.

(1) M. PROCHAZKA et J. V. CERNY, *Tetrahedron*, 16, 1961, p. 2529.
(2) G. STORK, A. BRIZZOLARA, H. LANDESMAN, J. SZMUSZKOVICZ et R. TERREL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 207.
(3) A. H. COOK et R. P. LINSTEAD, *J. Chem. Soc.*, 1934, p. 946.
(4) C. CRISAN, *Thèse*, Paris, 1956, p. 29.
(5) S. SIEGEL et S. CORURN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 5494.
(6) J. N. CHATTERJEA, B. R. BANERJEE et H. C. THA, *J. Indian Chem. Soc.*, 1965, p. 3279.
(7) R. F. NAYLOR, *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 1108.
(8) MEYERS, *J. Heterocyclic Chem.*, 1, 1964, p. 203.
(9) T. E. LONDERGAN, N. L. HAUSE et N. R. SCHMITZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 4457.
(10) I. J. BOROWITZ, G. GONIS, R. KELSEY, R. RAPP et G. J. WILLIAMS, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 3032.
(11) N. G. GAYLORD, *Reduction with complexe metal hydrides*, Interscience Publishers Ltd., London, 1956, p. 150.

(*Laboratoire de Chimie XIV*,
Faculté des Sciences, 8, *rue Cuvier*, *Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation du fluorène-magnésium; analyse spectrale des ions du fluorène dans l'hexamétapol.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Pascault** et **Jean Golé**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude spectrale de l'anion (fluorène)$^{\ominus}$ dans l'hexamétapol avec différents cations a permis de mettre en évidence un nouveau déplacement de certaines raies d'absorption; celui-ci pourrait s'expliquer par la solvatation de l'anion. Le fluorène-magnésium a été préparé dans l'hexamétapol, et ses solutions donnent deux séries de bandes d'absorption dont l'intensité relative varie avec le temps.

Les ions fluorènes-métaux alcalins ont été très étudiés par Hogen-Esch et Smid ([1]), dans différents solvants et mélanges de ceux-ci, à différentes températures : leurs expériences mettent en évidence une nouvelle entité à basse température, paires d'ions séparés par le solvant



$$(a) \qquad F^-Na^+ + n\,THF \rightleftharpoons F^- \| Na^+,$$

où F^-, Na^+ signifie paires d'ions de contact et $F^- \| Na^+$ paires d'ions séparés par le solvant. D'une part le type de cation opposé modifie fortement la fraction de paires d'ions séparés par le solvant, et d'autre part cette formation est facilitée par l'utilisation de solvants plus polaires.

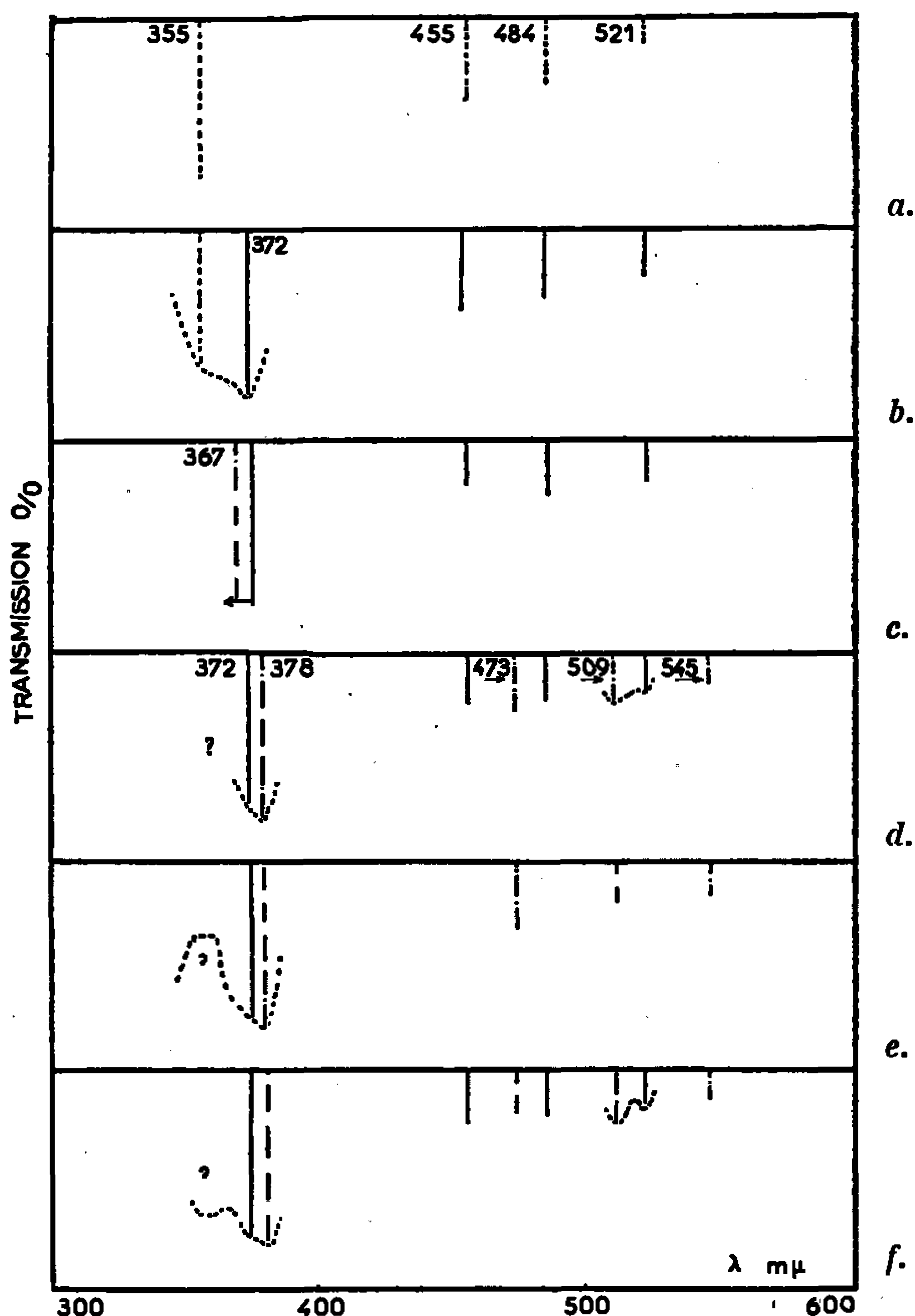
Nous avons cru bon de prolonger les expériences de Smid ([1]) par une étude de ces ions dans l'hexaméthylphosphorotriamide (ou hexamétapol : HMPT) et avec le magnésium comme ion opposé.

L'hexamétapol et les autres solvants utilisés sont préparés comme nous l'avons déjà décrit dans une première Note ([2]). Les sels du fluorène sont préparés à partir des sels correspondants du naphtalène. En particulier le fluorène-magnésium est préparé par addition du fluorène à une solution de naphtalène-magnésium dans l'HMPT ([2]). On opère sous courant d'azote séché et désoxygéné. On utilise le spectrophotomètre « Beckman DB », les mesures sont faites à 25°C dans des cellules optiques de 0,1 cm d'épaisseur.

Fluorène-sodium. — Une solution de F^-, Na^+ dans le tétrahydrofuranne (THF) donne une série de pics dont le principal est à 355 mμ : on a 100 % de paires d'ions de contact ([1]). A cette solution de THF on ajoute 8 % d'HMPT, le spectre pris immédiatement donne les pics précédents mais amoindris et il apparaît de nouveaux pics à 544, 508, 473 et 378 mμ. Quelques minutes plus tard, le spectre de cette même solution ne donne plus que la deuxième série de pics. Une préparation directe de F^-, Na^+ dans l'HMPT donne une solution rouge (orange dans le THF) présentant ces mêmes bandes d'absorption. Il est à remarquer que la bande à 378 mμ est très large et semble avoir un épaulement à 372 mμ.

Fluorène-lithium. — Une solution de $F^{-}\|Li^{+}$ dans le THF donne un spectre dont le pic principal est à 372 mμ avec un épaulement à 356 mμ, ce qui correspond à 70 % de paires d'ions séparés par le solvant ([1]). On

Schéma des spectres de transmission dans le visible des carbanions du (fluorène)⁻.



a. F^{-}, Na^{+} dans le THF : paires d'ions de contact.
b. $F^{-}\|Li^{+}$ dans le THF : 70 % paires d'ions séparés par le solvant.
c. $F^{-}\|Li^{+}$ dans le DMSO : 100 % paires d'ions séparés par le solvant; par repos de la solution, déplacement de 372 à 367 mμ.
d. F^{-}, Na^{+} dans le THF : addition de 8 % d'HMPT à la solution de F^{-} Na^{+} dans le THF. Le spectre est pris immédiatement.
e. F^{-}, Li^{+} ou F^{-}, Na^{+} dans l'HMPT : apparition de nouvelles bandes, déplacement vers le rouge.
f. $2F^{-}$, Mg^{++} dans l'HMPT : on observe deux séries de pics. Le spectre est pris 8 h après la préparation de la solution.

.... Paires d'ions de contact - - - - -;
.... » d'ions séparés par solvant ———;
.... Nouvelles bandes d'absorption observées ·—·—·—·.

ajoute 10 % d'HMPT, le spectre est déplacé : 545, 509, 474, 378 mμ, et une solution très diluée de F^-, Li^+ dans ce mélange permet de séparer un doublet à 372 et 378 mμ.

Si, au lieu d'HMPT on ajoute du diméthylsulfoxyde (DMSO), on observe le même spectre que dans le THF seul : 520, 484, 454 et 372 mμ; le pic à 372 mμ est symétrique : 100 % de paires d'ions séparés par le solvant ([1]). Quand on laisse reposer cette solution, le pic à 372 mμ se déplace à 367 mμ. Ce déplacement vers le bleu avait été observé par Smid et coll. ([1]). Enfin à une solution de F^-, Li^+ dans 30 cm^3 de THF — 30 cm^3 de DMSO il faut additionner 30 cm^3 d'HMPT pour obtenir le même spectre que dans l'HMPT seul.

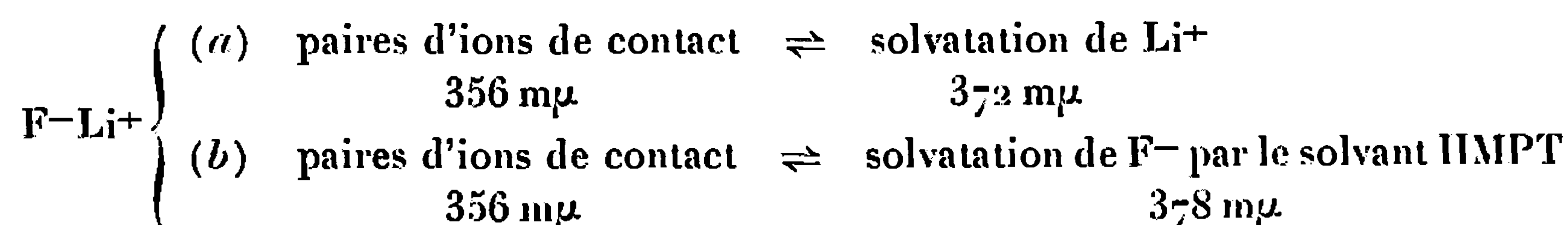
Fluorène-magnésium dans l'HMPT. — La solution orange de fluorène-magnésium dans l'HMPT donne deux séries de pics; les pics correspondants à F^-, Li^+ dans le THF (A) et ceux trouvés pour F^-, Li^+ dans l'HMPT (B). Si l'on prend le spectre, immédiatement l'intensité du spectre (A) est supérieure à celle de (B); après une heure d'agitation l'intensité de (B) est devenue supérieure à celle de (A), mais (A) existe toujours.

Enfin il faut noter que toutes les solutions F^-Me^+ dans l'HMPT sont instables et elles se transforment rapidement à l'air en une forme dégradée violette qui absorbe à 555 et 356 mμ.

De ces résultats il ressort que la présence de l'HMPT même en faible quantité, dans un solvant déplace les bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes, ce déplacement semble constant pour tous les pics (par exemple variation de 24 mμ pour F^-Na^+). Mais nous avons mis en évidence (notamment pour F^-, Li^+ dans l'HMPT) l'existence d'un doublet : 372 et 378 mμ.

En ce qui concerne le premier pic, Smid et coll. ([1]) l'avaient déjà observé dans différents solvants tel que le THF, l'éthylène glycol diméthyl éther (DME) et le DMSO. Son existence dans l'HMPT confirme le propos de Smid qui observe que la longueur d'onde du maximum du pic caractéristique des paires d'ions séparés par solvant (372 mμ) n'est pas influencé par la polarité du solvant.

Mais ceci n'explique pas l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption à 378 mμ. Du fait de ses nombreuses formules de mésomérie ([3]) l'HMPT possède deux sites de coordination. On pourrait alors supposer soit la formation d'un complexe fluorène-HMPT, soit plus précisément une solvatation du carbanion, ce qui permettrait alors de compléter la réaction de Smid (*a*) par une autre réaction (*b*) et un nouveau déplacement spectral.



dans l'HMPT nous aurions donc un équilibre entre trois formes. La double charge de Mg^{++} peut alors expliquer son comportement différent de celui de Li^{+} et Na^{+}, l'équilibre (*a*) serait prédominant à cause du grand champ électrique du cation.

(*) Séance du 19 décembre 1966.
(1) T. E. HOGEN-ESCH et J. SMID, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 669.
(2) J. P. PASCAULT et J. GOLÉ, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 115.
(3) T. CUVIGNY et H. NORMANT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2000.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire,*
Institut national des Sciences appliquées,
20, *avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'orientation de l'ouverture acide d'acides-alcools et de diols cyclopropaniques substitués.* Note (*) de MM. **Marc Julia**, **Gilbert Mouzin** et **Charles Descoins**, présentée par M. Georges Champetier.

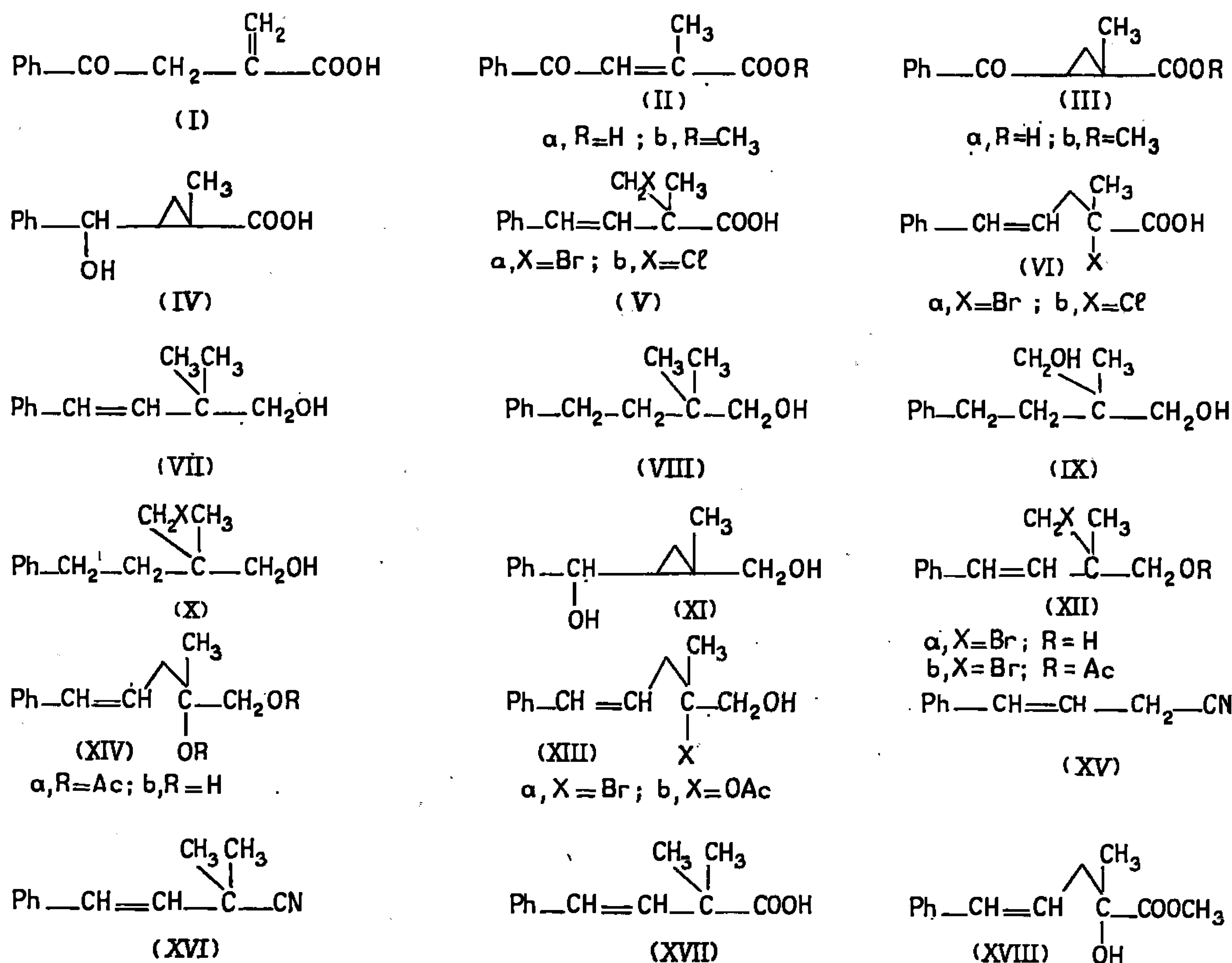
L'hydroxyacide cyclopropanique (IV) est transposé par l'acide bromhydrique en bromoacide branché (V_a). De même, le diol cyclopropanique (XI) est transposé en bromhydrine branchée (XII_a). Par contre, ce diol traité directement par l'acide acétique-sulfurique ou l'acide sulfurique dilué conduit au diacétate (XIV_a) où au diol (XIV_b) linéaires. La bromhydrine branchée est solvolysée par l'acétate de potassium dans l'acide acétique en même diacétate linéaire (XIV_a).

Il a été montré précédemment ([1]) que les alcools α-cyclopropaniques portant sur un autre carbone du cycle une autre fonction acide ou alcool, étaient transformés par traitement acide en composés à chaîne branchée ou droite suivant les conditions employées.

L'extension de ce type de réaction à la préparation de composés insaturés fonctionnels portant un méthyle, comme de nombreux produits naturels terpéniques, fait l'objet du présent travail.

L'acide méthylène-2, oxo-4, phényl-4 butyrique (I) ([2]), F 152-153° a été isomérisé en acide *trans* méthyl-2, oxo-4, phényl-4 butène-2 oïque (II_a) ([3]), F 110° en présence de triéthylamine. Après méthylation au diazométhane, l'ester correspondant (II_b), $É_{0,01}$ 120-125°, $\lambda_{max} = 255$ mμ, $\varepsilon = 13\,000$ a été traité par le réactif de Corey ([4]) : iodure de triméthylsulfoxonium en présence d'hydrure de sodium dans le diméthylsulfoxyde (D. M. S. O. dans la suite); obtenant ainsi les benzoyl-2, méthyl-1, cyclopropanes carboxylates de méthyle (III_b) : *cis* (5 %), $\lambda_{max} = 243$ mμ, $\varepsilon = 16\,000$; *trans* (95 %), $\lambda_{max} = 248$ mμ, $\varepsilon = 15\,000$, 2.4 D. N. P., F 145-147°. La saponification énergique de ce mélange conduit à un acide (III_a), *trans* F 146-147°, $\lambda_{max} = 249$ mμ, $\varepsilon = 13\,200$, homogène en chromatographie sur plaque et dont la structure est confirmée par R.M.N. De plus, (III_a) redonne par estérification l'ester majoritaire ci-dessus. Cet acide réduit par le borohydrure de potassium conduit à un hydroxyacide correspondant (IV), F 142-144°, homogène en chromatographie sur plaque, qui a été traité par l'acide bromhydrique aqueux à 48 % à température ordinaire. Le produit obtenu F 115-116°, $\lambda_{max} = 257$ mμ, $\varepsilon = 17\,900$ doit être l'acide bromé branché (V_a) à double liaison *trans* à cause de son spectre R. M. N. et non l'acide bromé quaternaire (VI_a). Dans ce cas comme dans plusieurs autres ci-dessous, les signaux des protons vinyliques, comparés à ceux de composés authentiques des deux structures (XVII) et (XVIII) ont permis de distinguer sans ambiguïté les structures.

La réduction de (V_a) par l'hydrure de lithium et d'aluminium (H. L. A. dans la suite) fournit un alcool styrénique *trans* $É_{0,4}$ 105-106°, $\lambda_{max} = 253$ mμ, $\varepsilon = 15\,400$, phényluréthane, F 108-109° de structure (VII). L'hydrogénation catalytique de cet alcool fournit l'alcool saturé correspondant (VIII), $É_{0,8}$ 118-119°. Ces structures ont été confirmées par une autre synthèse; l'alkylation du méthyl malonate d'éthyle par le bromure



de phényléthyle et la réduction du diester obtenu a fourni le glycol (IX), F 90-91°, bis-phényluréthane, F 138-139°. L'acide bromhydrique ([5]) transforme (IX) en bromhydrine (X) qui a été réduite par H. L. A. en un alcool identifié à (VIII) par la superposition des spectres infrarouges, la chromatographie en phase vapeur et le point de fusion des 3.5-dinitrobenzoates : F=F mélange : 94-95°.

Le cétoacide *trans* (III_a) a été ensuite réduit par H. L. A. en un diol cyclopropanique (XI) F 99-100°, homogène en chromatographie sur plaque. Ce diol a été ensuite traité à son tour par HBr à 48 % : il se forme uniquement une bromhydrine (XII_a), à l'exclusion de (XIII_a), $\lambda_{max} = 254$ mμ, $\varepsilon = 15\,700$ et qu'on réduit par H. L. A. en même alcool (VII) que ci-dessus.

En traitant la bromhydrine (XII_a) par l'anhydride acétique en présence de pyridine, on obtient le monoacétate bromé correspondant (XII_b) probablement de même structure, $\lambda_{max} = 253$ mμ, $\varepsilon = 16\,000$; tandis que

la même bromhydrine (XII_a) ou le monoacétate précédent traités par l'acide acétique en présence d'acétate de potassium conduisent tous deux au diacétate (XIV_a) qui, après saponification, donne le diol (XIV_b), F 73-74°. Ce même diol peut être obtenu en traitant le diol cyclopropanique (XI) par l'acide sulfurique à 3,6 N à froid ou par l'acide acétique en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique et saponification du diacétate (XIV_a) intermédiaire.

Les échantillons authentiques de référence ont été préparés de la façon suivante : Le phényl-4 butène-3 nitrile ([6]) (XV) a été diméthylé par l'iodure de méthyle en présence d'amidure de sodium dans le toluène. On obtient ainsi le *trans* phényl-4 diméthyl-2.2 butène-3 nitrile (XVI), qui a été saponifié en acide correspondant *trans* (XVII), F 103-105° $\lambda_{max} = 252$ mμ, $\varepsilon = 19\,600$. Ce dernier, réduit par H. L. A., conduit enfin à un alcool auquel les spectres infrarouge et R. M. N. et la chromatographie en phase gazeuse font attribuer la structure (VII) précédemment obtenue; phényluréthane, F=F mélange 108-109°.

La réaction de l'allylbenzène avec le pyruvate de méthyle a fourni l'hydroxyester ([7]) (XVIII) qu'on a réduit par H. L. A. en diol correspondant (XIV_b) identique à celui précédemment obtenu F=F mélange 73-74°.

On voit qu'ici encore on peut ouvrir le diol cyclopropanique (XI) dans les deux directions possibles et, en particulier, obtenir les composés de type (XIV) ayant le squelette désiré.

(*) Séance du 19 décembre 1966.

([1]) M. Julia. S. Julia et H. Brisson, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 833.
([2]) S. Dixon, H. Gregory et L. F. Wiggins, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 2139.
([3]) R. E. Lutz, P. S. Bailey, Chi-Kang-Dien et J. W. Rinker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 5039.
([4]) E. J. Corey et M. Chaykovsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 1353.
([5]) S. Scarles, R. G. Nikerson et W. K. Witsiepe, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 1839.
([6]) D. Burnard et L. Bateman, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 926.
([7]) R. T. Arnold et P. Veeragavu, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 5411.

(*École Nationale Supérieure de Chimie,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'ène-amides et d'amides stéroïdiques.* Note (*) de MM. **Sylvestre Julia** et **Guy Bourgery**, présentée par M. Georges Champetier.

Des diméthoxy-3.3 5 α-stéroïdes ont été transformés par l'acétamide et l'acide *p*-toluènesulfonique en acétamido-3 Δ^2-stéroïdes.

On a réalisé la réaction de l'acétonitrile et de l'éthérate de trifluorure de bore avec l'époxy-5.6 α cholestanol-3 β pour donner l'acétamido-6 β 5 α-cholestanediol-3β.5 α, et avec le cyclo-3.5 α cholestanol-6 β pour donner l'acétamido-3 β cholestène-5.

Une revue récente sur les carbamates ([1]) avait attiré notre attention sur une Note de J. Hoch ([2]) parue en 1935. Cette Note exposait un procédé pour condenser les cétals avec le carbamate d'éthyle en présence de chlorhydrate d'aniline pour donner des N-éthoxycarbonyl-cétimines ou des N-éthoxycarbonyl-énamines. Nous avons ainsi refait cette réaction sur le cétal diéthylique de la cyclohexanone (I) pour obtenir un produit auquel le spectre de R. M. N. permet d'attribuer la structure (II, R=OC_2H_5) à cause d'un multiplet centré à δ 5,81.10^{-6} dû au proton vinylique ([3]).

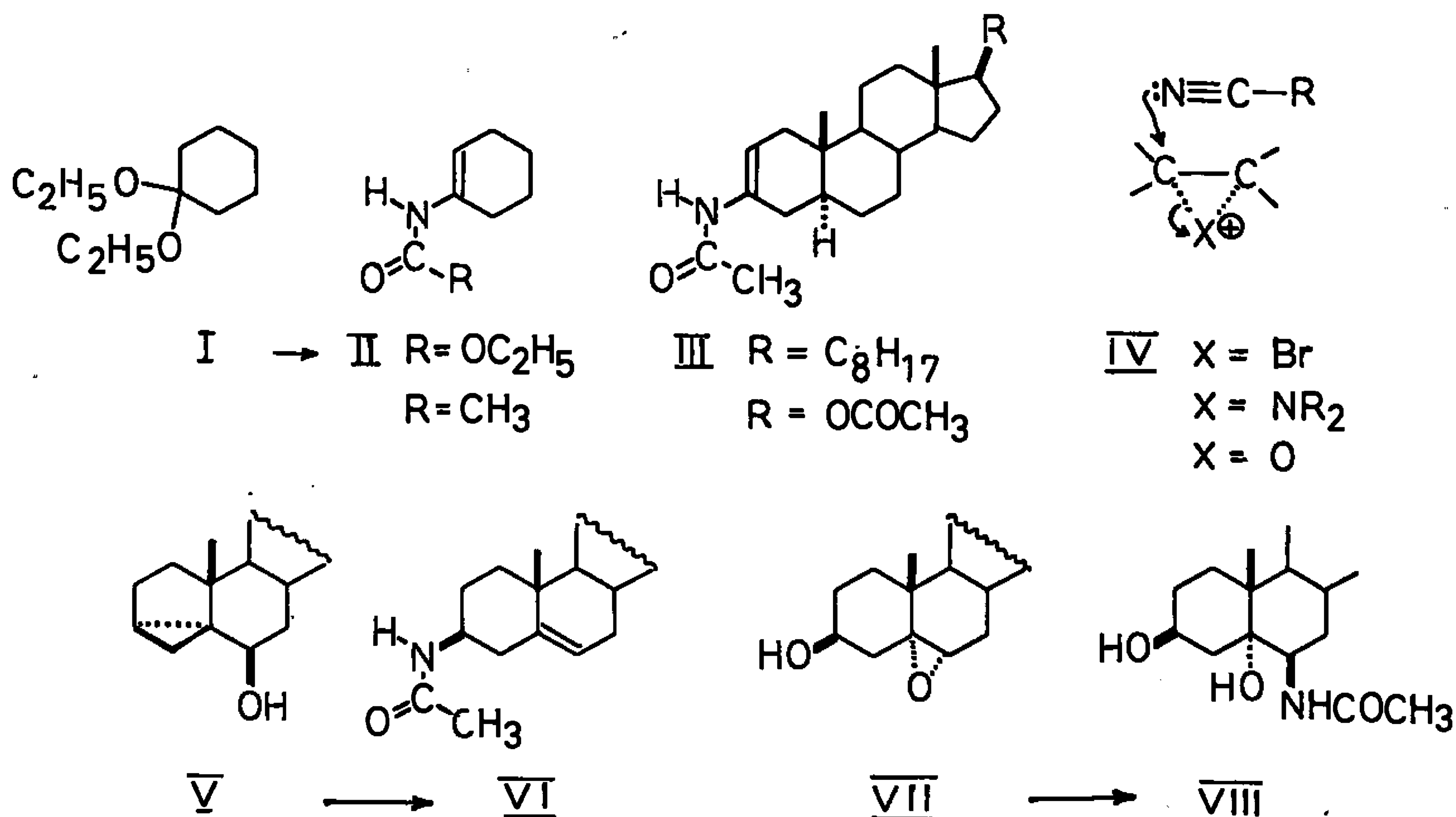
Nous avons ensuite examiné si cette réaction des cétals était aussi possible avec les amides ([4]). Le cétal (I) et l'acétamide conduisent facilement à l'acétamido-1 cyclohexène (II, R=CH_3) $C_8H_{13}NO$ ([5]), F 65-66°; R. M. N. : un pic (CH_3) à δ 1,96, un multiplet (H vinylique) à δ 5,92, un multiplet (NH) centré à δ 8,55.10^{-6} Cette ène-amide est catalytiquement hydrogénée en N-cyclohexyl-acétamide.

La réaction de l'acétamide avec les cétals stéroïdiques est réalisée en solution dans le toluène bouillant en présence d'acide *p*-toluène-sulfonique. Le diméthoxy-3.3 5 α-cholestane conduit ainsi à 65 % d'acétamido-3 5 α-cholestène-2 (III, R=C_8H_{17}) $C_{29}H_{49}NO$ ([5]), F 188°, [α] + 92°; R. M. N.: un pic (CH_3—CO) à δ 2.10^{-6}, multiplets à δ 5,85 (H vinylique) et δ 6,5.10^{-6} (NH) ([6]). Conformément à sa structure, cette ène-amide est hydrogénée catalytiquement pour donner une amide saturée dont les propriétés physiques F 241° et [α] + 12° correspondent à celles de l'acétamido-3β 5 α-cholestane ([7]). L'ène-amide peut aussi être hydrolysée par l'acide chlorhydrique pour donner la 5α-cholestanone.

Le diméthoxy-3.3 acétoxy-17β 5α-androstane a aussi été transformé en acétamido-3 acétoxy-17β 5α-androstène-2 (III, R=$OCOCH_3$) $C_{23}H_{35}NO_3$ ([5]), F 193°, [α] + 59°; R. M. N. : singulets à δ 0,78 ($2CH_3$), 2,00 (1 CH_3) et 2,01 (1 CH_3), multiplets centrés à δ 4,62 (H en 17α), 5,87 (H vinylique) et 6,8.10^{-6} (NH).

Nous poursuivons nos études pour examiner les limites d'application de ce procédé simple pour préparer diverses ène-amides. Cette préparation

pourrait compléter utilement la liste des procédés déjà connus ([4]), ([6]), ([8])].



D'autre part, une récente communication ([9]) a souligné le grand intérêt que pouvait avoir les ions nitrilium en synthèse organique. C'est ainsi que les nitriles [schéma (IV)] peuvent réagir :

— avec les ions bromonium issus d'oléfines en présence de perchlorate d'argent ([9]);

— avec les ions aziridinium ([10]);

— et avec les ions oxiranium ([11]), ([14]).

pour donner respectivement des bromo-amides, des imidazolines et des oxazolines. Ces dernières avaient été obtenues avec de faibles rendements par action des nitriles sur l'oxyde d'éthylène en présence d'acide sulfurique concentré ([11]). En ce qui concerne les époxydes stéroïdes, nous avons pensé que la réaction avec les nitriles serait possible en présence d'un catalyseur acide de Lewis pour donner, après hydrolyse du nitrilium-alcool intermédiaire, des amide-alcools *trans*.

L'époxy-5.6α cholestanol-3β en solution dans le chlorure de méthylène a donc été traité par de l'acétonitrile, en présence d'éthérate de trifluorure de bore à température ordinaire. Après hydrolyse, on obtient 68 % d'acétamido-6β cholestanediol-3β, 5α (VIII, R=H) F 256°, $[\alpha]_D$ — 52°. Cet amide-diol et son 3-monoacétate F 189°, $[\alpha]_D$— 81°, sont identiques à des échantillons authentiques ([12]).

Nous nous sommes ensuite demandé si un alcool α-cyclopropanique traité dans les mêmes conditions que l'époxyde précédent, ne donnerait pas lieu à une réaction de l'ion homoallylique avec les nitriles; l'ion nitrilium ainsi formé donnerait finalement après hydrolyse, une amide oléfinique. Le cyclo-3.5α cholestanol-6β (V) en solution dans le benzène a été traité par de l'acétonitrile en présence d'éthérate de trifluorure de bore. Après hydrolyse et chromatographie sur couche mince prépa-

rative, on obtient 65 % d'acétamido-3β cholestène-5 (VI), F 235°, $[\alpha]_D$ — 41° ([13]), accompagné de petites quantités de cholestérol et d'un éther dont la structure est encore à l'étude.

Ces deux dernières transformations montrent qu'il est maintenant possible de généraliser la réaction selon Ritter des nitriles avec divers carbocations.

(*) Séance du 19 décembre 1966.

(1) P. Adams et F. A. Baron, *Chem. Rev.*, 65, 1965, p. 567.

(2) J. Hoch, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 560.

(3) W. Lwowski et Th. W. Mattingly Jr (*J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 1947) ont par ailleurs obtenu le même N-cyclohexényl-1 uréthanne (II, R=OEt) par un autre procédé.

(4) Pendant la réalisation de ce travail, H. Böhme et G. Berg (*Chem. Ber.*, 99, 1966, p. 2127) ont publié une étude sur la condensation acido-catalysée des acétals avec l'acétamide pour donner des N,N'-alcoylidène-bisamides ou avec des amides secondaires pour donner des amides N-α-alcoxy-alcoylées. Ces dernières, par perte d'alcool, peuvent donner des ène-amides.

(5) Les produits désignés par leurs formules moléculaires ont donné des analyses centésimales et des spectres infrarouges conformes à leur structure. Les températures de fusion ne sont pas corrigées.

(6) N. S. Crossley, C. Djerassi et M.A. Kielczewski (*J. org. Chem.*, 27, 1962, p. 1112; *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 6253) ont aussi obtenu l'acétamido-3 5 α-cholestène-2 par désulfurisation de la 5 α-cholestane 3 spiro-2' thiazolid-4'-one.

(7) C. W. Shoppee, D. E. Evans, H.C. Richards et G. H. R. Summers, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 1649.

(8) Voir par exemple J. Furukawa, A. Onishi et T. Tsuruta, *J. org. Chem.*, 23, 1958, p. 672; U. Zehavi et D. Ben Ishai, *Ibid.*, 26, 1961, p. 1097 ; D. Ben Ishai et A. Giger, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 4523; F. Eiden et B. S. Nagar, *Chem. Abstr.*, 61, 1964, p. 14559 et articles antérieurs; Y. Heng Suen et H. B. Kagan, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1460; F. P. Side l'kovskaya et F. L. Kolodkin, *Chem. Abstr.*, 62, 1965, p. 14609.

(9) A. Hassner, L. A. Lévy et R. Gault, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 3119.

(10) N. J. Leonard et L. E. Brady, *J. org. Chem.*, 30, 1965, p. 817; E. Pfeil et U. Harder, *Angew. Chem.*, 77, 1965, p. 505.

(11) R. Oda, M. Okano, S. Tokiura et F. Misumi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 35, 1962, p. 1219.

(12) Procurés par M. le Docteur K. Ponsold, Université Friedrich Schiller à Iena; G. Drehfahl et K. Ponsold, *Chem. Ber.*, 91, 1958, p. 266; K. Ponsold, *Ibid.*, 96, 1963, p. 1411.

(13) Identique (F mélange, spectres infrarouge et C.C.M.) à un échantillon authentique procuré par M. le Docteur Q. Khuong-Huu; F. X. Jarreau, Q. Khuong-Huu et R. Goutarel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1861.

(14) *Note ajoutée sur épreuves* (6 janvier 1967). — Nous venons de prendre connaissance d'une publication de C. A. Grob et R. A. Wohl, *Helv. Chim. Acta*, 49, 1966, p. 2175. Ces auteurs ont noté que la méthyl-2 $\Delta^{9,10}$ octahydroisoquinoléine traitée par l'acide trifluoroperacétique dans l'acétonitrile, conduisait à un amide-alcool *trans*. Ce dernier provient de l'ouverture de l'époxyde intermédiaire par l'acétonitrile puis hydrolyse du sel de nitrilium.

(École Nationale Supérieure de Chimie,
11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Phénylation en milieu neutre et acide des alcoyl-thiazoles par les peroxydes de benzoyle para-substitués.* Note (*) de MM. **Gaston Vernin**, **Henri J. M. Dou** et **Jacques Metzger**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous indiquons les derniers résultats obtenus dans la détermination des pourcentages d'isomères obtenus lors de la phénylation radicalaire des alcoyl-thiazoles en milieu neutre et acide, par les péroxydes de benzoyle para-substitués et les comparons à ceux obtenus avec le peroxyde de benzoyle.

Ces résultats font apparaître le caractère électrophile des radicaux p-$BrC_6H_4^{\bullet}$ et p-$NO_2C_6H_4^{\bullet}$.

Les résultats encourageants de nos travaux antérieurs [(1) à (5)] concernant la réactivité radicalaire du cycle thiazolique, nous ont amené à étudier l'influence de radicaux para-substitutés sur la répartition des isomères phénylés aux différentes positions du cycle thiazolique et de ses dérivés alcoylés.

Résultats expérimentaux. — La méthode utilisée est une microméthode de phénylation par le peroxyde de benzoyle (2) que nous avons étendue aux péroxydes para-substitués (nitro et bromo).

La concentration en agent phénylant est de 1/20 de mole par mole de thiazole, la température de décomposition est 115° et la durée de la réaction de 10 mn; la quantité de thiazoles utilisée est de 1 à 2 cm^3.

Les analyses ont été effectuées par chromatographie en phase gazeuse dans des conditions tout à fait identiques pour chaque mélange. La très faible volatibilité des composés étudiés nous a conduit à utiliser un appareil à ionisation de flamme et des colonnes de silicone « S. E. 30 » à 5 et à 10 % et de 1,5 à 2 m de long, à 225-250°.

Les pourcentages des isomères ainsi obtenus et déterminés par triangulation dans le cas de pics bien séparés et par la méthode σ de Bartlett et Smith (6) pour les pics qui se chevauchent, sont rassemblés dans le tableau I.

Les diméthyl-thiazoles qui ne figurent pas dans le tableau I conduisent dans ces conditions à l'obtention d'un seul isomère, on opère dans ce cas en milieu acétique, ce qui a pour effet d'augmenter la réactivité globale de la molécule et d'éliminer les réactions parasites.

Cette façon d'opérer constitue une méthode originale de synthèse des trois diméthyl-phényl-thiazoles isomères avec ou sans substituant en para du groupement phényle. Les rendements sont alors de l'ordre de 50 % par rapport aux peroxydes mis en œuvre.

Discussion. — Les radicaux libres p-bromo-phényle et para-nitrophényle considérés comme électrophiles par suite de l'effet inductif (I^-)

des substituants bromo et nitro ([7]), conduisent à des pourcentages en isomères de position 2 et 5 peu différents de ceux obtenus avec les radicaux phényle.

TABLEAU I.

Pourcentages en isomères dans la phénylation du thiazole et des alcoyl-thiazoles par les péroxydes substitués, à 115°.

Substrat thiazolique.	Radicaux.	Milieu.	Pourcentage d'isomères phénylés (total 100 %). 2.	4.	5.
Thiazole	$C_6H_5^{\bullet}$	Neutre	47	11,5	41,5
		Acide	83	4	13
	p-Br $C_6H_4^{\bullet}$	Neutre	45,5	20	34,5
		Acide	80	5,5	14,5
	p-NO_2 $C_6H_4^{\bullet}$	Neutre	68	16	16
		Acide	88	6	6
Méthyl-4 thiazole	$C_6H_5^{\bullet}$	Neutre	40	–	60
		Acide	70	–	30
	p-Br $C_6H_4^{\bullet}$	Neutre	42,5	–	57,5
		Acide	72,5	–	27,5
	p-NO_2 $C_6H_4^{\bullet}$	Neutre	45	–	55
		Acide	69	–	31
Éthyl-4 thizole	$C_6H_5^{\bullet}$	Neutre	44	–	56
		Acide	70	–	30
	p-Br $C_6H_4^{\bullet}$	Neutre	44,5	–	55,5
		Acide	71	–	29
	p-NO_2 $C_6H_4^{\bullet}$	Neutre	48	–	52
		Acide	67	–	33
t-butyl-4 thiazole	$C_6H_5^{\bullet}$	Neutre	85	–	15
	p-Br $C_6H_4^{\bullet}$	Acide	100	–	–
	p-NO_2 $C_6H_4^{\bullet}$	»	–	–	–
			5.		4.
Méthyl-2 thiazole	$C_6H_5^{\bullet}$	Neutre	75	–	25
	p-Br $C_6H_4^{\bullet}$	Acide	59	–	41
	p-NO_2 $C_6H_4^{\bullet}$	»	57	–	43

Les radicaux paranitrophényle étant beaucoup moins réactifs que les autres donnent normalement le pourcentage le plus élevé à la position 2 qui est la plus réactive. Mais l'influence de ces radicaux polarisés se fait particulièrement sentir sur le pourcentage d'isomères phénylés à la position 4, qui est la moins réactive car la plus pauvre en électrons. On observe en effet entre le thiazole et méthyl-2 thiazole, une augmentation importante de la réactivité de cette position qui va en augmentant avec le caractère électrophile du radical.

Les vitesses relatives de phénylation qui ne figurent pas dans le tableau I diminuent aussi au fur et à mesure que le caractère électronique du radical augmente; ceci est un phénomène général en série aromatique ([8]).

Il aurait également été intéressant de comparer ces résultats à ceux obtenus avec des radicaux portant des substituants électron-donneurs tels que p-$CH_3C_6H_4^{\bullet}$. On aurait alors vraisemblablement observé le contraire.

TABLEAU II.

Volume de rétention relatif au thiazole d'aryl thiazoles para-substitués.

Composés I.	A 238°.	Composés II.	A 210°.
Thiazole	1	Thiazole	1
p-bromophényl-2	6	Méthyl-4 *p*-nitrophényl-2	7,2
p-bromophényl-4	7,2	Méthyl-4 *p*-nitrophényl-5	7,2
p-bromophényl-5	8,4	Éthyl-4 *p*-nitrophényl-2	7,8
p-nitrophényl-2	9,6	Éthyl-4 *p*-nitrophényl-5	6,6
p-nitrophényl-4	12,7	Éthyl-4 *p*-bromophényl-2	6,6
p-nitrophényl-5	14,5	Éthyl-4 *p*-bromophényl-5	5,4
p-méthoxyphényl-2	3,5	Éthyl-4 *p*-méthoxyphényl-2	8
p-méthoxyphényl-4	6	Éthyl-4 *p*-méthoxyphényl-5	7,2
p-méthoxyphényl-5	6,5	*t*-butyl-4 *p*-nitrophényl-2	9,5
	A 225°.		
Méthyl-2 *p*-bromophényl-4	9,5	*t*-butyl-4 *p*-nitrophényl-5	—
Méthyl-2 *p*-bromophényl-5	10,1	*t*-butyl-4 *p*-bromophényl-2	8,4
Méthyl-2 *p*-nitrophényl-4	14,7	*t*-butyl-4 *p*-bromophényl-5	—
Méthyl-2 *p*-nitrophényl-5	15,1		
	A 250°.		
Diméthyl-2.4 *p*-bromophényl-5	5,4		
Diméthyl-2.4 *p*-nitrophényl-5	8,5		
Méthyl-2 *p*-nitrophényl-5	8		

I. Sur silicone S. E. 30 à 10 %. Longueur : 2 m à 230, 225 et 250°. T_r(thiazole) = 1 mn.
II. Id. à 5 % à 210°. T_r(thiazole) = 30 s.

Ces résultats semblent confirmer le fait que le caractère polaire des radicaux substitués est seulement affecté par la polarisation permanente due à la présence du substituant et non par les effets de polarisabilité que peut exercer ce substituant au cours de la réaction.

L'influence de l'encombrement stérique du groupement *t*-butyl sur la position adjacente 5 est bien illustrée par le pourcentage nul d'isomère phénylé en position 4.

Lorsqu'on passe du méthyl-4 à l'éthyl-4 thiazole, on met en évidence l'augmentation importante de la réactivité de la position 2 et ceci, quelle que soit la nature du radical attaquant. La diminution de l'effet donneur des substituants alcoyle diminue sensiblement la réactivité de la position 5.

(*) Séance du 4 janvier 1967.

([1]) G. Vernin et J. Metzger, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2504.
([2]) H. J. M. Dou et B. M. Lynch, *Tetrahedron letters*, n° 4, 1965, p. 897.

([3]) H. J. M. Dou, G. Vernin et J. Metzger, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1243-1244.
([4]) G. Vernin, H. J. M. Dou et J. Metzger, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1310-1311.
([5]) H. J. M. Dou et J. Metzger, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 687.
([6]) J. C. Bartlet et B. M. Smith, *Can. J. Chem.*, 38, 1960, p. 2057.
([7]) J. K. Hambling, *Ph. D.*, *Thèse*, Londres, 1957.
([8]) C. A. Williams, *Homolytic aromatic, substitution*, Pergamon Press, Londres, 1960.

(G. V. et J. M. : *Laboratoire de Chimie organique I, Faculté des Sciences, Section Saint-Jérôme, Marseille, 13e, Bouches-du-Rhône*;
H. J. M. D. : *Institut de Pétroléochimie et de Synthèse organique industrielle, Saint-Jérôme, Marseille, 13e, Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'obtention d'énoxy- et de polyénoxysilanes par scission d'énoxyétains au moyen de chloro- et hydrogénosilanes.* Note (*) de MM. **Bernard Bellegarde, Michel Pereyre** et **Jacques Valade**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action de polyhalogénosilanes sur des dérivés énoxystanniques permet d'obtenir facilement des polyénoxysilanes ou des énoxysilanes comportant, éventuellement, une ou plusieurs liaisons silicium-halogène. Les hydrogénohalogénosilanes agissent de la même façon. On met de plus en évidence, un échange au niveau de la liaison silicium-hydrogène qu'on généralise aux cas des trialcoylhydrogénosilanes.

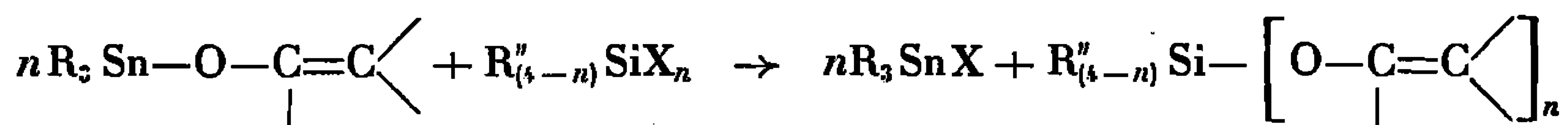
Nous avons récemment décrit une méthode d'obtention d'alcoxytriorganosilanes par une réaction d'échange faisant intervenir un halogénosilane et un dérivé alcoxystannique :



$$R_3SnOR' + R''_3SiX \rightarrow R_3SnX + R''_3SiOR'$$

D'excellents résultats sont également obtenus en utilisant des énoxyétains, conduisant ainsi à la préparation des énoxysilanes isologues ([1]).

Ces recherches ont été étendues aux polyhalogénosilanes et permettent la synthèse de dérivés polyénoxysiliciés :



Nous rapportons ci-dessous un certain nombre d'exemples relatifs à $(CH_3)_2SiCl_2$, CH_3SiCl_3, CH_3SiHCl_2, $SiCl_4$ et $HSiCl_3$.

Le *diméthyldichlorosilane* réagit en proportions stœchiométriques sur le (butène-1 oxy-1) tributylétain [préparé par action de l'acétoxy-1 butène-1 sur le méthoxytributylétain ([2])], utilisé sous forme d'un mélange *cis* (60 %), *trans* (40 %), et permet d'obtenir, avec un rendement de 65 %, le di-(butène-1 oxy-1) diméthylsilane, $(CH_3CH_2CH{=}CHO)_2Si(CH_3)_2$ ($É_{43}$ 100-102°; n_D^{20} 1,4295; d_4^{20} 0,8710).

Cette fraction s'avère être composée de trois isomères qui sont séparés par chromatographie en phase gazeuse préparative (« Apiezon L-Firebrick » à 20 %).

Les isomères *cis-cis*, *cis-trans* et *trans-trans* sont élués successivement et identifiés par leurs spectres R. M. N. (solution dans CCl_4 et T. M. S.).

cis-cis : δH_α $6{,}01.10^{-6}$ (doublet J = 6 c/s), δH_β $4{,}48.10^{-6}$ (six signaux J = 6 et 7 c/s);

trans-trans : δH_α $6{,}20.10^{-6}$ (doublet J = 12 c/s), δH_β $5{,}05.10^{-6}$ (six signaux J = 12 et 7 c/s);

cis-trans : superposition des deux motifs ci-dessus.

Il est à noter que les proportions relatives des différents isomères varient assez sensiblement d'une expérience à l'autre.

On note également la formation en très faible quantité d'un dérivé de structure monoénoxymonochlorosiliciée.

Un mélange de 55 % de ce dernier composé et de 45 % de dérivé diénoxylé est obtenu au cours d'une expérience conduite avec un excès de diméthyldichlorosilane et permet d'isoler le (butène-1 oxy-1) diméthylchlorosilane, $CH_3CH_2CH{=}CHOSiCl(CH_3)_2$ ($É_{45}$ 61-62°; n_D^{20} 1,4205 ; d_4^{20} 0,9437) constitué d'un mélange déterminé par chromatographie en phase gazeuse de 61 % de *cis* et 39 % de *trans*.

Infrarouge : $\nu(=C-H)$, 3 055 cm^{-1}; $\nu(C=C)$, 1661 cm^{-1} ; $\nu(SiCl)$, 479 cm^{-1}.

Le *méthyltrichlorosilane* réagit exothermiquement sur le (méthyl-2 propène-1 oxy-1) tributylétain [transalcoxylation de l'acétoxy-1 méthyl-2 propène-1 au moyen du méthoxytributylétain [2]], utilisé en quantité stœchiométrique pour la substitution des trois halogènes et conduit avec 61 % de rendement au dérivé triénoxysilicié, tri-(méthyl-2 propène-1 oxy-1) méthylsilane, $[(CH_3)_2C{=}CHO]_3SiCH_3$ ($É_{27}$ 127°; n_D^{20} 1,4412; d_4^{20} 0,9235).

Infrarouge : $\nu(C=C)$, 1683 cm^{-1}; $\nu_a(SiOC)$, 1153 cm^{-1}.

R. M. N. : $\delta(H-C=C)$, $6{,}03.10^{-6}$ (échantillon pur et T.M.S.).

De la même manière, en utilisant un fort excès de méthyltrichlorosilane, on obtient avec un rendement de 60 %, le (méthyl-2 propène-1 oxy-1) méthyldichlorosilane, $(CH_3)_2C{=}CHOSiCl_2CH_3$ ($É_{32}$ 54-55°; n_D^{20} 1,4284; d_4^{20} 1,0803).

Infrarouge : $\nu(C=C)$, 1680 cm^{-1}; $\nu_a(SiOC)$, 1149 cm^{-1}; $\nu_a(SiCl)$, 555 cm^{-1}; $\nu_s(SiCl)$, 449 cm^{-1}.

R. M. N. : $\delta(H-C=C)$, $5{,}89.10^{-6}$ (échantillon pur et T. M. S.).

Le *méthyldichlorosilane* dans les proportions favorables à la substitution des deux halogènes, réagit avec le (butène-1 oxy-1) tributylétain et conduit ainsi au di-(butène-1 oxy-1) méthylsilane (Rdt 70 %) $(CH_3CH_2CH{=}CHO)_2SiHCH_3$ ($É_{40}$ 87°; n_D^{20} 1,4258; d_4^{20} 0,8734).

Infrarouge : $\nu(C=C)$, 1655 cm^{-1}; $\nu(SiH)$, 2195 cm^{-1}.

R. M. N. : $\delta(H-Si)$, $4{,}70.10^{-6}$.

Les absorptions des protons éthyléniques sont compliquées par la présence simultanée des trois isomères possibles *cis-cis*, *cis-trans* et *trans-trans* (chromatographie en phase gazeuse).

Enfin, le *tétrachlorure de silicium* réagit très vigoureusement sur le (méthyl-2 propène-1 oxy-1) tributylétain mais il est difficile d'isoler le dérivé tétraénoxylé attendu avec un bon rendement. Cependant, nous avons préparé facilement des énoxysilanes de ce type en généralisant la réaction proposée par Lutsenko et coll. [3]. Le tétrachlorure de silicium réagit ainsi sur le propylone-2 tributylétain et conduit avec un rendement

de 55 % au composé tétraénoxylé : le tétra(méthylvinyloxy)silane, $\left[\begin{array}{l}CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{-}O\end{array}\right]_4 Si$ ($É_{37}$ 107; n_D^{20} 1,4313; d_4^{20} 0,9722).

Infrarouge : ν(C—H) vinyliques, 3125 cm^{-1}, ν(C=C), 1639 cm^{-1}; ν_a(SiOC), 1066 cm^{-1}.

R. M. N. : $\delta\left(H_2C{=}C\langle\right)$, 3,82 et 4,04.10^{-6} (échantillon pur et T. M. S.).

Il en est de même en utilisant le *trichlorosilane*. Dans le cas du propylone-2 tributylétain, nous obtenons le tri(méthylvinyloxy)silane, $\left[\begin{array}{l}CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{-}O\end{array}\right]_3 SiH$, avec un rendement de 49 % ($É_{35}$ 68°; n_D^{20} 1,4218; d_4^{20} 0,9358).

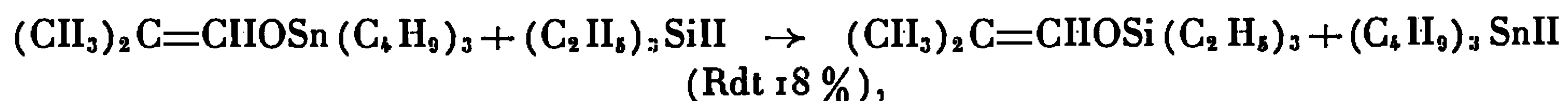
Infrarouge : ν(C—H) vinyliques, 3134 cm^{-1}; ν(Si—H), 2 247 cm^{-1}; ν(C=C), 1639 cm^{-1}.

R. M. N. : $\delta\left(H_2C{=}C\langle\right)$ 3,68 et 3,85.10^{-6}; δ(H—Si), 4,10.10^{-6}.

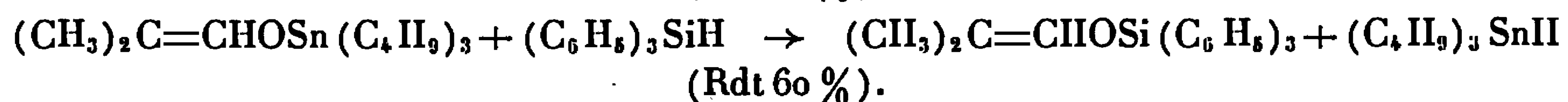
Par contre, dans le cas du (méthyl-2 propène-1 oxy-1) tributylétain, le problème est compliqué par des difficultés de séparation et par une réaction parasite. En effet, nous mettons en évidence la formation de tributylstannane et d'un tétraénoxysilane parmi les produits de la réaction.

Nous avons montré que ce dérivé correspond à un échange faisant intervenir la liaison silicium-hydrogène et l'énoxyétain de départ, qui conduit à un tétraénoxysilane difficile à isoler.

Nous avons utilisé cette nouvelle réaction pour obtenir directement des énoxysilanes, par simple chauffage des réactifs à 140° pendant une quinzaine d'heures. Par exemple :



$$(CH_3)_2C{=}CHOSn(C_4H_9)_3 + (C_2H_5)_3SiH \rightarrow (CH_3)_2C{=}CHOSi(C_2H_5)_3 + (C_4H_9)_3SnH \quad \text{(Rdt 18 \%)},$$



$$(CH_3)_2C{=}CHOSn(C_4H_9)_3 + (C_6H_5)_3SiH \rightarrow (CH_3)_2C{=}CHOSi(C_6H_5)_3 + (C_4H_9)_3SnH \quad \text{(Rdt 60 \%)}.$$

La généralisation de ces résultats et l'étude des énoxysilanes synthétisés est en cours.

(*) Séance du 4 janvier 1967.

(1) J. C. Pommier, M. Pereyre et J. Valade, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6397; B. Bellegarde, M. Pereyre, J. C. Pommier et J. Valade, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2134.

(2) J. Valade, M. Pereyre et B. Bellegarde (en cours de publication).

(3) J. I. Baukov, G. S. Burlachenko et I. F. Lutsenko, *J. Organometallic Chem.*, 3, 1965, p. 478.

(Laboratoire de Chimie organique et Laboratoire de Chimie des Composés organiques du Silicium et de l'Étain, associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences de Bordeaux, 351, cours de la Libération, Talence, Gironde.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Oxydation en α du cyclopropane en série stéroïde.* Note (*) de MM. **René Beugelmans** et **Raoul Toubiana**, présentée par M. Georges Champetier.

L'oxydation au moyen de l'acétate de chromyle du cyclo-3, 5α androstane conduit à la formation de deux cétones α-cyclopropaniques et d'une cétone conjuguée à une double liaison.

Les exemples d'oxydation en α d'un cyclopropane sont peu nombreux. En dehors de l'oxydation du trachylobane ([1]) et d'un autre cas rapporté dans ce travail, il n'existait pas d'exemples d'une telle réaction jusqu'à la publication récente des résultats de Promé et Asselineau ([2]) en série aliphatique. Nous avons donc été incités à étudier cette oxydation en série alicyclique, sur un squelette stéroïde : le cyclo-3, 5 α androstane 1. Ce produit a été préparé par réduction de Wolff-Kishner du cyclo-3, 5 α céto-6 androstane.

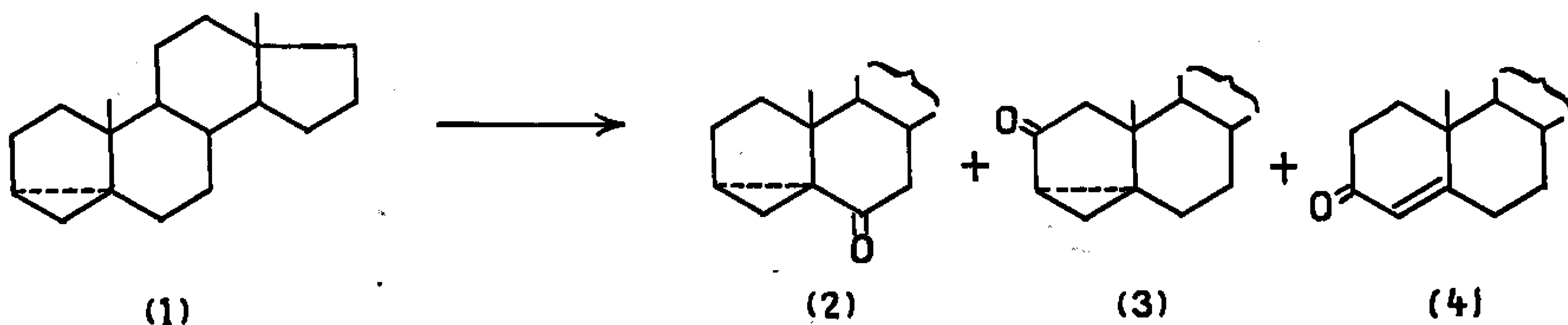
Les auteurs cités ([2]) utilisent un réactif oxydant constitué d'anhydride chromique, d'acide acétique et d'eau; ces conditions nous ont fourni, avec un rendement de l'ordre de 20 %, un mélange de trois produits. L'emploi de l'acétate de chromyle, réactif réputé pour oxyder les oléfines et les hydrocarbures saturés ([3]) nous a fourni de meilleurs résultats.

L'oxydation, selon cette méthode, de 2,3 g de cyclo-3, 5 α androstane 1 pendant 72 h à température ambiante suivie de la dilution du milieu réactionnel dans l'eau alcaline et de l'extraction par l'éther livre 2 g d'un produit huileux. La chromatographie sur couche mince révèle la présence d'environ 30 % de produit de départ puis, par ordre de polarité croissante, de 25 % de cétone 2, 15 % de cétone 3 et 15 % de cétone 4; enfin, une faible proportion d'un mélange de plusieurs produits très polaires est également révélée.

La séparation, à l'état pur, des cétones 2, 3 et 4 est difficile; deux chromatographies successives sur silice ont fourni des fractions très enrichies en chacun de ces trois produits, qui ont finalement été obtenus purs par sublimation. La cétone 2, F 121-123°, $[\alpha_D] + 28$ (chloroforme) est identique au cyclo-3, 5 α céto-6 androstane ([4]); le point de fusion du mélange de la cétone 2 et du produit de référence n'est pas abaissé et les spectres infrarouges sont superposables. La cétone 4, F 102-104°, $[\alpha_D] + 105$ (chloroforme) est identique, selon les mêmes critères, à l'androstène-4 one-3 ([5]) dont nous avons préparé un échantillon de référence.

La cétone 3 diffère de 2 par ses constantes physiques F 108-110°, $[\alpha_D] + 54°$ (chloroforme), ainsi que par ses données spectrales. Le spectre de masse indique que cette cétone est isomère de 2 ($M^+ = 272$)

mais le schéma de fragmentation est différent, en particulier par un important pic $M^{+}-70$ qui n'existe pas dans le spectre de 2. Le spectre ultraviolet (EtOH λ_{max} 206 mμ ε = 3 700; 275 mμ, ε = 50) est semblable à celui de 2 et est en accord avec la présence d'une cétone conjuguée à un cyclopropane ([6]). Le spectre infrarouge (1705 cm^{-1}) est compatible avec un carbonyle porté par un cycle à cinq chaînons conjugué à un cyclopropane [([6]), ([7])]. L'ensemble de ces données permet d'attribuer à la cétone 3 la structure d'un cyclo-3, 5 α céto-2 androstane. La courbe de dichroïsme circulaire [Δε (303) : +1,895 épaulement; (293) : + 3,122] est en accord avec cette formule par analogie avec d'autres cétones en 2 en série stéroïde ([8]). Cette structure rend compte de l'introduction de deux atomes de deutérium (reflux dans le méthanol deutérié en milieu alcalin); le spectre de masse présente alors un pic moléculaire à $M^{+}=274$ et un pic à $M^{+}-72$.



(1) (2) (3) (4)

Une réduction selon Wolff-Kishner pratiquée sur la cétone 3 permet d'obtenir un produit en tous points identique au produit de départ 1 établissant ainsi l'identité du squelette de 3 avec le produit de départ.

D'autres exemples d'oxydation en position α d'un cyclopropane en série alicyclique sont actuellement à l'étude.

(*) Séance du 4 janvier 1967.

([1]) G. Hugel, L. Lods, J. M. Mellor et G. Ourisson, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2894.

([2]) J.-C. Prome et C. Asselineau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2114.

([3]) K. B. Wiberg, *Oxidation in Organic Chemistry*, Academic Press, A, 1965, p. 119 et 131.

([4]) R. Beugelmans, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

([5]) A. Butenandt, L. Karlson-Poschman, G. Failer, U. Schiedt et E. Biekert, *Ann.*, 575, 1952, p. 123.

([6]) W. W. Kwie, B. A. Shoulders et P. D. Gardner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 2268.

([7]) H. E. Zimmerman, R. G. Lewis, J. Mc Cullough, A. Padwa, S. W. Staley et M. Semmelhack, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 1965.

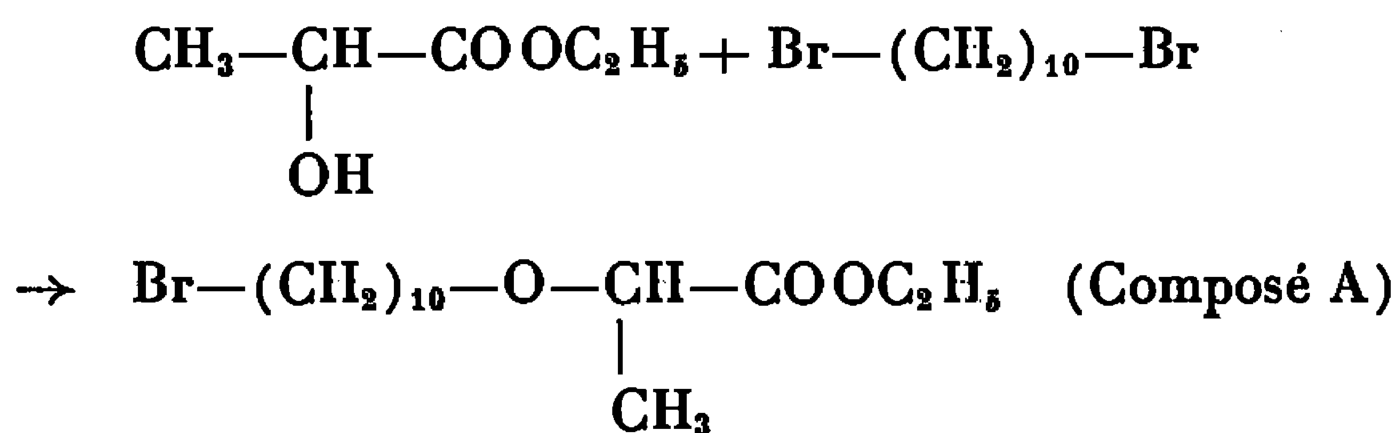
([8]) M. Fetizon, Résultats non publiés.

(Institut de Chimie des Substances naturelles, C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Essonne.)

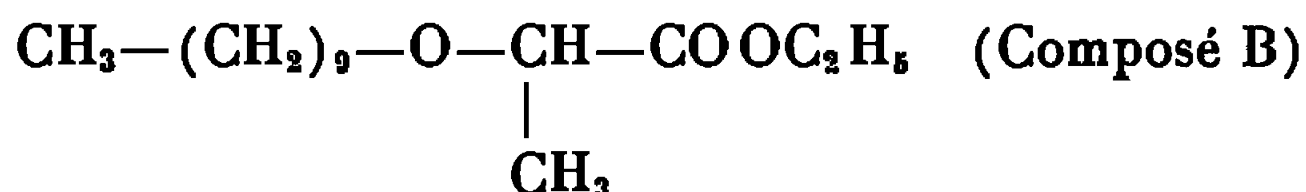
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'isomérisation des α-méthyl ω-hydroxy β-oxa acides à longue chaîne.* Note (*) de M. **Charles Paquot**, Mmes **Amjord Hochapfel** et **Bernadette Agoh**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans une série de travaux ayant pour objet l'étude des réactions des composés bromés à longue chaîne aliphatique (et souvent des acides α ou ω-bromés) nous avons constaté un cas d'isomération particulier.

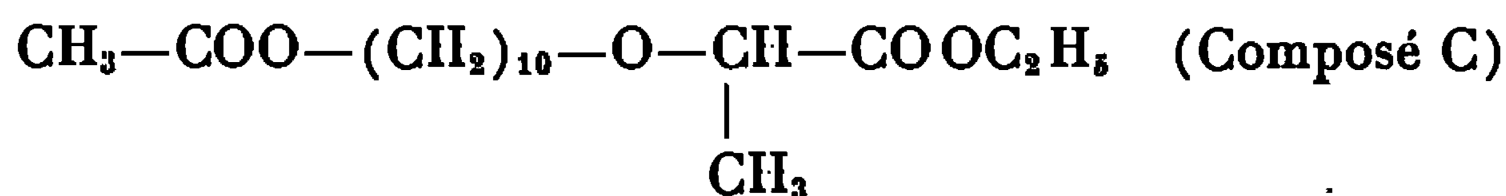
Lorsqu'on fait réagir un α, ω-dibromoalcane linéaire en excès avec le lactate d'éthyle (sous forme de son dérivé sodé) le monoester se forme exclusivement. Ainsi avec le dibromo-1.10 décane on obtient le méthyl-2 bromo-13 oxa-3 tridécanoate d'éthyle (A) pur et exempt d'isomères :



Par hydrogénation catalytique en présence de platine, l'atome de brome peut être remplacé par un atome d'hydrogène et l'on obtient le méthyl-2-oxa-3-tridécanoate d'éthyle (B)

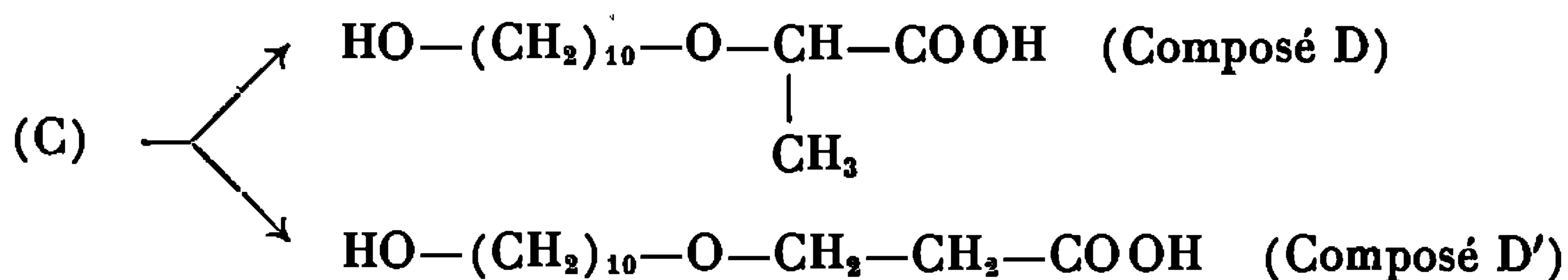


L'acétate de sodium en solution acétique transforme le composé (A) en le dérivé acétoxy correspondant,



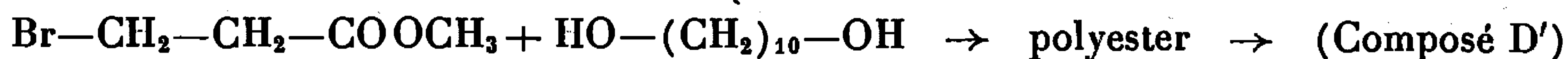
Les réactions conduisant aux corps (B) et (C) se font sans aucune isomération.

Par contre la saponification du composé (C) par l'hydroxyde de potassium alcoolique, fournit, à côté de l'hydroxyacide attendu [composé (D)] son isomère linéaire [composé (D')] dans la proportion d'une partie contre trois environ :

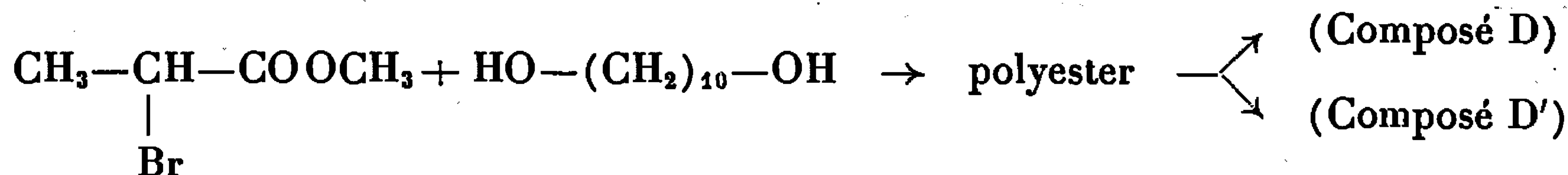


Il est possible d'envisager la synthèse directe des composés (D) [ou (D')] par réaction de l'α (ou du β) bromopropionate de méthyle avec le déca-

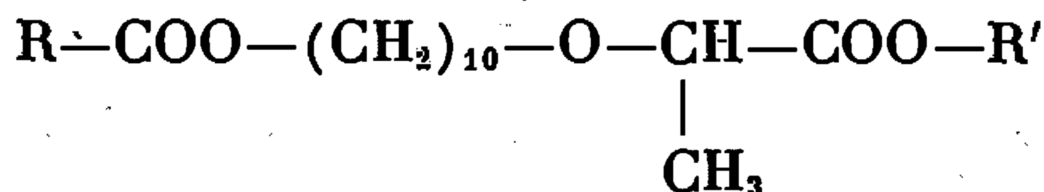
nédiol-1.10 en excès. Mais en fait, cette réaction conduit à un polyester qu'il y a lieu de saponifier pour obtenir le monomère. La seconde réaction conduit à (D') pur



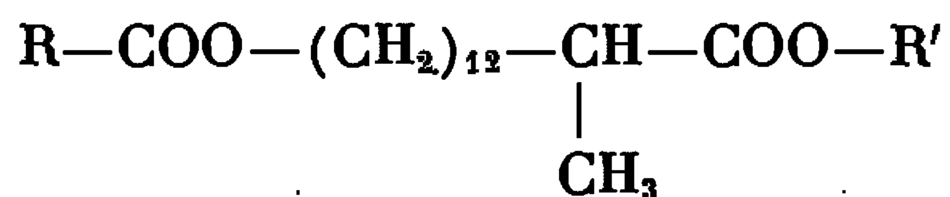
mais la première fournit un mélange de (D) (84 %) et (D') (16 %)



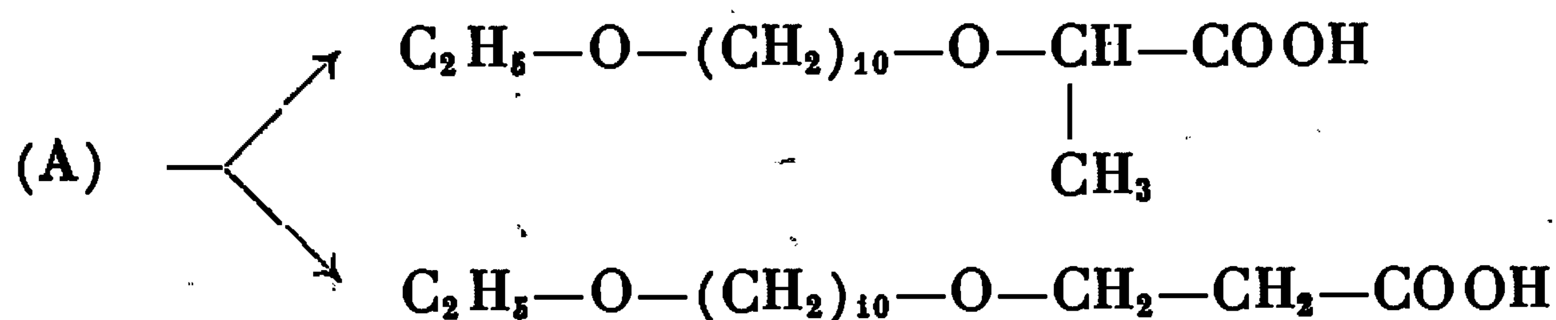
Dans ces deux cas, on constate donc que la saponification d'un ester de type



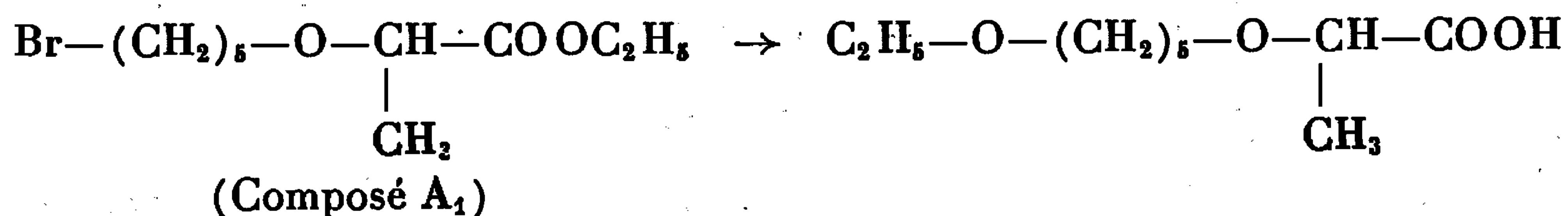
conduit à l'obtention du corps attendu (D) et de son isomère linéaire (D'), la chaîne latérale greffée par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène passant de l'atome de carbone tertiaire à l'atome de carbone primaire voisin. La présence d'une telle liaison par atome d'oxygène est indispensable car l'isomération n'a pas lieu avec des composés du type



Une réaction analogue d'isomération a aussi lieu lorsqu'on traite le composé (A) directement par de l'hydroxyde de potassium. Au lieu de la fonction hydroxyle, on observe une fonction éthoxy (cette réaction sera étudiée ultérieurement) et surtout une isomérisation très importante conduisant en proportions à peu près égales aux constituants ramifié et linéaire :



D'autre part, la longueur de la chaîne hydrocarbonée a une grande importance; en effet, le composé (A_1) analogue à (A), mais préparé à partir du dibromo-1-5 pentane ne subit rigoureusement aucune isomérisation lorsqu'on le traite par l'hydroxyde de potassium en solution éthanolique :



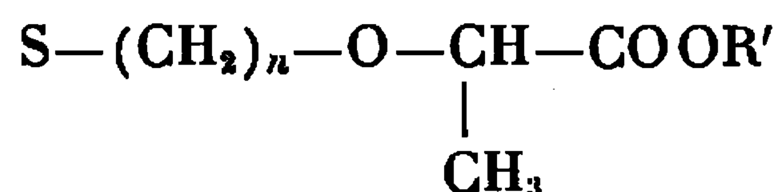
Enfin, il est possible de préparer directement le composé (B) et son isomère linéaire (B′)



$$CH_3-(CH_2)_9-O-CH_2-CH_2-COO-C_2H_5 \quad \text{(Composé B′)}$$

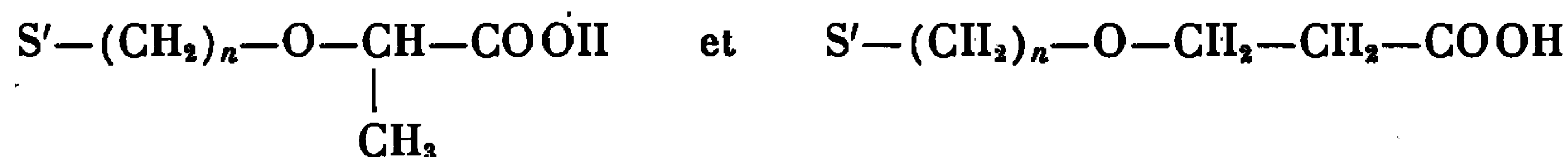
par réaction du décanol-1 (sodé) sur l'α ou le β-bromopropionate d'éthyle. Ces deux composés ne subissent aucune isomérisation par saponification.

Ces réactions montrent qu'un composé ayant une formule du type



$$S-(CH_2)_n-O-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOR'$$

conduit par traitement par l'hydroxyde de potassium à un mélange des composés :



$$S'-(CH_2)_n-O-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOH \quad \text{et} \quad S'-(CH_2)_n-O-CH_2-CH_2-COOH$$

à condition que :

1° S soit une fonction saponifiable (Br ou CH_3-COO), S′ étant alors le groupement hydroxyle-OH;

2° *n* soit assez élevé.

Ils montrent aussi que la réaction inverse, passage du composé linéaire au composé ramifié, n'a pas lieu.

Le mécanisme interne d'une telle isomérisation, avec les conditions indiquées, n'a pas pu être mis en évidence.

(*) Séance du 9 janvier 1967.

(*Laboratoire de Lipochimie du C. N. R. S., Thiais, Val-de-Marne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Système DARC. Représentation de structure par la méthode du descripteur par environnement limité (DEL).* Note (*) de MM. **Jacques-Émile Dubois**, **Daniel Laurent** et **Henri Viellard**, présentée par M. Jean Wyart.

La description rigoureuse d'une structure est obtenue à l'aide des notions d'un topomodèle, représentation topologique de la structure et d'un environnement limité E_B de deux rangs d'atomes A et B rigoureusement décrits. La propagation de E_L conduit au descripteur numérique DEL du topomodèle. L'aspect numérique du DEL est introduit par l'expression matricielle des segments e_B, sous-ensemble de E_B. Les séquences d'enchaînement des E_B et e_B dépendent de règles de priorité P_0, P_A et P_B appliquées au niveau des atomes.

La description rigoureuse d'une structure, tout ou partie d'une entité chimique, selon des lois générales et en termes utilisables pour la corrélation de diverses propriétés reste un problème à résoudre. Il est abordé ici à l'aide de deux notions nouvelles, celle d'un *environnement limité* E_L dont le contenu exact est défini et celle d'une représentation topologique de la structure, le *topomodèle*.

Nous préciserons progressivement comment la génération du topomodèle par propagation d'un environnement limité E_L exprimée à partir de termes matriciels, conduit au *descripteur numérique de la structure, le DEL.*

1. Conception du topomodèle. Notion d'environnement limité E_L et principe de propagation. — Dans une molécule, nous distinguons deux composants structuraux (¹) :

— *le foyer* (FO) constitué d'un atome, d'une liaison, ou d'un groupe d'atomes caractéristiques d'une série de composés;

— *l'environnement* ($\mathcal{E}$) comprenant le reste de la molécule, construit autour du foyer par substitution progressive.

Le choix du foyer, établi en fonction de la nature du problème à résoudre, détermine les *origines de développement* (OD) atomes du foyer porteurs des branches de l'environnement. Ainsi pour les cétones, on peut prendre soit le groupe carbonyle soit C—C(=O)—C comme foyer avec respectivement une et deux origines de développement.

1.1. *Notion d'environnement limité* E_L. — *L'environnement limité* E_L, obtenu par le processus de substitution progressive, fait apparaître toutes les positions A, puis B, ... jusqu'à L compris. Ces diverses positions se répartissent sur des cercles concentriques au foyer qui définissent les *rangs* A, B, ..., L des atomes.

Sous le nom de *segments d'environnement*, notés e_L, on désigne l'ensemble des substitutions d'une même origine de développement (OD) contenues dans un même environnement E_L.

Avec ces définitions, un *groupe* $\mathcal{G}$ est constitué de la séquence des segments (e_L) liés à une même origine de développement soit

$$\mathcal{G} = \bigcup_j (e_L)^j.$$

1.2. *Principe de propagation.* — Considérant alors les atomes occupant les positions L comme *origines de développement secondaires*, nous générons un deuxième environnement limité de niveau deux, E_L^2, et nous itérons le procédé jusqu'à l'élaboration complète de l'environnement $\mathcal{E}$. Cette génération représentée dans la figure 1 pour la propagation d'un E_B c'est-à-dire d'un environnement limité en B, peut être visualisée comme la propagation d'une onde circulaire en considérant que chaque onde occupant le rang B dans l'environnement limité E_B^n de niveau n, joue le

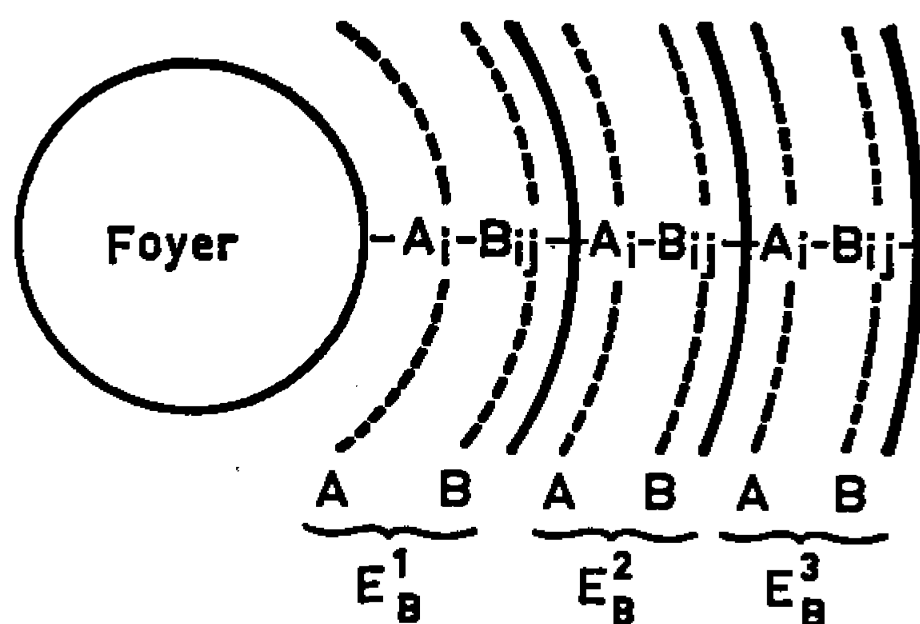


Fig. 1.

rôle de générateur secondaire pour le prochain environnement E_B^{n+1} de niveau $n+1$.

1.3. *Modèle topologique : le topomodèle.* — Le réseau ainsi établi explicite la topologie de la structure à décrire par une représentation formelle ou modèle topologique. Ce « *topomodèle* » apporte plus d'informations que la formule développée : toutes les positions y sont décrites et organisées de manière rigoureuse et définitive.

En d'autres termes, une molécule est représentée par son foyer (FO) et son environnement $\mathcal{E}$ qu'il convient de décrire

$$\text{topomodèle d'une structure} = \text{FO} + \mathcal{E}.$$

2. Obtention du descripteur DEL. Règles de priorité. — Si la génération et la description matricielle progressives du topomodèle conduisent par définition au descripteur, certains choix, limite de E_L, et certaines règles de génération, priorités et organisation du topomodèle doivent être fixées.

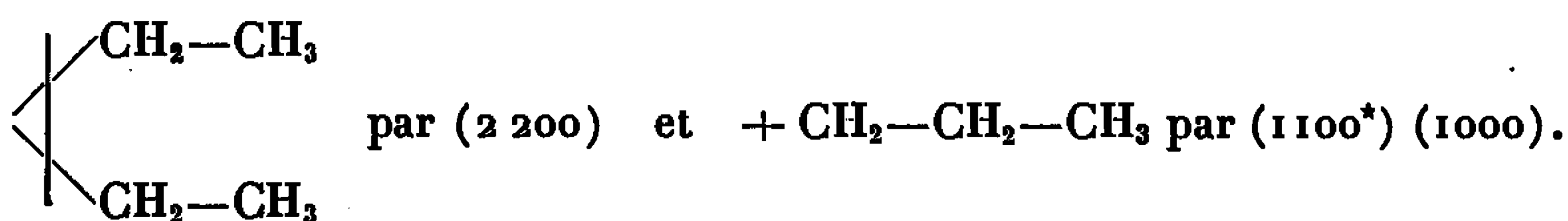
2.1. *Limite* B *et description des segments* e_B. — Certaines considérations nous ont amenés à choisir B comme limite des environnements E_L et à la conserver tout au long de la propagation.

La description d'un segment e_B se présente sous la forme

$$(\Sigma A_i\, \Sigma B_{i1}\, \Sigma B_{i2}\, \Sigma B_{i3}/\text{LI : position/NA : position}^*).$$

L'expression $(\Sigma A_i\, \Sigma B_{i1}\, \Sigma B_{i2}\, \Sigma B_{i3})$ obtenue en additionnant les éléments d'une même colonne de la matrice d'existence [2], indique l'état d'occupation des *rangs* A *et* B du segment considéré. Le *symbole* LI représente le type de la liaison qui unit un atome donné à celui qui le précède dans la génération. Le *symbole* NA indique la nature d'atomes autres que le carbone en une position donnée. *Le symbole suite* (*) précise que l'une des positions B est origine de développement.

Remarque. — L'expression $(\Sigma A_i\, \Sigma B_{i1}\, \Sigma B_{i2}\, \Sigma B_{i3}{}^*)$ suffit pour représenter les segments d'environnement qui interviennent dans les groupes alcoyles. Par exemple $+CH_3$ est représenté par (1000) :



2.2. *Organisation du topomodèle : règles de priorité.* — La génération complète de l'environnement $\mathcal{E}$ du topomodèle exige :

— un classement défini des atomes de rang A et B d'un même segment;

— un classement des segments e_B^n constitutifs d'un environnement E_B^n;

— un mode d'enchaînement compatible avec le principe de génération retenu.

Ainsi on décrit successivement tous les segments e_B^n de l'environnement E_B^n avant de passer à l'environnement de niveau supérieur E_B^{n+1} en vertu du principe de génération par propagation d'un E_B.

Pour trancher parmi les choix qui se présentent pour établir les priorités à la fois pour les positions d'un même segment et pour les segments d'un même environnement E_B, nous avons adopté les principes suivants :

1. *Priorités* P_0, P_A, P_B :

Priorité P_0 établie au niveau des origines de développement OD en comparant le nombre des positions A_i suivantes;

Priorité P_A établie au niveau des positions A_i en examinant successivement :

1. le nombre des positions B_{ij} substituées sur les positions A_i;
2. la nature des liaisons entre l'origine de développement et la position A_i considérée;
3. la nature des atomes occupant les positions A_i.

Priorité P_B établie au niveau des positions B_{ij} en examinant successivement :

1. la nature des liaisons entre les positions A_i et les positions B_{ij};
2. la nature des atomes occupant les positions B_{ij}.

2. *Propagation des priorités :* Toute priorité établie est transmise jusqu'à l'extrémité du topomodèle. Par exemple si la priorité P_B permet le classement des positions B_{ij} de l'environnement E_B^n, les segments e_B^{n+1} qui ont ces positions B_{ij} pour origines conserveront ce classement.

3. *Effet rétroactif des priorités :* Une analyse rétrospective des priorités effectuée après la différenciation de deux positions permet parfois de lever certaines des indéterminations rencontrées précédemment au cours de la génération.

Par une application différente des règles de priorité on pourrait obtenir une génération différente du topomodèle qui définisse l'environnement comme réunion des groupes $\mathcal{G}_i$:

(1) $$\mathcal{E} = \bigcup_i \mathcal{G}_i.$$

Nous donnons la préférence au système plus cohérent, directement lié à la génération concentrique qui peut être schématisé comme suit :

(2) $$\begin{cases} \mathcal{E} = \bigcup_i E_B^i, \\ E_B^i = \bigcup_j (e_B^i)^j, \\ e_B = (\Sigma A_i\ \Sigma B_{i1}\ \Sigma B_{i2}\ \Sigma B_{i3}/LI/NA^*). \end{cases}$$

La séquence des substitutions (*fig.* 2) fait apparaître les relations entre les représentations (1) et (2).

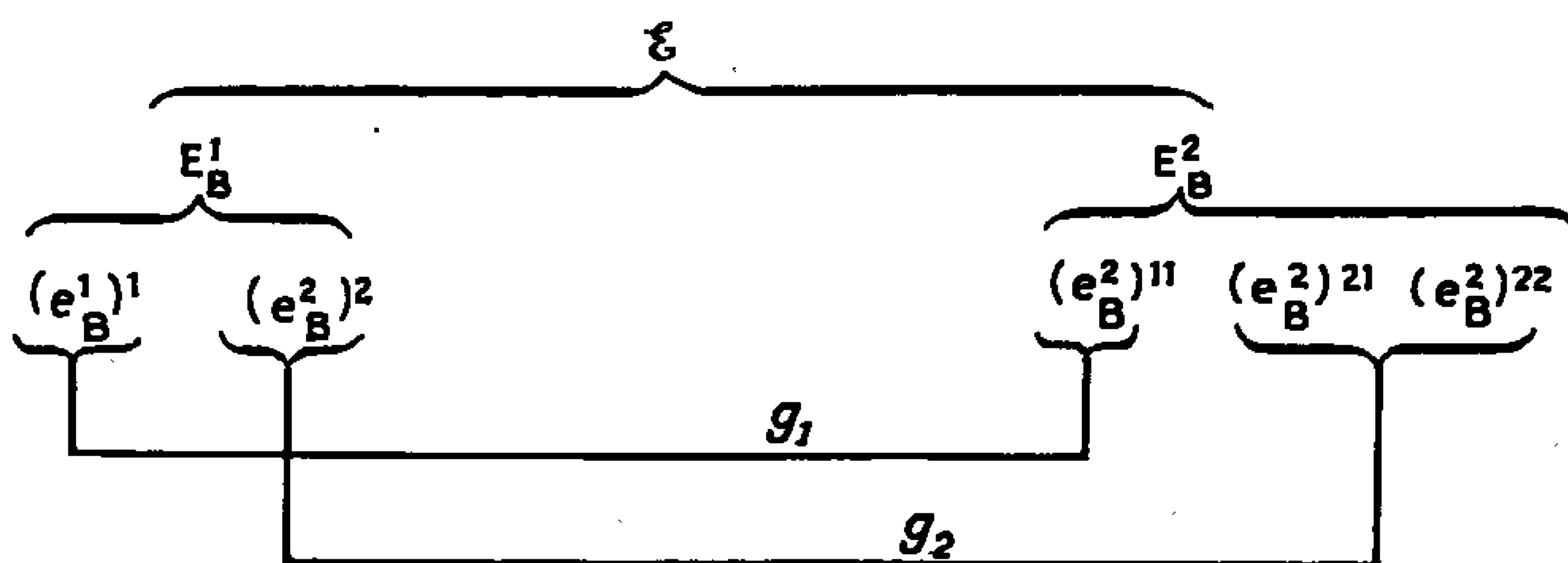


Fig. 2.

(*) Séance du 19 décembre 1966.

(1) J. E. Dubois, D. Laurent et H. Viellard, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 764.

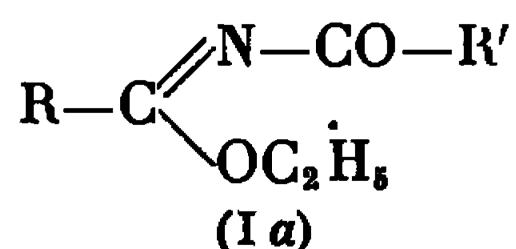
(2) J. E. Dubois, D. Laurent et H. Viellard, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1245.

(*Laboratoire de Chimie organique physique de la Faculté des Sciences de Paris, associé au C. N. R. S., 1, rue Guy-de-la-Brosse, Paris, 5e.*)

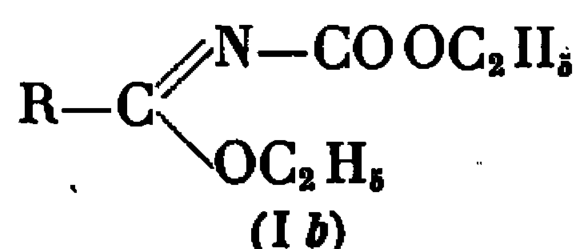
CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des amidines, de la guanidine et de l'urée sur les dérivés N-acylés et N-éthoxycarbonylés des iminoéthers.* Note (*) de M. **Bel-Gacem Baccar**, transmise par M. Max Mousseron.

On montre que l'action des amidines, de la guanidine et de l'urée sur les dérivés N-acylés et N-éthoxycarbonylés, conduit entre autres, à la formation de dérivés de la triazine-1.3.5.

Nous avons montré précédemment [(1), (2)], que l'action des hydrazines et de l'hydroxylamine sur les dérivés N-acylés (I *a*) et N-éthoxycarbonylés (I *b*) des iminoéthers conduisait à des hétérocycles pentagonaux.



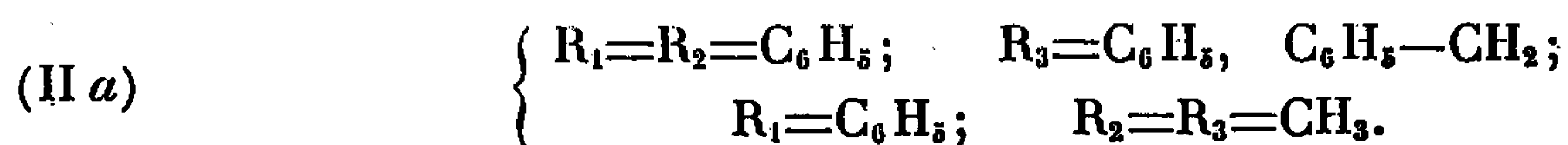
(I *a*)



(I *b*)

Nous avons poursuivi ce travail par l'étude de l'action des amidines, de la guanidine et de l'urée; la comparaison des constantes physiques des produits obtenus, avec celles de composés décrits dans la littérature, montre qu'il s'agit de dérivés de la triazine-1.3.5.

1. Action des dérivés acylés. — Les amidines et la guanidine réagissent mole à mole sur les dérivés N-acylés des iminoéthers pour donner respectivement des triazines-1.3.5 substituées en 2, 4, 6 (II *a*) et des amino-2 triazines-1.3.5 substituées en 4 et 6 (II *b*) :



(II *a*) $\{ R_1=R_2=C_6H_5$; $R_3=C_6H_5$, $C_6H_5-CH_2$; $R_1=C_6H_5$; $R_2=R_3=CH_3$.



(II *b*) $R_1=C_6H_5$; $R_2=C_6H_5$, $C_6H_5-CH_2$, CH_3.

L'urée réagit en milieu basique sur les dérivés N-acylés (I *a*) pour conduire aux 2-oxo (H-1)-traizines-1.3.5 substituées en 4 et 6 (II *c*) :



(II *c*) $R_1=C_6H_5$, $m\,CH_3-C_6H_4$; $R_2=C_6H_5$.

2. Action des dérivés éthoxycarbonylés. — La guanidine et les amidines étant des bases fortes, leur action sur les dérivés éthoxycarbonylés des iminoéthers, se fait simultanément sur les groupements



On obtient des dérivés complexes dont l'analyse correspond aux schémas (III *a*) et (III *b*) mais dont la structure n'est pas certaine.



(III *a*) $R=m\,CH_3-C_6H_4$;



(III *b*) $R=C_6H_5$; $R'=CH_3$;

L'urée, par contre, réagit en milieu basique sur les dérivés N-éthoxy-carbonylés (I *b*), pour donner des 2.4-dioxo (H-1.3)-triazines-1.3.5 substituées en 6, (III *c*) :


(III *c*) R=*m* CH_6—C_6H_4, *p* Cl—C_6H_4—CH_2.

Partie préparative. — 1° *Dérivés acylés. — a. Action de la guanidine et des amidines :* On ajoute à 0,01 mole de dérivé N-acylé, 0,01 mole d'une solution méthanolique de guanidine ou d'amidine. La réaction est exothermique; après quelques heures, un précipité blanc apparaît; on le recristallise dans un mélange méthanol-benzène.

Les résultats d'analyse sont les suivants :

(II *a*), $R_1=R_2=R_3=C_6H_5$; F 232°C. Analyse : $C_{21}H_{15}N_3$, calculé %, C 81,55; H 4,85; N 13,58; trouvé %, C 81,73; H 4,67; N 13,72.

(II *a*), $R_1=R_3=C_6H_5$; $R_2=C_6H_5—CH_2$; F 112°C. Analyse : $C_{22}H_{17}N_3$, calculé %, C 81,73; H 5,26; N 13,00; trouvé %, C 81,98; H 5,15; N 13,19.

(II *a*), $R_1=R_3=C_6H_5$; $R_2=CH_3$; F 110°C. Analyse : $C_{16}H_{13}N_3$, calculé %, C 77,73; H 5,27; N 17,00; trouvé %; C 77,66; H 5,33; N 16,73.

(II *b*), $R_1=R_2=C_6H_5$; F 173°C. Analyse : $C_{15}H_{10}N_3$, calculé %, C 72,38; H 4,83; N 22,58; trouvé %, C 72,41; H 4,90; N 22,81.

(II *a*), $R_1=C_6H_5$; $R_2=C_6H_5CH_2$; F 212°C. Analyse : $C_{16}H_{14}N_3$, calculé %, C 73,28; H 5,34; N 21,37; trouvé %, C 73,16; H 5,47; N 21,42.

(H *b*), $R_1=C_6H_5$; $R_2=CH_3$; F 160°C. Analyse : $C_{10}H_{10}N_3$, calculé %, C 64,51; H 5,37; N 30,10; trouvé %, C 64,34; H 5,50; N 30,28.

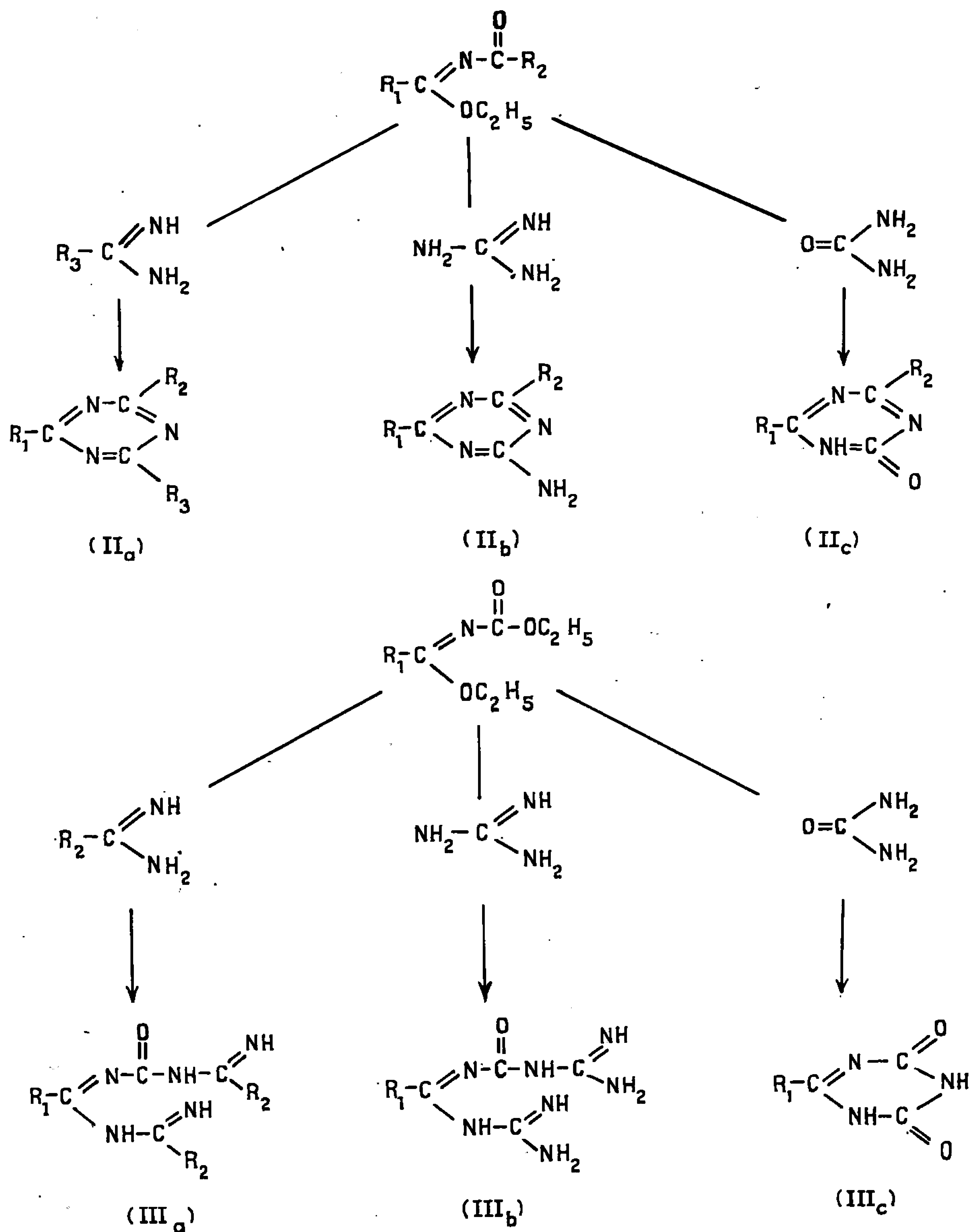
b. Action de l'urée : On dissout 0,01 mole d'urée dans 20 ml de benzène et l'on ajoute 0,01 mole de méthylate de sodium, puis 0,01 mole de dérivé acylé. On chauffe le mélange à reflux durant 1 h; on refroidit et on neutralise la solution par une solution décinormale d'acide acétique; on filtre le précipité obtenu et on le recristallise dans un mélange méthanol-benzène.

Les résultats d'analyse sont les suivants :

(I *c*), $R_1=R_2=C_6H_5$; F 289°C. Analyse : $C_{16}H_{12}N_3O$, calculé %, C 72,29; H 4,41; N 16,86; O 6,42; trouvé %, C 72,30; N 4,66; N 17,08; O 6,48.

(I *c*), $R_1=mCH_3C_6H_4$, $R_2=C_6H_5$; F 286°C. Analyse : $C_{10}H_{14}N_3O$, calculé %, C 59,11; H 4,43; N 20,68; O 15,76; trouvé %, C 59,22; H 4,44; N 20,50; O 15,83.

2° *Dérivés N-éthoxycarbonylés. — a. Action des amidines et de la guanidine :* On ajoute à 0,01 mole d'une solution méthanolique de guanidine ou d'amidine, 0,01 mole de dérivé N-éthoxycarbonylé. On concentre la solution sous vide et on la laisse reposer quelques jours; le précipité qui se forme est isolé par filtration et recristallisé dans le méthanol.



Les résultats d'analyse sont les suivants :

(III *a*), $R_1=C_6H_5$; $R_2=CH_3$; F 231°C. Analyse : $C_{12}H_{15}N_5O$, calculé %, C 58,77 ; H 6,11 ; N 28,57 ; O 6,53 ; trouvé %, C 58,97 ; H 5,84 ; N 28,49 ; O 6,77.

(III *b*), $R_1=m\,CH_3C_6H_4$; F 232°C. Analyse : $C_{11}H_{15}N_7O$, calculé %, C 50,57 ; H 5,74 ; N 37,54 ; O 6,13 ; trouvé %, C 50,57 ; H 5,86 ; N 37,36 ; O 6,23.

b. Action de l'urée : On dissout 0,01 mole d'urée dans 20 ml de benzène et l'on ajoute 0,01 mole de méthylate de sodium et 0,01 mole de dérivé N-éthoxycarbonylé. On chauffe à reflux le mélange durant 1 h. On refroidit la solution et on la neutralise avec une solution décinormale d'acide acétique. Le précipité qui apparaît est isolé par filtration et recristallisé dans un mélange méthanol-benzène.

Les résultats d'analyse sont les suivants :

(III *c*). $R_1 = m\,CH_3-C_6H_4$; F 294°C. Analyse : $C_{10}H_9N_3O_2$, calculé %, C 59,11; H 4,43; N 20,68; O 15,76; trouvé %, C 59,22; H 4,44; N 20,58; O 15,83.

(III *c*), $R_1 = p-Cl-C_6H_4CH_2$; F 271°C. Analyse : $C_{10}H_8N_3O_2Cl$, calculé %, C 50,52; H 3,36; N 17,68; O 13,47; trouvé %, C 50,55; H 3,43; N 17,66; O 13,52.

(*) Séance du 4 janvier 1967.

(1) B. Baccar et J. Barrans, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1340.

(2) B. Baccar et F. Mathis, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 174. [Une erreur de transcription s'est glissée dans le manuscrit de cette Note; page 175, 15e ligne, *il faut lire :* oxadiazolone du type (VIII *a*), *au lieu de :* oxadiazolone du type (VIII *b*).]

(*Laboratoire Chimie-Physique II,*
Faculté des Sciences,
118, *route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

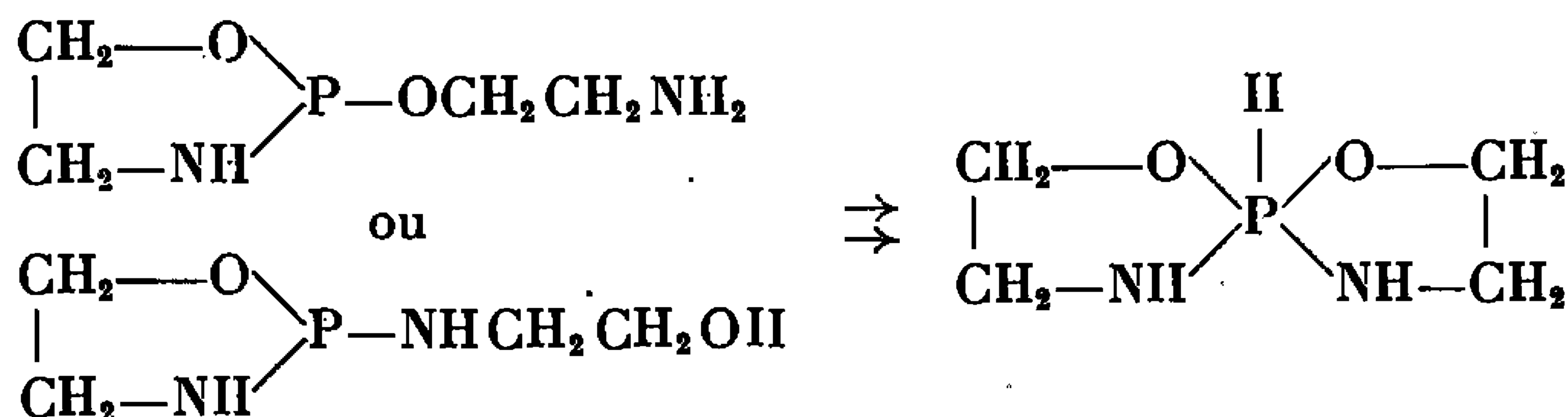
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques phosphoranes contenant la liaison phosphore-hydrogène.* Note (*) de MM. **Ramon Burgada, Douraid Houalla** et **Robert Wolf**, transmise par M. Max Mousseron.

Les auteurs montrent, à l'aide de l'infrarouge et de la R. M. N. que l'ester dérivant de l'acide phosphoreux et de deux molécules d'éthylène-glycol contient un atome de phosphore pentacoordonné; les réactions chimiques indiquent par ailleurs l'existence d'un équilibre phosphite-phosphorane.

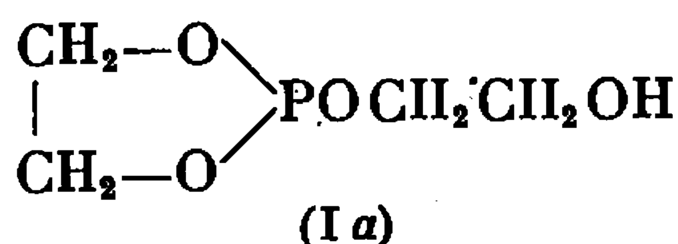
Le couplage J_{P-H} observé pour les phosphoranes permet d'établir finalement que J augmente régulièrement lorsque la coordinance de P passe de 2 à 6.

La chimie des composés organiques du phosphore pentacoordonné est relativement récente : la monographie très complète de Kosolapoff [1] (1950) ne décrit pas de composés de ce type; il est vrai que la frontière avec la structure «quasi phosphonium » de ces composés n'est pas toujours nette. Depuis la synthèse de $P(C_6H_5)_5$ [2], on sait que la coordinance V peut correspondre à des composés stables.

Reetz et Powers d'une part [3], Grechkin et coll. d'autre part [4], attribuent la structure pentacoordonnée à des composés que l'on peut considérer comme des esters amides dérivant de l'acide phosphoreux et de l'éthanolamine :

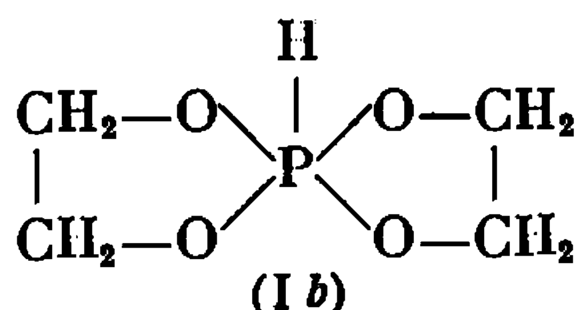


L'intérêt que nous portons à l'étude de la liaison phosphore-hydrogène [5] en infrarouge et R. M. N. nous conduit à poursuivre les travaux publiés par l'un de nous sur les phosphites d'éthylène-glycol et d'éthanolamine [6]. L'ester cyclique que forme l'acide phosphoreux avec deux molécules d'éthylène-glycol semble avoir été obtenu pour la première fois par Dimroth et Ploch [7] avec un rendement inférieur à 10 %.



(I *a*)

qui peut aussi s'écrire

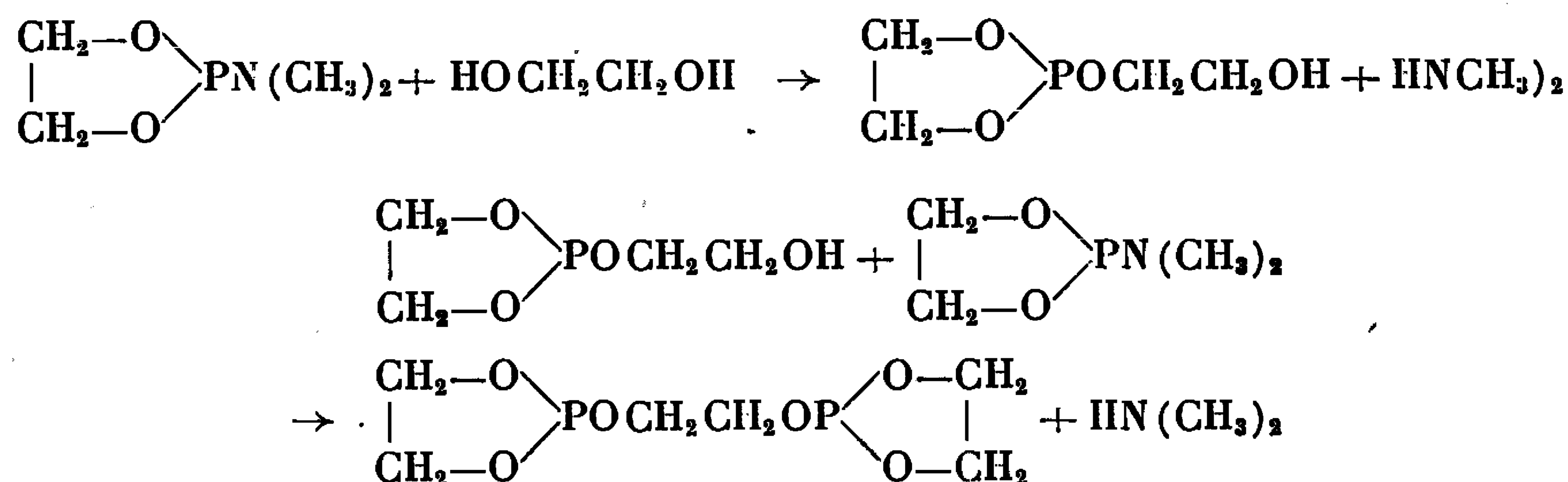


(I *b*)

Nesterov et coll. [8], qui expriment d'ailleurs des doutes au sujet de la préparation précédente, ont repris la synthèse de l'ester (I *a*) et le décrivent comme un composé du phosphore trivalent.

Dans le même temps et indépendamment, l'un de nous a montré que l'action du glycol sur la tris-(diméthylamino) phosphine $[(CH_3)_2N]_3P$ [6] conduisait au même ester (I *a*) avec un rendement de 90 %.

Les réactions chimiques suivantes ont été mises en œuvre pour montrer l'existence du cycle dioxaphospholane d'une part, et la présence du groupement hydroxyle dans la chaîne latérale d'autre part :



La première conduisait bien au même composé que celui obtenu par action du glycol sur la tris-(diméthylamino)-phosphine, alors que la seconde donnait un produit connu, analytiquement pur, et dont le spectre infrarouge ne contenait aucune trace d'absorption correspondant au vibrateur —OH. Logiquement, l'auteur a attribué la structure (I *a*) à cet ester.

S'il est clair que cette dernière forme tautomètre intervient dans la réactivité de la molécule et sera peut-être isolée dans des conditions particulières, l'infrarouge et la R. M. N. montrent que le produit contient un atome de phosphore pentacoordonné [structure (I *b*)]. Cette hypothèse s'appuie sur les arguments suivants :

a. Les spectres infrarouges, enregistrés sur le produit tel quel et en solution dans CCl_4, contiennent la bande d'absorption ν_{P-H} (respectivement à 2 410 et 2 402 cm^{-1}) et une faible bande d'absorption $\nu_{O-H\,ass.}$ vers 3 390 cm^{-1}, qui indique la présence, soit d'une petite quantité d'éthylène glycol comme impureté, soit de traces de la structure (I *a*).

b. En R. M. N. de ^{31}P, trois données confirment la structure proposée :

1° le signal de ^{31}P est formé d'un doublet dont les branches sont séparées de 829 Hz, ce couplage ne laissant pas de doutes sur la présence d'un hydrogène directement lié au phosphore;

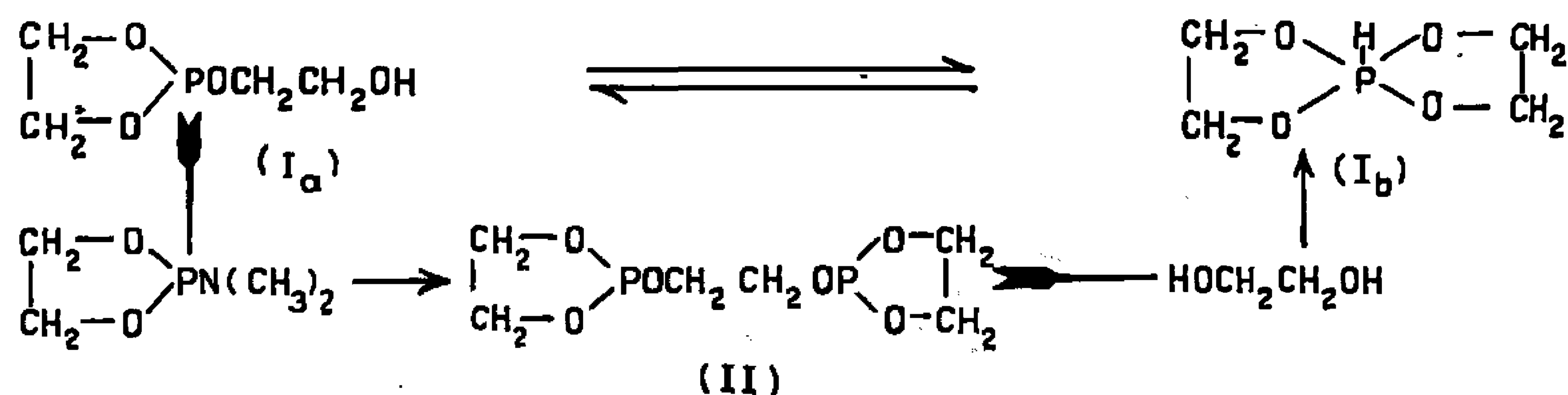
2° le déplacement chimique de ^{31}P, + 26,7 p. p. m. par rapport à l'acide phosphorique à 85 % correspond bien à celui de la plupart des composés pentacoordonnées du phosphore [9];

3° la structure fine indique que les huit protons apparaissent comme équivalents puisque les sept bandes principales d'un nonuplet sont visibles; le couplage est de 12,5 Hz.

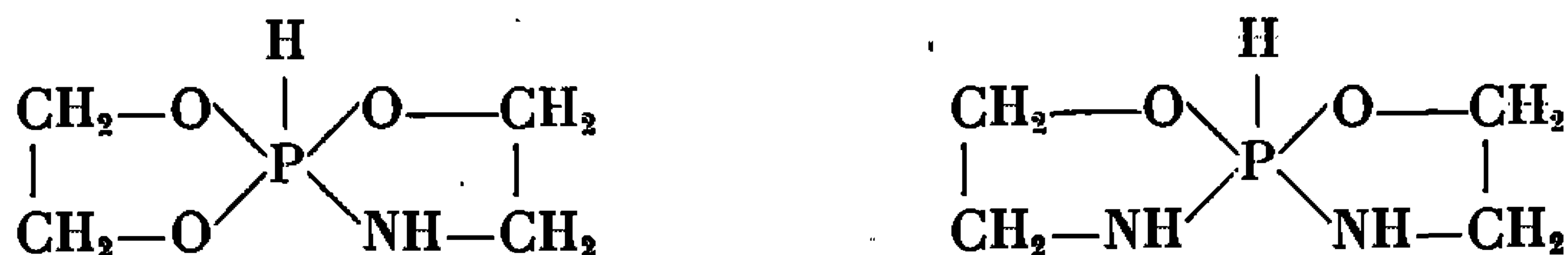
En R. M. N. du proton, le signal de l'hydrogène directement lié à P se présente sous forme d'un doublet dont les branches sont séparées de 830 Hz, avec un déplacement chimique δ^1H de 7,1 p. p. m. vers les champs faibles, à partir du T. M. S. En outre, la structure des huit protons cycliques est considérablement plus simple que celle des hydrogènes du cycle dioxaphospholane ([10]).

Aucune de ces observations n'est compatible avec la structure (I *a*) de l'ester; c'est la forme tautomère (I *b*) qui est adoptée par la molécule à la température ordinaire, en l'absence de réactif.

Quand une molécule de l'ester (II) réagit sur une molécule d'éthylène-glycol, à 165° pendant 1 mn, on obtient deux molécules d'un composé qui possède en infrarouge et R. M. N. toutes les caractéristiques de l'ester (I *b*); ceci nous permet de présenter le cycle des réactions suivantes et justifie l'équilibre (I *a*) ⇌ (I *b*) utilisé ci-dessous :



Dans (I *b*), la valeur du couplage J_{P-H} est, de façon surprenante, intermédiaire entre la valeur la plus élevée que nous avions obtenue pour les composés tétracoordonnés du phosphore 730 Hz dans $(C_6H_5O)_2PH(O)$— et la seule valeur que nous connaissions pour un atome de phosphore hexacoordonnée 943 Hz dans $[CF_3F_4PH]^-$ ([11]). Pour compléter cette observation, nous avons déterminé les valeurs de J dans deux autres composés pentacoordonnés du phosphore (en cours) :



elles sont respectivement de 780 et 732 Hz. On remarquera au passage que, pour les composés en P^V. la valeur de J paraît augmenter en même temps que l'électronégativité des atomes directement liés à P. Ces résultats nous permettent de dégager une observation plus générale : le couplage indirect de spin entre les atomes de phosphore et d'hydrogène directement liés augmente régulièrement avec la coordination de P, et, à l'intérieur de chacune des coordinances, avec l'électronégativité de l'environnement. Cette observation sera développée dans un travail ultérieur.

Nous indiquons ci-dessous quelques-uns des repères qui nous amènent à cette conclusion. Pour la coordinance (II) du phosphore, dans PH_2^-, la valeur de J est de 140 Hz ([12]). Dans les composés du phosphore tricoor-

donné, on observe des couplages de 180 à 230 Hz ([13]). L'intervalle des couplages J est beaucoup plus étendu pour les composés en P_{IV} puisqu'on observe des valeurs allant de 250 Hz dans $(CH_3)_2PH\text{-}GaH_3$ ([14]) à 730 Hz dans $(C_6H_5O)_2PH(O)$. Intermédiairement, nous possédons une trentaine de valeurs de J_{P-H} qui s'ordonnent régulièrement en fonction de l'électronégativité des atomes directement liés à P ([15]).

(*) Séance du 4 janvier 1967.
(1) G. M. KOSOLAPOFF, *Organo phosphorus Compounds*, John Wiley, 1950.
(2) G. WITTIG et M. RIEBER, *Ann.*, 562, 1949, p. 187.
(3) T. REETZ et J. F. POWERS, U. S. P. n° 3.172.903 (*Chem. Abst.*, 63, 1965, p. 2981).
(4) N. P. GRECHKIN, R. R. SHAGIDULLIN et L. N. GRISHINA, *Doklad. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 161, 1965, p. 115.
(5) M. SANCHEZ, R. WOLF et F. MATHIS, *Spectrochim. Acta* (à paraître).
(6) R. BURGADA, *Ann. Chim.*, 8, 1963 ,p. 347.
(7) K. DIMROTH et R. PLOCH, *Chem. Ber.*, 90, 1957, p. 801.
(8) L. V. NESTEROV, R. A. SABINOVA, N. E. KREPISHEVA et R. I. MUTALAPOVA, *Doklad. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 148, 1963, p. 1085.
(9) F. RAMIREZ, *Pure Appl. Chem.*, 9, 1964, p. 337; G. MÄRKL, *Angew. Chem. Inter. Ed.*, 4, 1965, p. 1029.
(10) D. GAGNAIRE, J. B. ROBERT, J. VERRIER et R. WOLF, *Bull. Soc. ehim. Fr.*, 1966 (à paraître).
(11) R. G. CAVELL et J. F. NIXON, *Proc. Chem. Soc.*, 1964, p. 229.
(12) E. A. V. EBSWORTH et G. M. SHELDRICK, 8e *Congrès européen de Spectroscopie*, Copenhague, 1965, Résumé des comm., 138.
(13) L. MAÏER, *Progress in Inorganic Chemistry*, V, Intersc. Publish, 1963, p. 27 (tableau XV).
(14) N. N. GREENWOOD, E. J. F. ROSS et A. STORR, *J. Chem. Soc.*, 1966, p. A 706.
(15) R. WOLF, *Thèse*, Université de Toulouse, 1964, n° 219.

(*Laboratoire de Chimie physique II,*
118, *route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Réaction du nickel avec l'anhydride carbonique aux températures élevées.* Note (*) de M. **Jean Païdassi**, Mme **Laure Berry** et M. **Raymond Darras**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'oxydation parabolique du nickel dans l'anhydride carbonique sous la pression atmosphérique a été étudiée entre 750 et 1400°C. Elle s'effectue presque exclusivement suivant la réaction $Ni + CO_2 \rightarrow NiO + CO$ et équivaut, avec une bonne approximation, à la réaction de ce métal avec l'oxygène qui résulte de la dissociation thermique du CO_2. Le processus d'oxydation peut être caractérisé, dans les intervalles 750-1050°C et 1050-1400°C, par deux énergies d'activation respectivement égales à 20 000 et 57 000 cal/mole.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons précisé la cinétique d'oxydation du nickel dans l'oxygène sous des pressions comprises entre 760 et 1.10^{-2} torr. Dans la présente Note, nous nous proposons d'exposer les résultats cinétiques que nous avons obtenus au cours d'une étude sur la réaction d'un nickel « pur » (Ni = 99,975 %), dans l'intervalle de température 750-1400°C, avec l'anhydride carbonique sous la pression atmosphérique, et de les comparer avec ceux précédemment obtenus dans le cas de l'oxydation du nickel sous basses pressions d'oxygène ([1]).

Les techniques opératoires utilisées pour la préparation des échantillons ont été décrites antérieurement ([2]). Les expériences d'oxydation ont été effectuées dans une thermobalance « Ugine-Eyraud » à enregistrement continu, l'anhydride carbonique soigneusement purifié ($O_2 \leqq 1.10^{-6}$; $H_2O \leqq 10.10^{-6}$ en volume) y circulant avec un débit constant de 3 l/h.

Les diagrammes des figures 1 et 2 récapitulent les résultats obtenus. Quelle que soit la température de l'essai, l'augmentation de poids Δm par centimètre carré de surface initiale de l'échantillon est régie, dans des conditions isothermes (si l'on fait abstraction d'une période initiale faiblement retardée qui s'observe uniquement dans l'intervalle 750-1000°C), par une loi parabolique d'équation $(\Delta m)^2 = K_{CO_2} t + K'_{CO_2}$, formule dans laquelle t est le temps, K_{CO_2} la constante d'oxydation et K'_{CO_2} une autre constante positive dont la valeur est très faible dans l'intervalle 750-1000°C et pratiquement nulle au-dessus de 1100°C.

La variation de la constante parabolique K_{CO_2} avec la température a été récapitulée dans la représentation d'Arrhenius (signes □ sur la figure 3). Comme celle traduisant la réaction du nickel avec l'oxygène sous pression atmosphérique, tracée à titre de comparaison (signes ▲), elle est constituée de deux segments de droite, qui se coupent dans le cas présent à une température voisine de 1050°C, celui relatif à l'intervalle 750-1050°C étant à pente plus faible. Il en résulte que le processus d'oxydation peut

être caractérisé, dans les intervalles 750-1050°C et 1050-1400°C, par deux énergies d'activation successives, trouvées respectivement égales à 20 000 et 57 000 cal/mole.

Sur la figure 3 on constate que l'oxydation du nickel avec l'anhydride carbonique est considérablement plus lente, à toute température, que celle de ce métal avec l'oxygène. Par ailleurs, alors que dans le premier cas les pellicules sont constituées exclusivement de protoxyde de nickel ([3]), on décèle dans le second un enrichissement en carbone des échantillons oxydés. Cette différence dans la cinétique et la constitution chimique des

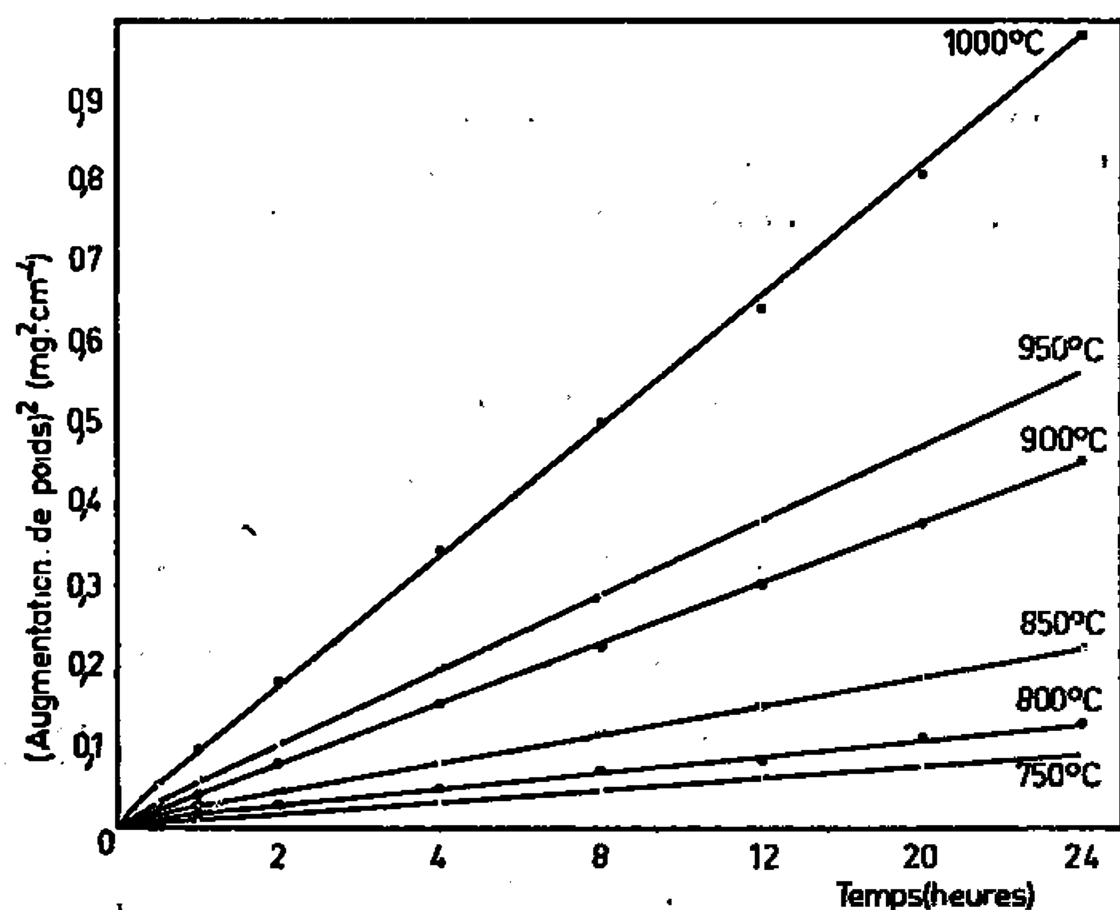


Fig. 1.

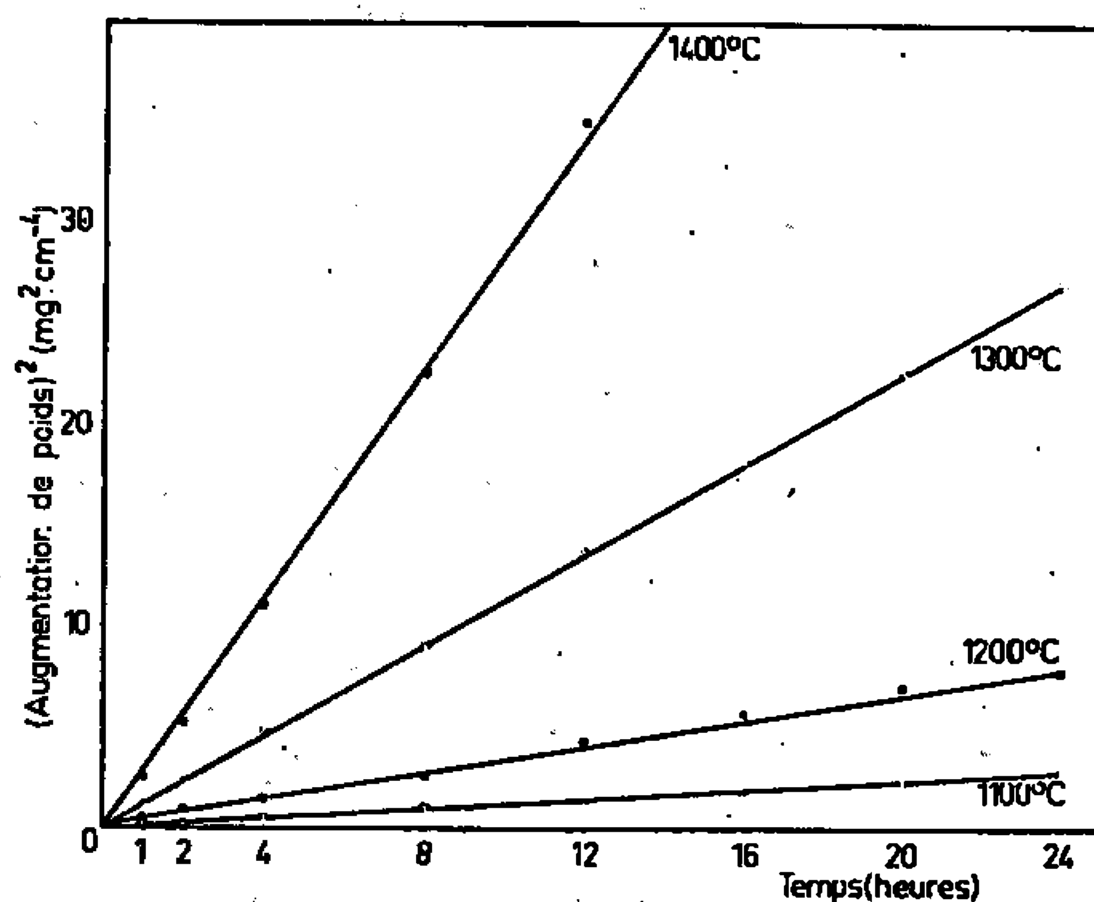
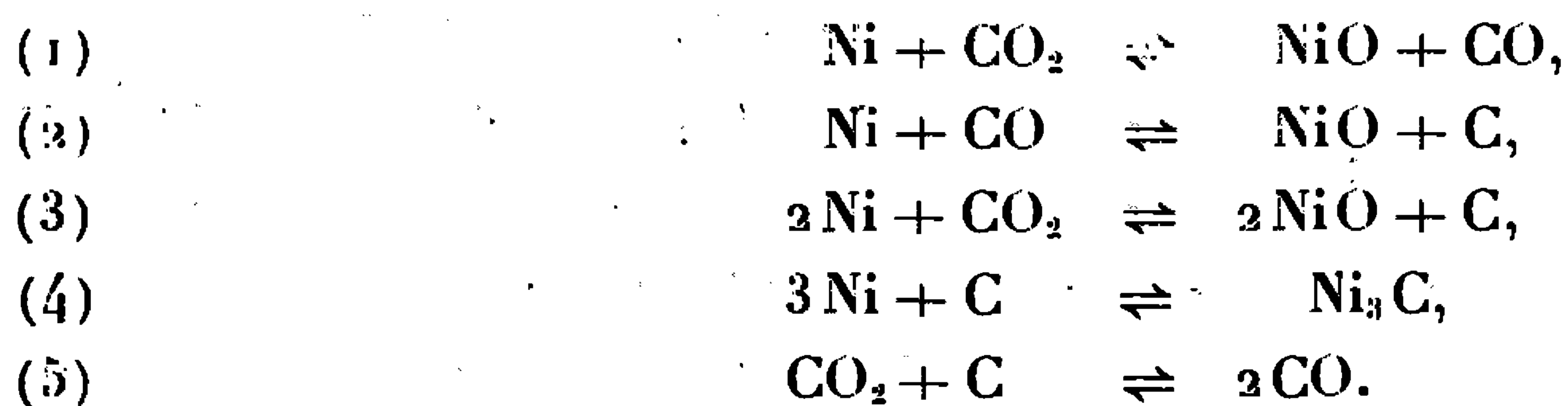


Fig. 2.

pellicules doit être la conséquence de ce que les réactions, qui ont lieu dans chacun des deux cas, sont elles-mêmes très différentes. En effet, alors que dans l'oxygène pur seule la réaction $Ni + 1/2\, O_2 \rightarrow NiO$ est à considérer, dans l'anhydride carbonique on pourrait envisager les réactions principales suivantes :



(1) $Ni + CO_2 \rightleftharpoons NiO + CO,$

(2) $Ni + CO \rightleftharpoons NiO + C,$

(3) $2\,Ni + CO_2 \rightleftharpoons 2\,NiO + C,$

(4) $3\,Ni + C \rightleftharpoons Ni_3C,$

(5) $CO_2 + C \rightleftharpoons 2\,CO.$

En fait, toutes ces réactions, sauf la réaction (5), s'accompagnent entre 750 et 1400°C, dans les conditions normales et dans le sens $\rightarrow$, d'une augmentation d'enthalpie libre. Cependant, si les calculs thermodynamiques montrent que les réactions (2), (3) et (4) sont impossibles dans ce même sens dans nos conditions opératoires, la réaction (1) peut avoir lieu, puisque sous circulation de gaz carbonique l'oxyde de carbone formé peut être balayé au fur et à mesure par le courant gazeux, ce qui déplace constamment l'équilibre.

Sur la base de cette remarque préliminaire on doit donc conclure que, parmi les quatre premières réactions, (1) est pratiquement la seule qui doive intervenir dans le cas présent.

Si nous considérons maintenant la réaction (5), on montre facilement que, dans nos conditions opératoires, elle ne peut avoir lieu dans le sens de la formation du carbone.

Or, comme nous l'avons déjà signalé, on constate un enrichissement en carbone des échantillons de nickel au cours de leur oxydation; en effet, la teneur c en ce métalloïde atteint 190.10^{-6} à 1000°C et 350.10^{-6} à 1300°C

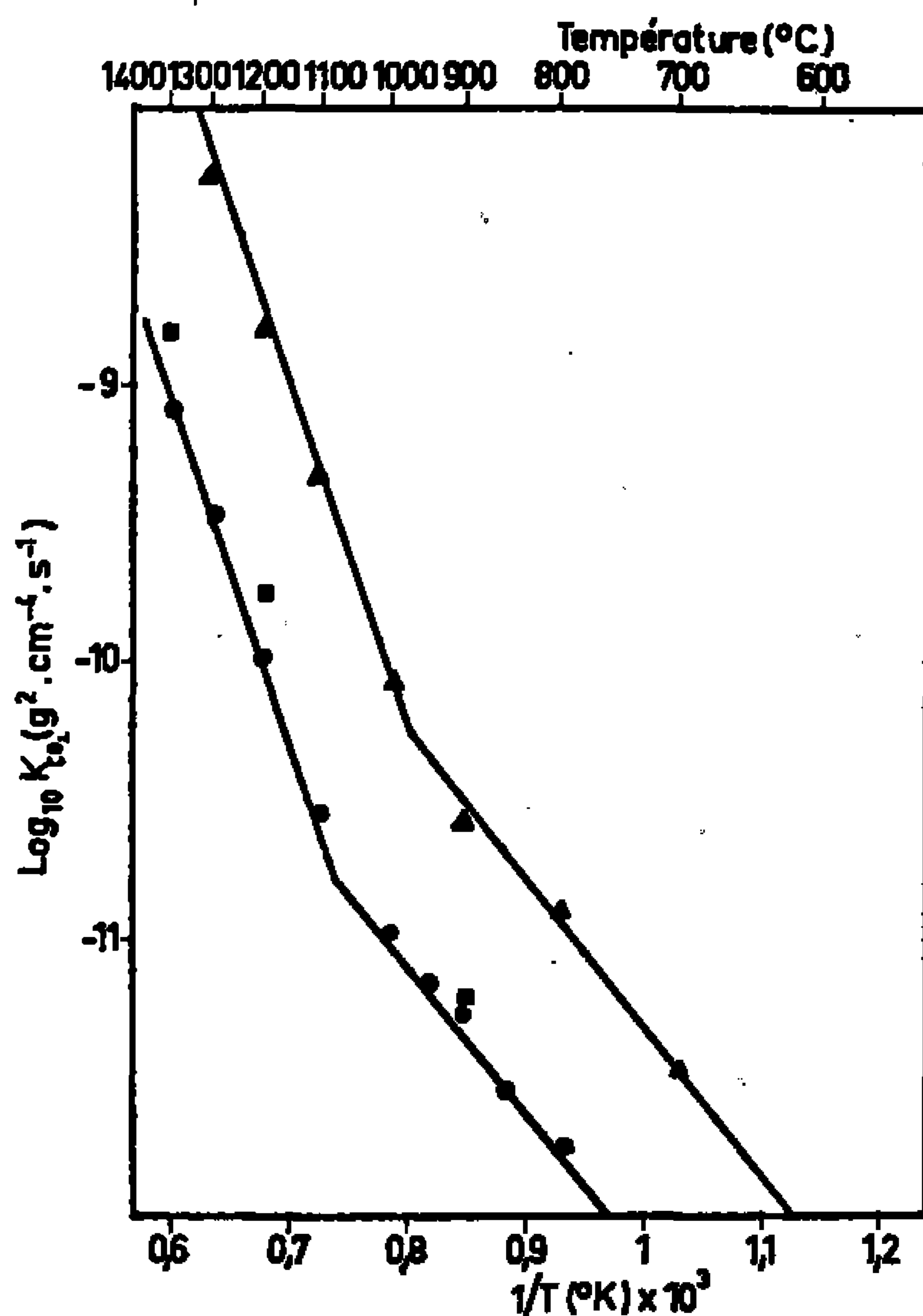
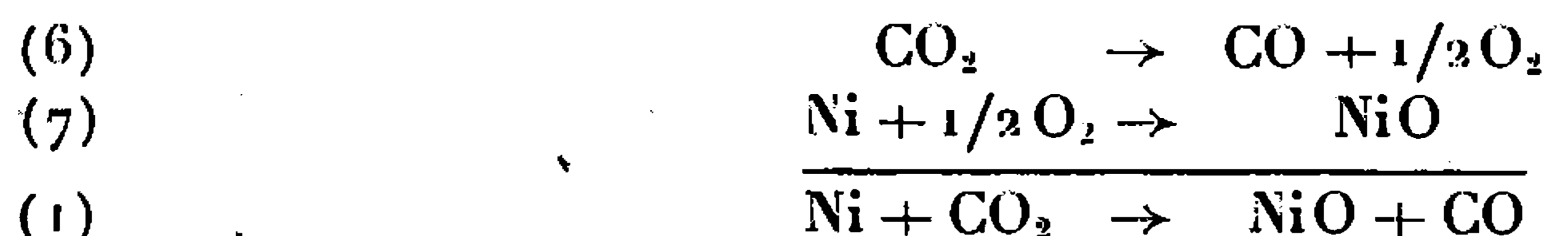


Fig. 3.

au bout d'environ 24 h de réaction, alors que le métal initial en renfermait seulement 90 à 110.10^{-6}. Ces résultats sont en contradiction avec les conclusions de la discussion précédente, puisque celle-ci n'avait pu permettre de découvrir aucun mécanisme susceptible d'apporter du carbone à l'échantillon.

Nous sommes donc amenés à penser que l'enrichissement en carbone constaté doit être imputable à la présence d'une impureté gazeuse carbonée, dissociable dans l'anhydride carbonique utilisé. Effectivement, celui-ci renferme 5 à 10 v. p. m. de méthane, teneur largement suffisante pour conduire aux augmentations Δc_0 mesurées, le carbone résultant de la dissociation du méthane devant échapper à la gazéification par la réaction (5) grâce à sa diffusion à travers la couche d'oxyde vers l'intérieur du métal.

Il serait séduisant de déduire la cinétique relative à la réaction du nickel avec l'anhydride carbonique de celle correspondant à son oxydation dans l'oxygène sous la pression atmosphérique, compte tenu de la corrélation que nous avons récemment établie entre la constante de réaction K_p et la pression d'oxygène p_{O_2} (¹). Une telle tentative semble possible du fait que la réaction très prédominante (1) peut être considérée comme la somme des deux réactions suivantes :



(6) $CO_2 \rightarrow CO + 1/2\,O_2$

(7) $Ni + 1/2\,O_2 \rightarrow NiO$

(1) $Ni + CO_2 \rightarrow NiO + CO$

la pression d'oxygène p_{O_2} y intervenant étant donc beaucoup plus faible que la pression atmosphérique.

Admettons que l'oxydation du nickel dans l'anhydride carbonique équivaut, en première approximation, à la réaction de ce métal avec l'oxygène résultant de la dissociation thermique de CO_2 suivant (6), cet équilibre étant, en outre, supposé atteint. Dans cette hypothèse, les pressions d'oxygène à considérer sont les pressions d'équilibre $p_{O_{2_e}}$ qui varient entre $3{,}4.10^{-4}$ et $6{,}6.10^{-1}$ torr quand la température s'élève de 800 à 1400°C. Dans ces conditions, pour déduire K_{CO_2} idéal de K_p (1 atm O_2) expérimental, il suffisait d'utiliser la corrélation entre K_p et p_{O_2} établie précédemment (¹). En fait, compte tenu des faibles valeurs de $p_{O_{2_e}}$, il s'est avéré indispensable d'extrapoler cette dernière, tout au moins pour certaines températures.

Sur la figure 3, les valeurs idéales de K_{CO_2} ainsi obtenues (auxquelles correspondent les signes ■) ont été comparées avec celles expérimentales (signes ●). On constate que, dans tout l'intervalle 900-1400°C où cette extrapolation a été possible sans trop d'incertitude, la concordance entre ces deux valeurs est très satisfaisante, ce qui tend à justifier l'approximation adoptée pour la détermination de K_{CO_2}.

(*) Séance du 19 décembre 1966.

(¹) L. Berry et J. Païdassi, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 129.
(²) L. Berry et J. Païdassi, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2253.
(³) J. Païdassi et L. Berry, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 565.

(Centre d'Études Nucléaires de Saclay, Département de Métallurgie, Service de Chimie des Solides, Section d'Étude de la Corrosion par Gaz et Métaux liquides, B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette, Essonne.)*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination des coefficients de diffusion de l'anion silico-12-tungstique et de ses deux premières formes réduites.* Note (*) de

Mme **Anne-Marie Baticle**, MM. **Francis Perdu** et **Pierre Vennereau**, présentée par M. Georges Champetier.

Par une méthode optique (mesure du gradient d'indice de réfraction à la surface de séparation de deux solutions) et par l'observation du courant au cours d'un enclanchement potentiostatique, les coefficients de diffusion de l'anion silico-12-tungstique et de ses deux premières formes réduites ont pu être déterminés. La méthode électrique utilisée peut se généraliser dans le cas de réactions à plusieurs étapes électrochimiques distinctes.

La réduction de l'anion $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ (représenté par Ox dans cet exposé) se produit en plusieurs étapes successives [[1], [2]]. En milieu H_2SO_4 5.10^{-2} M, Na_2SO_4 $4,5.10^{-1}$ M, et sur électrodes d'or ou de mercure, les deux premières formes réduites (respectivement Red_1 et Red_2), $[SiW_{12}O_{40}]^{5-}$ et $[SiW_{12}O_{40}]^{-6}$, peuvent être isolées par électrolyse.

Le coefficient de diffusion D_{Ox} de la forme Ox a été déterminé par la mesure optique des variations, en fonction du temps, du gradient d'indice de réfraction à la surface de séparation de deux solutions, l'une étant l'électrolyte support seul, l'autre contenant en plus les anions considérés à la concentration 5.10^{-3} M. La méthode utilisée a été décrite précédemment [3].

L'étude a été faite en fonction de la température. Les valeurs obtenues sont représentées sur la figure 1. Les écarts de reproductibilité ont été de $\pm 1,6\%$ au maximum.

Baker et Pope [4] ont obtenu pour ce même coefficient, dans une solution de pH 4, $\mu = 1$, à 30°C, $D_{Ox} = 5,4.10^{-6}$ cm^2.s^{-1} en utilisant des traceurs radioactifs.

Les viscosités de la solution support aux différentes températures ont été mesurées. En supposant que la loi de Stokes soit valable pour ces ions, qui sont sphériques [5], le rayon de l'ion calculé serait de 4,8 Å.

Les formes Red_1 et Red_2 présentent une forte coloration bleue qui rend impossible l'utilisation de la méthode optique. Les coefficients de diffusion correspondants D_{R_1} et D_{R_2}, ainsi que D_0, ont été déterminés en observant les variations du courant, sur une électrode sphérique d'or, dans le milieu défini ci-dessus, au cours d'un enclanchement potentiostatique. La méthode a été décrite précédemment [6] dans le cas d'une réaction à une seule étape électrochimique. Elle peut être adaptée au cas d'une réaction à plusieurs étapes comme celle qui nous intéresse :



(1) $$Ox + e \rightleftharpoons Red_1,$$

(2) $$Red_1 + e \rightleftharpoons Red_2.$$

La solution ayant été réduite par électrolyse de façon à ne plus contenir que des anions Red_1 et Red_2 aux concentrations C_{R1} et C_{R2}, il est imposé à cette électrode une surtension potentiostatique anodique η très élevée, telle que le produit final de ces réactions soit la seule espèce Ox et que, passés les premiers instants de l'électrolyse, les vitesses de ces réactions soient assez grandes pour que les concentrations des espèces Red_1 et Red_2 soient nulles à la surface de l'électrode. Dans un certain intervalle de temps (°), les courants correspondant à chacune des réactions se pro-

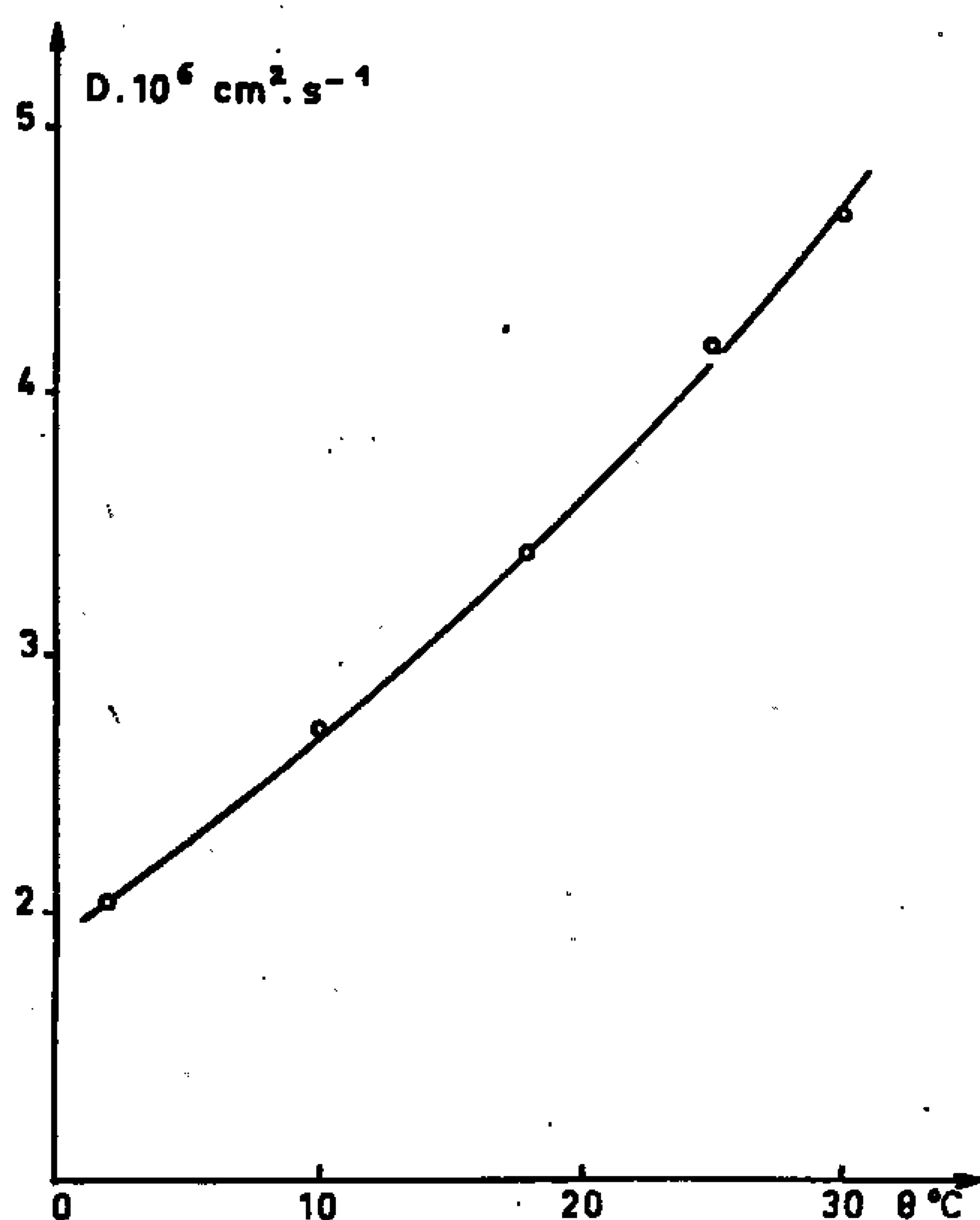


Fig. 1. — Mesure optique-variation du coefficient de diffusion de $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ en fonction de la température.

duisant simultanément à l'électrode sont contrôlés par la diffusion des espèces correspondantes :

$$(3)\qquad Red_2 \rightarrow Ox + 2e : \quad i_2 = \frac{2FAD_{R2}^{\frac{1}{2}}C_{R2}}{\pi^{\frac{1}{2}}t^{\frac{1}{2}}} + \frac{2FAD_{R2}C_{R2}}{r};$$

$$(4)\qquad Red_1 \rightarrow Ox + e : \quad i_1 = \frac{FAD_{R1}^{\frac{1}{2}}C_{R1}}{\pi^{\frac{1}{2}}t^{\frac{1}{2}}} + \frac{FAD_{R1}C_{R1}}{r}.$$

(A et r sont respectivement la surface et le rayon de l'électrode). Le courant total mesuré est la somme de ces deux courants et la pente des droites expérimentales obtenues a pour expression

$$(5)\qquad \frac{\partial i}{\partial(t^{-1/2})} = \frac{FA}{\pi^{\frac{1}{2}}}\left(D_{R1}^{\frac{1}{2}}C_{R1} + 2D_{R2}^{\frac{1}{2}}C_{R2}\right).$$

Pour des valeurs connues de C_{R_1} et C_{R_2}, la mesure de ces pentes permet de définir des droites :

$$D_{R_1}^{\frac{1}{2}} = f\left(D_{R_2}^{\frac{1}{2}}\right) \qquad (6)$$

dont l'intersection commune détermine les valeurs des coefficients D_{R_1} et D_{R_2}.

Les mesures ont été effectuées pour des concentrations variables des anions telles que $C_{R_1} + C_{R_2} = 5.10^{-3}$ M, concentrations obtenues par

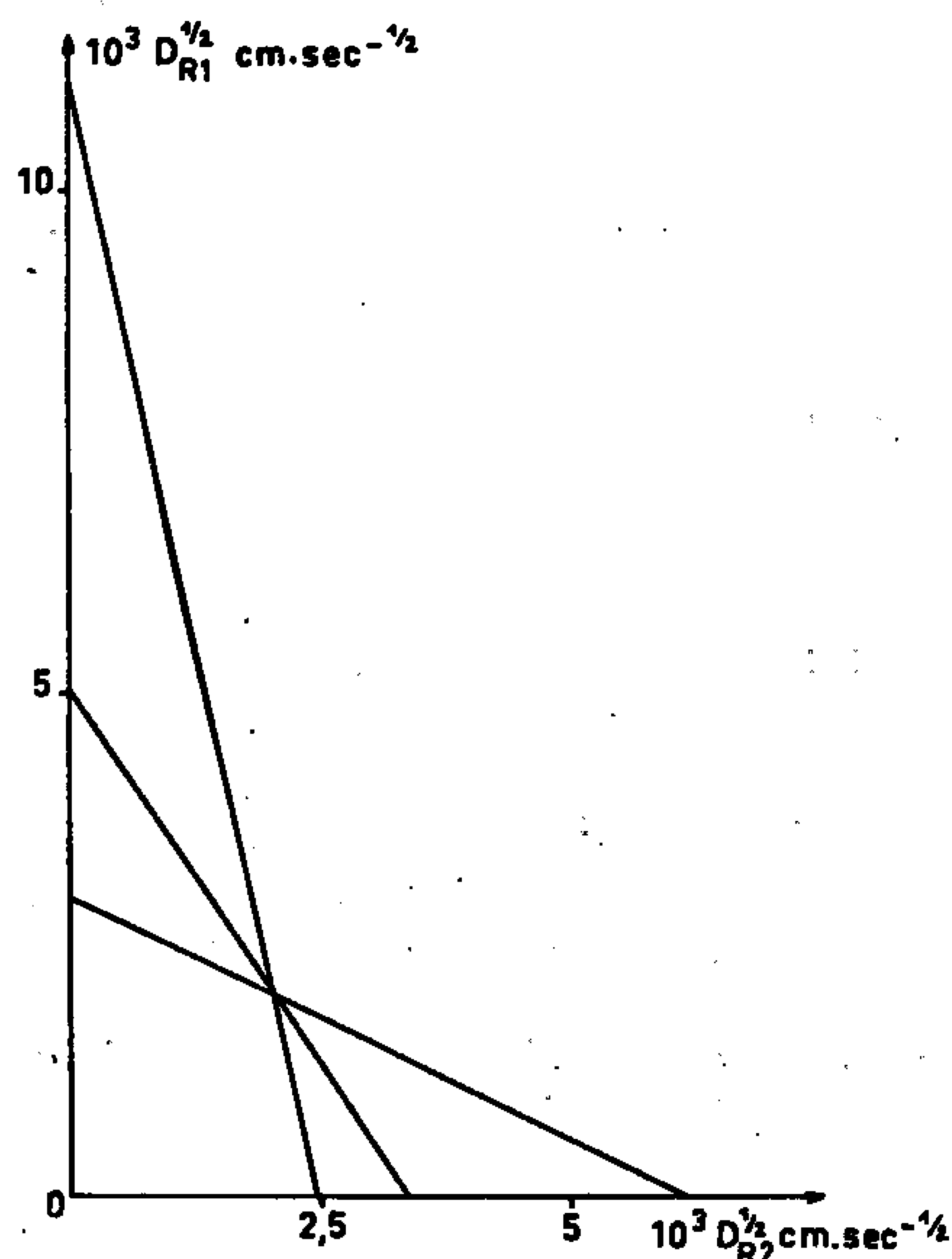


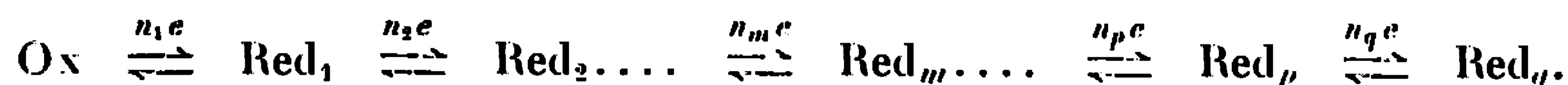
Fig. 2. — $D_{R_1}^{1/2} = f(D_{R_2}^{1/2})$: Résolution graphique de l'équation (6).

électrolyses préalables. L'électrolyte support est le même que celui utilisé pour les mesures optiques. La figure 2 représente les droites correspondant à l'équation (6). La valeur de D_0 a été déterminée indépendamment par la méthode citée [6], et est en bon accord avec la détermination optique. Les valeurs obtenues sont les suivantes :

$$D_0 = (4,1 \pm 0,1).10^{-6}\ \text{cm}^2.\text{s}^{-1}, \qquad \text{à } 25^\circ\text{C},$$
$$D_{R_1} = (4,1 \pm 0,1).10^{-6}\ \text{cm}^2.\text{s}^{-1}, \qquad \text{à } 25^\circ\text{C},$$
$$D_{R_2} = (4,1 \pm 0,1).10^{-6}\ \text{cm}^2.\text{s}^{-1}, \qquad \text{à } 25^\circ\text{C}.$$

Pour chaque système de concentrations C_{R_1} et C_{R_2} données, les pentes $\partial i/\partial\,(t^{-(1/2)})$ obtenues ont été les mêmes pour plusieurs valeurs de la surtension imposée. De plus, les droites de la figure 2 se coupent toutes en un même point. C'est donc que les hypothèses introduites sont justifiées expérimentalement.

La méthode peut être adaptée à un système comportant un grand nombre d'étapes électrochimiques successives du type



$$\mathrm{Ox} \overset{n_1 e}{\rightleftarrows} \mathrm{Red}_1 \overset{n_2 e}{\rightleftarrows} \mathrm{Red}_2 \ldots \overset{n_m e}{\rightleftarrows} \mathrm{Red}_m \ldots \overset{n_p e}{\rightleftarrows} \mathrm{Red}_p \overset{n_q e}{\rightleftarrows} \mathrm{Red}_q.$$

Supposons le système dans un état tel que le potentiel d'équilibre de l'électrode soit défini par

$$E_{pq} = E^0_{pq} + \frac{RT}{n_q F} \ln \frac{C_{R_p}}{C_{R_q}}.$$

En imposant à l'électrode une surtension η telle que le produit des réactions soit la seule espèce Red_m, la généralisation de l'équation (5) conduit à

$$\frac{\partial i}{\partial (t^{-1/2})} = \frac{FA}{\pi^{\frac{1}{2}}} \left(D^{\frac{1}{2}}_{R_p} C_{R_p} \sum_{m+1}^{p} n_i + D^{\frac{1}{2}}_{R_q} C_{R_q} \sum_{m+1}^{q} n_i \right).$$

Les conditions du choix de η demeurent identiques à celles déjà définies.

(*) Séance du 19 décembre 1966.

(1) P. Souchay, *Ann. Chim.*, 1944, 19, p. 102.
(2) A. M. Baticle et P. Vennereau, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4086.
(3) A. M. Baticle, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3473.
(4) L. C. W. Baker et M. T. Pope, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 4176.
(5) H. A. Lévy, P. A. Agron et M. D. Danford, *J. Chem. Phys.*, 30, 1958, p. 1486.
(6) A. M. Baticle, F. Perdu et P. Vennereau, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 269.

(*Laboratoire d'Électrolyse et Centre d'Électrophorèse du C. N. R. S., place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude d'échantillons d'α-méthyl-polystyrène en solution dans le benzène et le toluène par diffusion de la lumière et par spectroscopie infrarouge.* Note (*) de MM. SYLVAIN BRUNET, RÉGIS MARRONY et ALAIN SOURNIA, transmise par M. Gaston Dupouy.

Des mesures de diffusion on déduit les masses moléculaires de deux échantillons d'α-méthyl-polystyrène en solution dans le toluène et le benzène; on étudie à différents états l'absorption infrarouge des échantillons.

Dans deux publications précédentes [(1), (2)], nous avons étudié la viscosité de deux échantillons d'α-méthyl-polystyrène en solution dans le toluène, le benzène, le trichloréthylène et le tétrachlorure de carbone. Nous avons constaté une anomalie dans les résultats obtenus : la viscosité intrinsèque du premier échantillon était supérieure à celle du second lorsque les solvants étaient le benzène et le toluène; l'inverse se produisait lorsqu'on utilisait le tétrachlorure de carbone et le trichloréthylène. La loi de Mark-Houwinck [(3), (4)] :

$$[\eta] = KM^{\alpha}$$

nous amenait à émettre l'hypothèse d'une variation de la masse de polymère en solution.

1° *Diffusion de la lumière.* — Les mesures de diffusion, faites à la température de 30°C comme celles qui se rapportaient à la viscosité, sur des solutions de diverses concentrations soigneusement filtrées ou centrifugées sous 25 000 g pendant 1 h, n'ont été retenues qu'à partir du moment où l'intensité diffusée ne variait plus en fonction du temps (cette évolution sera étudiée ultérieurement). Le rapport de dissymétrie :

$$Z = \frac{I(45) - I_0(45)}{I(135) - I_0(135)}$$

[où I (45) et I (135) désignent les intensités diffusées par la solution respectivement à 45 et à 135° de la direction du faisceau incident, I_0 (45) et I_0 (135) les intensités diffusées dans les mêmes directions correspondant au solvant pur] est très proche de 1 (à 2 % près). Nous pouvons admettre en conséquence que les molécules étudiées ont des dimensions inférieures au vingtième de la longueur d'onde incidente ($\lambda = 5\,460$ Å). Par ailleurs le facteur de dépolarisation ρ de l'ordre de 2.10^{-3} nous indique que ces molécules ont une anisotropie optique très faible. Dans le calcul du rapport de Lord Rayleigh on peut alors négliger le facteur de correction de Cabannes et utiliser pour une diffusion à angle droit la relation de Debye (5) :

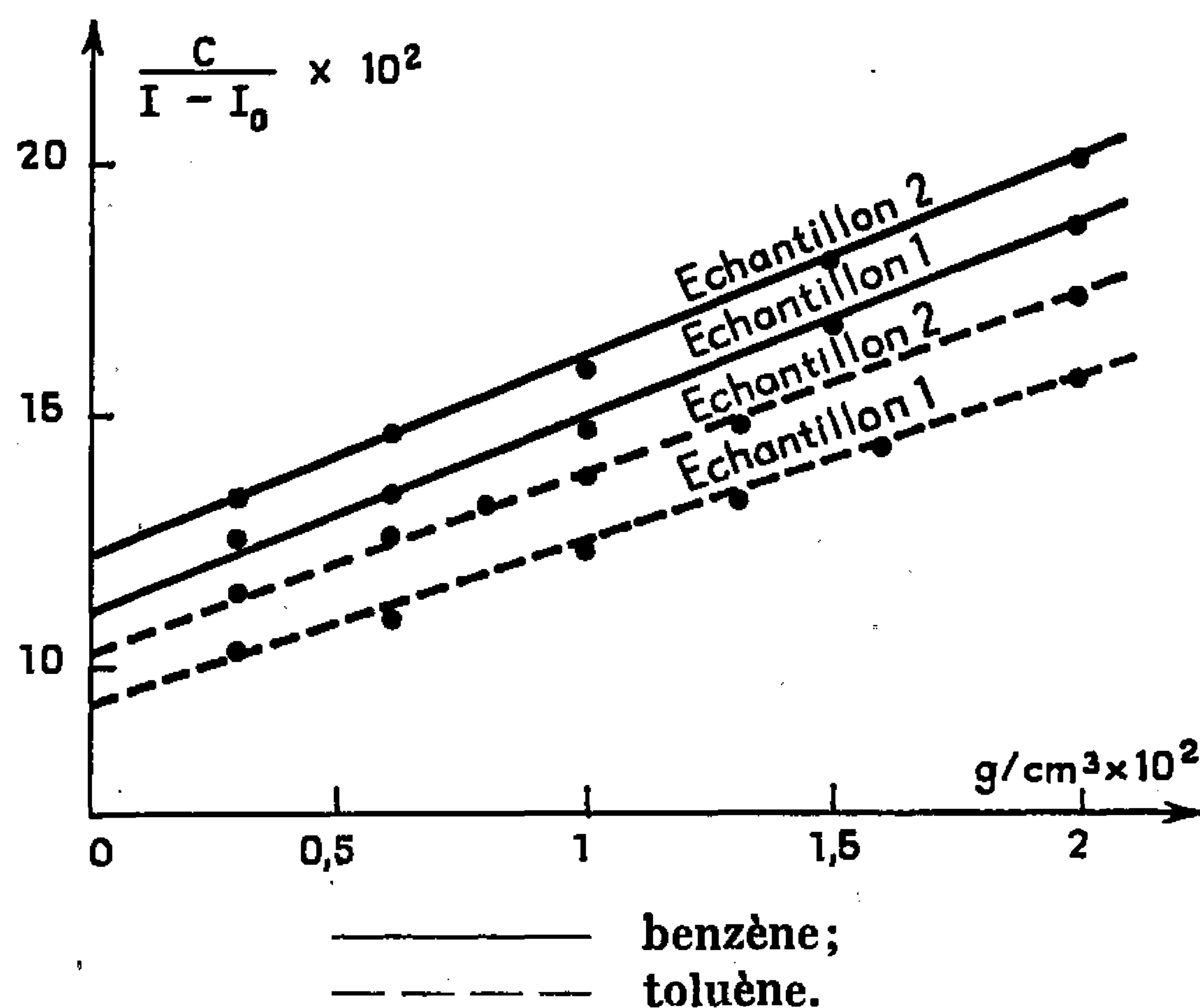
$$R(90) = \frac{2\pi^2}{\lambda^4 Na} n_0^2 c \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 \frac{1}{\frac{1}{M_0} + 2Bc},$$

avec

M_w, masse moléculaire moyenne en poids des polymères considérés;
c, concentration du soluté;
λ, longueur d'onde de la lumière incidente;
dn/dc, variation de l'indice de réfraction avec la concentration;
Na, nombre d'Avogadro;
B, coefficient du second viriel de la pression osmotique et où

$$R(90) = \frac{I(90°) - I_0(90)}{E}$$

représente le rapport de Lord Rayleigh relatif à la solution diminué de celui relatif au solvant.



——— benzène;
— — — toluène.

En posant

$$K = \frac{2\pi^2}{\lambda^4 Na} n_0^2 \left(\frac{dn}{dc}\right)^2,$$

on a

$$\frac{1}{M_w} = \left[\frac{Kc}{R(90)}\right]_{c\to 0}.$$

Les mesures d'indice nous ont donné pour dn/dc les valeurs limites suivantes :

	Benzène.	Toluène.
1er échantillon	0,115	0,129
2e »	0,114	0,128

La valeur trouvée pour le toluène est identique à celle donnée par Badley ([6]).

Des courbes expérimentales groupées sur la figure et de la valeur de la constante de Lord Rayleigh ([7]) :

$$R(90)\ \text{benzène} = 16,3.10^{-6}\ \text{cm}^{-1}\ (\text{à } 25°C)$$

nous déduisons, après la correction usuelle d'indices, les valeurs de M_{n} suivantes :

	Benzène.	Toluène.
1er échantillon...........	27 900 ± 200	27 800 ± 200
2e »	25 500 ± 200	25 300 ± 200

2° *Spectroscopie infrarouge.* — Parallèlement aux études de viscosité et de diffusion nous avons entrepris l'investigation par spectroscopie infrarouge de ces deux échantillons afin de déterminer d'éventuelles différences dans leur structure. Les spectres ont été pris à température ambiante sur un spectromètre Perkin-Elmer modèle 521. Nous avons utilisé les techniques de pastille KBr et de vaporisation de solvant pour l'état solide. Nous avons employé comme solvant le benzène (le toluène n'a pas été utilisé étant donné l'importance de son spectre dans les régions qui nous intéressent).

Nous avons obtenu les résultats suivants :

1° A l'état solide les spectres des échantillons 1 et 2 sont semblables; ceci nous amène à envisager une structure moléculaire identique. L'absence des bandes de régularité telles qu'elles ont été envisagées pour le polystyrène ([8]) tend à prouver que ces produits ont une structure désordonnée du type « pelote statistique ».

2° A l'état de solution dans le benzène, nous avons calculé et comparé les coefficients d'absorption moléculaire ε_i des principales vibrations ν_i des deux échantillons.

n étant le nombre de centres absorbants dans une molécule de masse m et N le nombre de molécules par unité de volume, à concentration égale nous avons

$$1 = \frac{C_2}{C_1} = \frac{m_2 N_2}{m_1 N_1} = \frac{n_2 N_2}{n_1 N_1},$$

or, il résulte des mesures de diffusion $m_1 > m_2$; on a donc pour nos échantillons $N_2/N_1 > 1$.

Par ailleurs on trouve

$$\frac{\sum^{\nu_i} (\varepsilon_{\nu_i} c)_2}{\sum^{\nu_i} (\varepsilon_{\nu_i} c)_1} = \frac{\sum^{\nu_i} \left(\mathrm{Log}\left(\frac{T_0}{T}\right)_{\nu_i}\right)_2}{\sum^{\nu_i} \left(\mathrm{Log}\left(\frac{T_0}{T}\right)_{\nu_i}\right)_1} = 1{,}09,$$

avec $\nu_i = (2\,960,\ 2\,926,\ 1\,595,\ 1\,495,\ 1\,440,\ 760$ et $550\ \mathrm{cm}^{-1})$, ce qui se réduit pour $c_1 = c_2$ à un rapport d'absorptivité

$$\frac{\sum^{\nu_i} (\varepsilon_{\nu_i})_2}{\sum^{\nu_i} (\varepsilon_{\nu_i})_1} = 1{,}09$$

supérieur à l'unité.

Nous pouvons alors admettre que l'échantillon 1 contient un plus grand nombre de centres absorbants isolés à l'intérieur de la pelote par un effet d'écran, effet déjà signalé par quelques auteurs [6].

En conclusion : cette étude nous montre que les deux échantillons d'α-méthyl-polystyrène se conduisent d'une manière identique dans le toluène et le benzène. Nous nous proposons alors de mettre en évidence par les mêmes méthodes les anomalies observées par viscosimétrie dans le trichloréthylène et le tétrachlorure de carbone.

(*) Séance du 9 janvier 1967.

(1) S. BRUNET et R. MARRONY, *Comptes rendus*, 263, série B, 1966, p. 689.
(2) R. MARRONY et S. BRUNET, *Comptes rendus*, 263, série B, 1966, p. 1315.
(3) MARK, *Der Feste Körper*, Leipzig Germany, 1938, p. 103.
(4) HOUWINCK, *J. Prokt Chem.*, 157, 1940, p. 15.
(5) P. DEBYE, *J. Appl. Phys.*, 17, 1946, p. 392; *J. Phys. et Colloid Chem.*, 51, 1947, p. 18.
(6) J. H. BADLEY, *J. Polym. Sciences*, 8, 1965, p. 305.
(7) C. I. CARR et H. B. ZIMM, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 1616.
(8) C. REISS, *J. Chem. Phys.*, 63, n° 10, 1966, p. 1310-1316.

(*Laboratoires de Physique moléculaire et de Spectroscopie infrarouge, Collège Scientifique Universitaire, chemin de Villeneuve, Perpignan, Pyrénées-Orientales.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Interprétation de l'accélération initiale d'une réaction hétérogène par une augmentation progressive de la porosité du réactif solide.* Note (*) de MM. **Lucien Coudurier** et **Bernard Delmon**, transmise par M. Louis Néel.

Il est possible de traduire mathématiquement l'accélération de la transformation d'un solide par le fait que le transfert du réactif fluide est progressivement facilité par l'augmentation de la porosité. La théorie explique qualitativement divers résultats obtenus dans la transformation de wüstite en fer lors de la réduction de certains minerais.

L'existence d'une période d'accélération dans les réactions entre solide et gaz est généralement expliquée par l'intervention d'un processus de germination, ou nucléation, ou, dans certains cas particuliers, par une fragmentation du réactif solide qui a pour effet d'augmenter la surface réactionnelle; ce dernier phénomène, observé dans la combustion du carbone [(1), (2)], pourrait d'ailleurs être rapproché, au moins formellement, du processus des germinations en chaînes branchées.

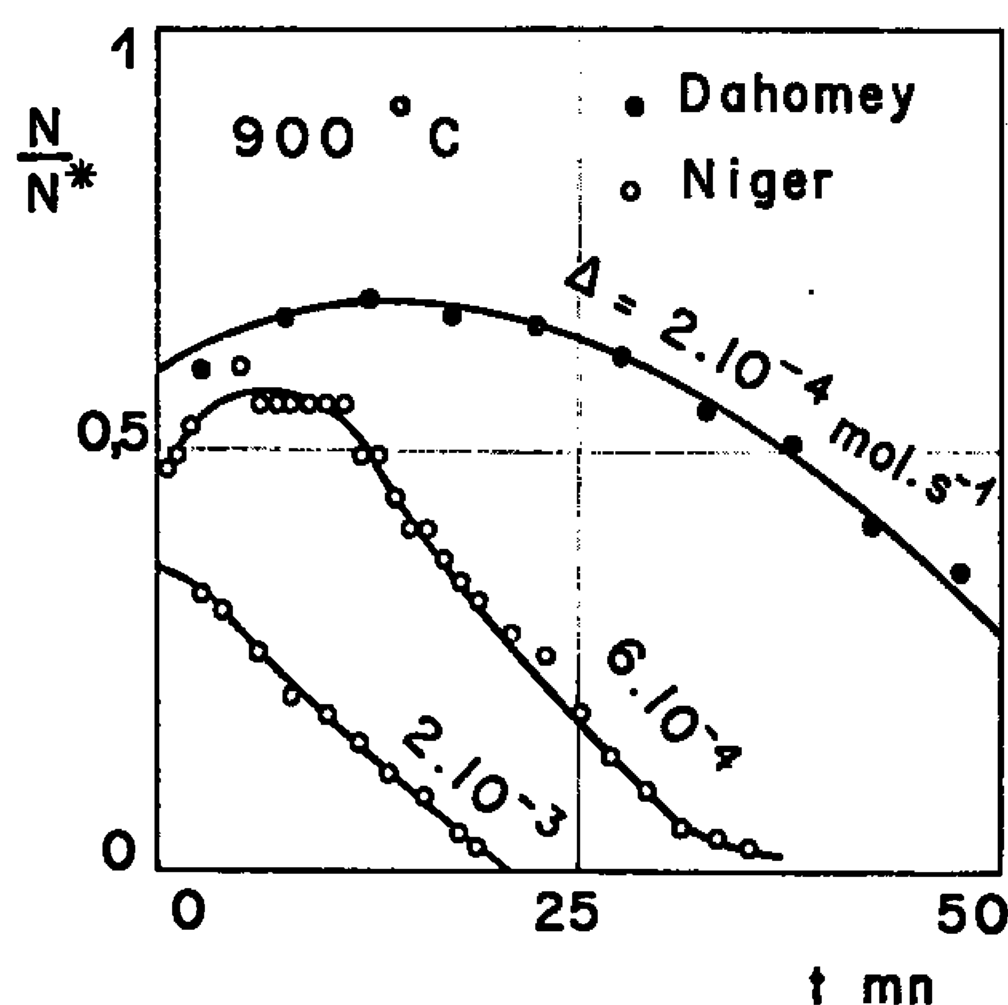


Fig. 1.

Lors de la réduction par l'hydrogène de divers minerais de fer sous forme de morceaux approximativement sphériques, on observe un effet analogue dans l'étape de transformation de wüstite en fer. La réduction est suivie gravimétriquement et la teneur en eau dans le courant de gaz réducteur qu'on en déduit donne, à débit constant, une mesure de la vitesse de la transformation. La figure 1, où cette teneur est portée en ordonnée, présente quelques résultats concernant des minerais très semblables du Niger et du Dahomey; d'autres échantillons (Sénégal, Itabira) donnent des effets similaires. Il est cependant bien connu que les processus de germination ne se manifestent pas lors de la réaction considérée, dans les conditions de température (700-1000°C) et de pression (pression atmo-

Données pour le calcul des courbes de la figure 2.

Données communes à toutes les courbes :

r_S (cm).	τ_1	a (cm².s⁻¹).	b (cm².s⁻¹)	$f(\alpha)$	$\vec{k}$ (s⁻¹).	$\frac{v_{MS}}{v_{MG}}$	N*
0,9	0,9	0,14	1,74	1 pour $\alpha < 1$; 0 pour $\alpha \geq 1$	20	$15,2.10^{-5}$	0,37

Données variables :

	Courbe n° 1.	Courbe n° 2.	Courbe n° 3.
Δ (mol.s⁻¹).............................	2.10^{-4}	6.10^{-4}	2.10^{-3}

sphérique) utilisées [(3), (4), (5)]. L'observation ne permet d'ailleurs de déceler aucun indice de germination. On ne remarque pas, non plus, de fragmentation.

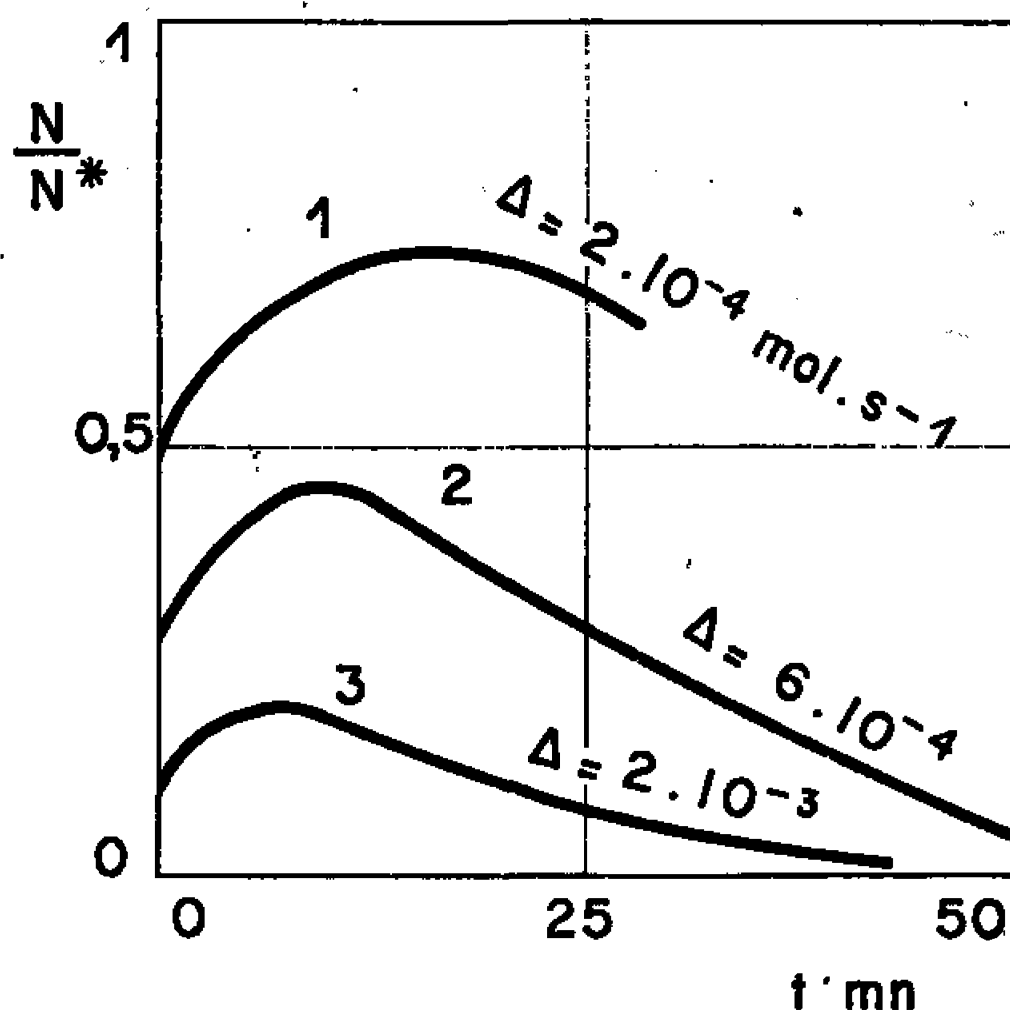


Fig. 2.

En fait, la réduction s'accompagne d'une augmentation de la porosité de l'échantillon, le produit solide ayant un volume plus faible que le réactif. Cette augmentation de porosité permet une diffusion progressivement plus efficace du gaz réducteur vers le réactif; elle expliquerait l'accélération initiale de la transformation.

Le phénomène peut être mis en équation, en supposant un régime quasi stationnaire de diffusion. On suppose que le coefficient de diffusion effectif, compte tenu de la variation de porosité, varie linéairement avec l'avancement α de la réaction et s'exprime par $a + b\alpha$. Soit $\vec{k}$ la constante de vitesse de la réaction directe de réduction, $1 - N^*$ la fraction molaire de l'hydrogène à l'équilibre thermodynamique et $1 - N(r, t)$ sa fraction molaire au temps t, en un point quelconque de la sphère de réactif, défini par sa distance r du centre. Si $f(\alpha)$ exprime la dépendance de la vitesse de réaction, supposée d'ordre 1 par rapport au gaz, en fonction du degré

de transformation et si v_{MS}/v_{MG} est le rapport des volumes molaires du solide et du gaz, les équations sont les suivantes :

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left\{r^2[a+b\alpha(r,t)]\frac{\partial N(r,t)}{\partial r}\right\}=-\vec{k}\,\frac{N^*-N(r,t)}{N^*}f[\alpha(r,t)], \tag{1}$$

$$\frac{\partial\alpha(r,t)}{\partial t}=\vec{k}\,\frac{v_{MS}}{v_{MG}}\,\frac{N^*-N(r,t)}{N^*}f[\alpha(r,t)]. \tag{2}$$

La première équation traduit le bilan des espèces gazeuses transitant par diffusion et réagissant dans une écorce sphérique d'épaisseur *dr* à la distance *r* du centre. La deuxième fait correspondre la transformation chimique du solide et celle du gaz.

La solution de ce système doit satisfaire trois conditions aux limites : l'absence de gradient de concentration au centre de la sphère, le fait que le solide est intact à l'instant initial, et la condition suivante, exprimant le bilan de gaz au niveau des contours extérieurs de la sphère, supposée de rayon r_S :

$$\Delta N(r_S,t)=\frac{4\pi r_S^2\eta}{v_{MG}}[a+b\alpha(r_S,t)]\left[\frac{\partial N(r,t)}{\partial r}\right]_{r=r_S} \tag{3}$$

Le symbole Δ désigne le débit de gaz passant dans le tube de réduction, η est la fraction en volume de l'échantillon initial effectivement occupée par l'oxyde.

Le calcul, effectué sur ordinateur pour les valeurs des paramètres indiquées dans le tableau, montre que la vitesse subit des variations très semblables (*fig.* 2) à celles observées expérimentalement.

Ces résultats indiquent que l'accélération initiale d'une réaction entre solide et fluide peut s'expliquer en invoquant l'élargissement des pores, lequel a pour conséquence un meilleur transfert des réactifs et des produits fluides. La germination ou une augmentation de surface réactionnelle, due par exemple à une fragmentation, ne sont donc pas les seules explications possibles pour un tel effet. On voit en outre qu'il est possible de traduire quantitativement le résultat de l'élargissement des pores.

(*) Séance du 9 janvier 1967.

(1) L. Bonnetain et G. Hoynant, dans *Les Carbones* (publié par le Groupe Français d'Étude des Carbones), 2, Masson, Paris, 1965, p. 277-385.

(2) J.-B. Donnet, *Ibid.*, p. 737-777.

(3) G. B. Taylor et H. W. Starkweather, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 1930, p. 2314-2325.

(4) J. Moreau, J. Bardolle et J. Benard, *Rev. Métallurgie*, 48, 1951, p. 3.

(5) K. Hauffe, *Reaktionen in und an festen Stoffen*, Springer-Verlag, Berlin, 1955, p. 665-671.

(*Laboratoire de Thermodynamique et de Physicochimie métallurgique associé du C. N. R. S., École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrométallurgie,* 18, *rue Hoche, Grenoble, Isère* et *Institut Français du Pétrole, C. E. N. G.*, B. P. n° 268, *Grenoble, Isère.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Oxydation de graphite naturel et des substances prégraphitiques par le mélange sulfonitrique.* Note (*) de M. **Henry Gasparoux**, transmise par M. Adolphe Pacault.

On utilise l'oxydation par le mélange sulfonitrique pour évaluer le « degré d'organisation » d'une substance carbonée en prenant comme référence le graphite naturel. Un mécanisme est proposé et il est comparé à celui relatif à l'oxydation des mêmes produits par le réactif de Simon.

Les produits oxydés par le mélange sulfonitrique sont : un graphite naturel de Madagascar, un coke de brai traité à 2 400°C pendant 3 h et un pyrocarbone déposé à 2100°C. Ces substances, de granulométrics identiques, (< 60 μ) sont définies par leur susceptibilité magnétique

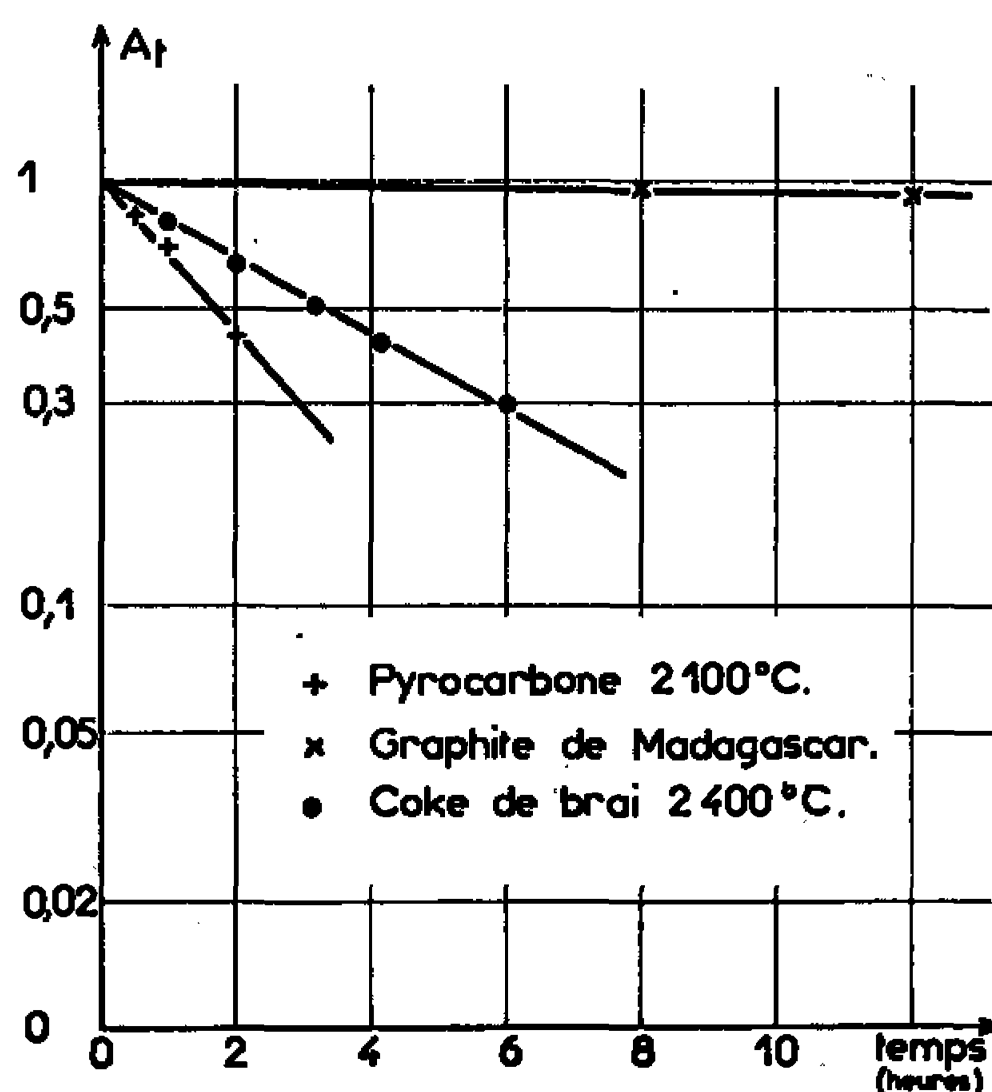


Fig. 1. — Oxydation par le mélange sulfonitrique à 80°C.

moyenne $\bar{\chi}$ et par leur paramètre cristallographique $\bar{d}_{002}$ (tableau I). Une substance est dite d'autant mieux « organisée » ou « graphitée » que son paramètre $\bar{d}_{002}$ est voisin de la valeur 3,354 Å relative au monocristal de graphite. Le réactif d'oxydation est constitué par un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique concentrés (85 % d'acide sulfurique et 15 % d'acide nitrique en volume). Afin de suivre la cinétique de l'oxydation, la réaction est arrêtée au bout d'un temps *t* donné par une trempe à 0°C, accompagnée d'une forte dilution; le résidu de l'oxydation est isolé par centrifugation et filtration sur verre fritté, soigneusement lavé puis séché à l'étuve à 90°C.

Le produit ainsi recueilli est ensuite soumis à un dégazage à 1000°C pendant 3 h, afin d'éliminer les nombreux groupements résiduels fixés sur les atomes de carbone.

La figure 1 représente la fraction de produit non attaqué A_t en fonction de la durée d'attaque, lorsque la température d'oxydation est égale à 80°C. On constate que l'oxydation est d'autant plus facile que le produit est peu graphité.

Il est intéressant de comparer ces résultats à ceux obtenus lorsque l'agent oxydant est constitué par le réactif de Simon [1] (*fig.* 2). Les produits sont alors d'autant plus facilement oxydés qu'ils sont bien graphités et il est possible d'interpréter les résultats à l'aide du schéma proposé par Oberlin et Mering [2] et suivant lequel la variation de A_t suit une loi de la forme

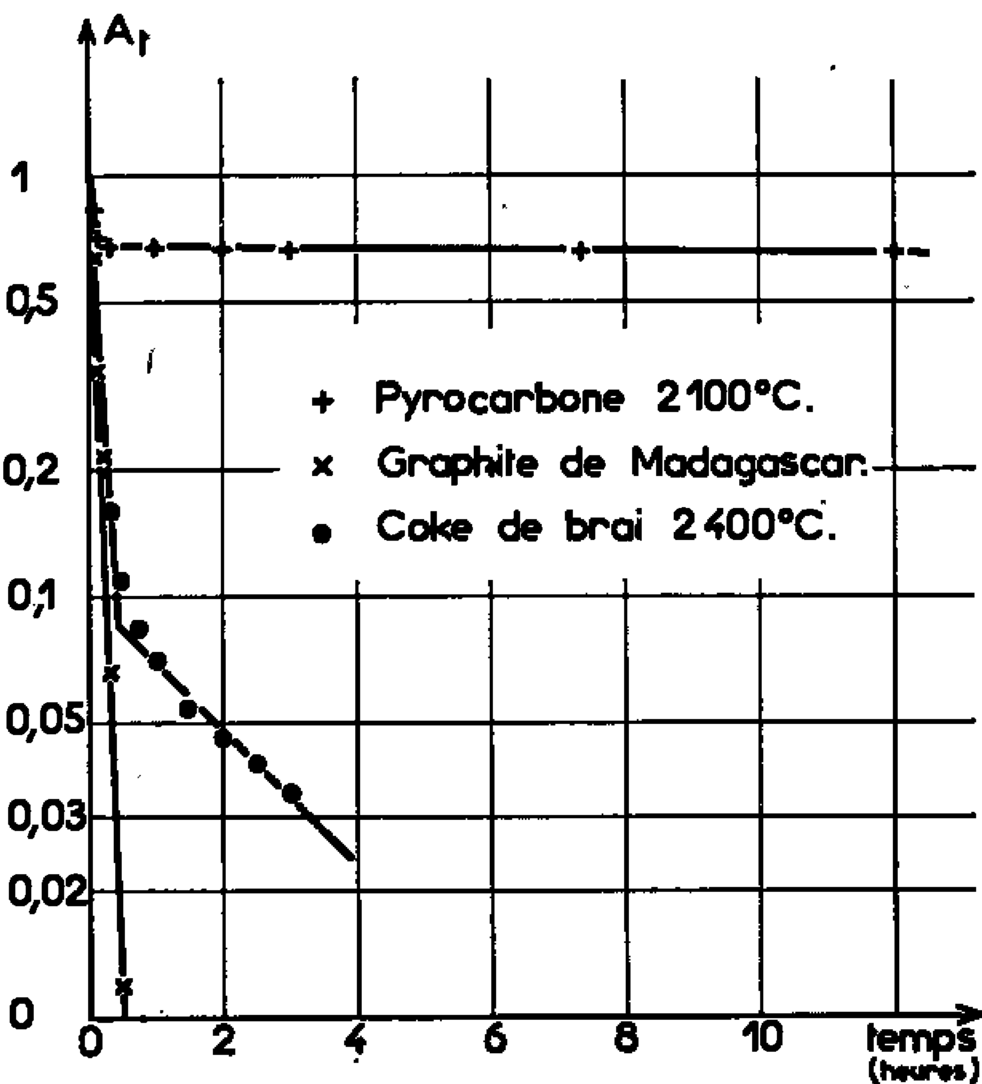


Fig. 2. — Oxydation par le réactif de Simon à 80°C.

$$A_t = A_1 e^{-k_1 t} + A_2 e^{-k_2 t} + A_3 e^{-k_3 t}.$$

Les résultats rassemblés dans le tableau I suivant, correspondent à des oxydations effectuées à 80°C.

TABLEAU I.

Échantillons.	Nature de l'oxydation. Réactif de Simon.	Nature de l'oxydation. Mélange sulfonitrique.
Graphite de Madagascar :		
$\bar{d}_{002} = 3,354$ .... $\bar{\chi} = -7,24.10^{-6}$	$k_3 = 17,80.10^{-4}$ mn^{-1}	$k = 0,85.10^{-4}$ mn^{-1}
Pyrocarbone 2100°C :		
$\bar{d}_{002} = 3,429$ .... $\bar{\chi} = -9,05.10^{-6}$	$k_1 = 0,9.10^{-4}$ mn^{-1} $k_3 = 2000$ » »	$k = 66,5 .10^{-4}$ mn^{-1}
Coke de brai 2400°C :		
$\bar{d}_{002} = 3,373$ .... $\bar{\chi} = -6,13.10^{-6}$	$k_2 = 56.10^{-4}$ mn^{-1} $k_3 = 1350$ » »	$k = 34,4 .10^{-4}$ mn^{-1}

Ces résultats mettent en évidence le comportement différent des deux réactifs vis-à-vis des carbones prégraphitiques et du graphite et permettent d'invoquer deux mécanismes d'oxydation différents, confirmés par la mesure des énergies d'activation; l'oxydation par le réactif de Simon conduit à des énergies d'activation différentes suivant qu'il s'agit de l'oxydation des feuillets F_1, F_2 ou F_3 définis par Oberlin et Mering ([2]) (respectivement $E_1 = 1{,}5$, $E_2 = 0$ et $E_3 = 5{,}5$ kcal.mole^{-1}) alors que celle par le mélange sulfonitrique ne fait apparaître que de faibles différences entre les valeurs correspondant au graphite de Madagascar, au coke de brai 2 400°C et au pyrocarbone ([3]) (respectivement 22, 28 et 25 kcal.mole^{-1}).

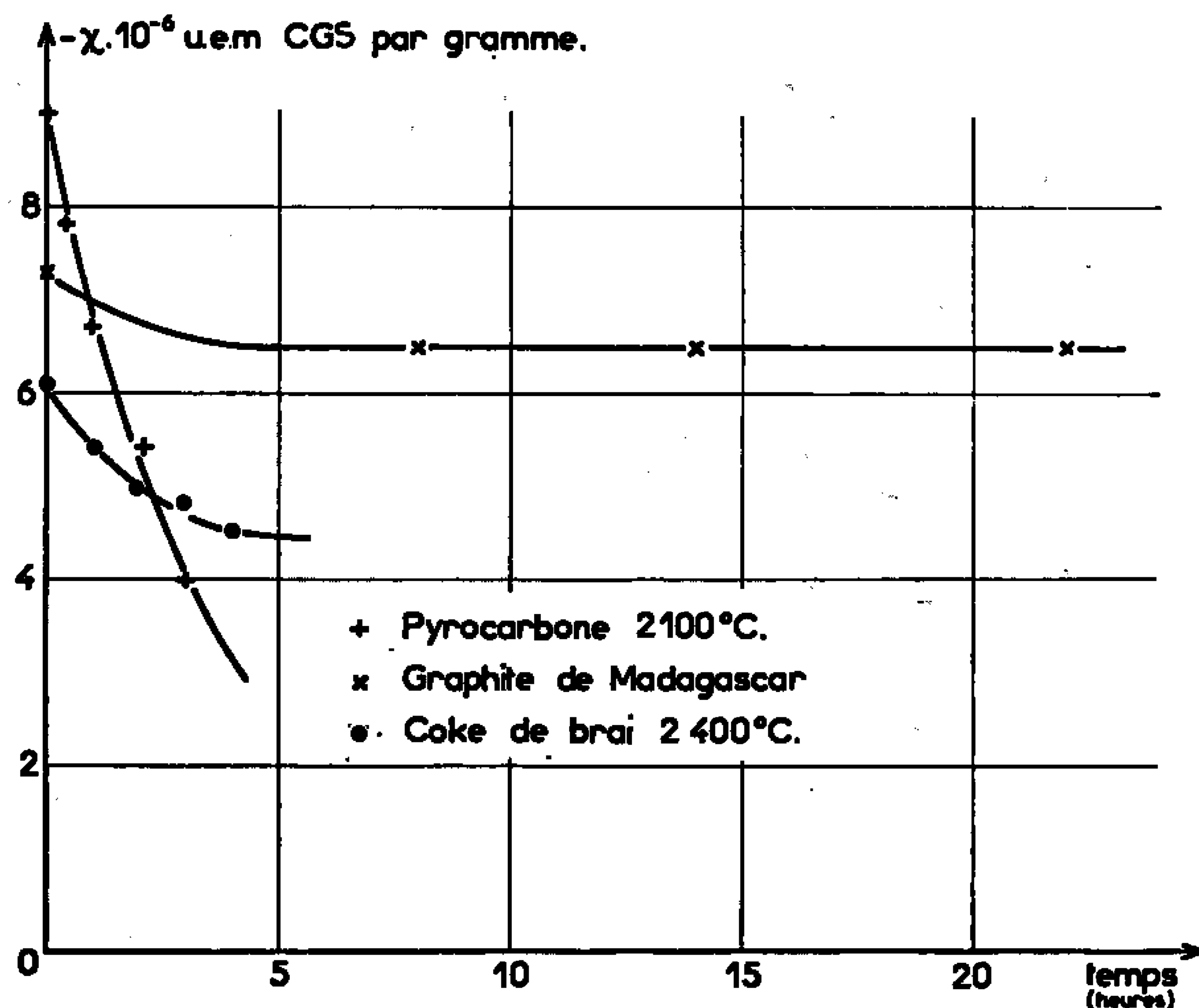


Fig. 3. — Variation de la susceptibilité magnétique lors de l'oxydation par le mélange sulfonitrique.

La différence entre les deux mécanismes d'oxydation est confirmée par les résultats relatifs à la variation de la susceptibilité magnétique $\overline{\chi}$ en fonction du temps d'attaque par le mélange sulfonitrique (*fig.* 3). La diminution rapide de la valeur de la susceptibilité magnétique ne peut pas être attribuée à une oxydation des atomes de carbone engagés dans une structure graphitique normale puisque le graphite de Madagascar est peu oxydé par le mélange sulfonitrique. Par contre, l'oxydation périphérique de couches graphitiques de grandes dimensions, mais ne constituant pas un réseau tripériodique, est facile (ainsi que le montrent les résultats relatifs à l'oxydation du pyrocarbone) et peut être responsable de la forte diminution de la susceptibilité. On sait en effet que la susceptibilité magnétique est d'autant plus élevée en valeur absolue que le diamètre des couches graphitiques est important. La forte diminution du « diamètre moyen » des couches carbonées, $\overline{L_a}$, lors de l'attaque ([3]) confirme le mécanisme

TABLEAU II.

Variation de $\bar{d}_{002}$ au cours de l'oxydation à 80°C par le mélange sulfonitrique.

	D.						
Échantillons.	0.	1 h.	2 h.	3 h.	4 h.	6 h.	8 h.
Graphite de Madagascar...	3,354	–	–	–	3,354	3,354	3,354
Coke de brai 2400°C......	3,373	3,373	3,376	3,376	3,380	–	–

d'oxydation périphérique; (dans le cas du coke de Brai 2 400°C, $\bar{L}_a = 380$ Å avant oxydation, et $\bar{L}_a = 260$ Å après 2 h d'oxydation). Ce même mécanisme est encore confirmé par les mesures de la distance entre plans graphitiques $\bar{d}_{002}$ effectuées sur les mêmes résidus d'oxydation, qui montrent (tableau II) que l'écartement des plans et, corrélativement la tripériodicité du réseau ne sont que peu modifiés par l'oxydation.

En conclusion, si comme l'ont montré Oberlin et Mering [2], le réactif de Simon pénètre entre les plans graphitiques pour former avec ceux-ci des composés d'insertion qui se dégradent par la suite progressivement, par contre le mélange sulfonitrique attaque préférentiellement les cristallites par le bord des couches carbonées; l'oxydation est, dans ce cas, d'autant plus facile que la substance est mal « organisée », c'est-à-dire formée d'un grand nombre de cristallites de petites dimensions ne constituant pas un réseau cristallin bien défini.

(*) Séance du 19 décembre 1966.

(1) J. L. SIMON, *Comptes rendus*, 176, 1923, p. 1409; 177, 1923, p. 122.
(2) M. OBERLIN et J. MERING, *Carbon*, 1, n° 4, 1964, p. 471.
(3) H. GASPAROUX, *Thèse*, Bordeaux, 1965.

(*Institut de Magnéto-Chimie du C.N.R.S., Briouzac, Pessac, Gironde.*)

MÉTALLURGIE PHYSIQUE. — *Détermination des coefficients de diffusion intrinsèques par mesure de l'effet Kirkendall dans le système fer-nickel.* Note (*) de MM. **Jean Levasseur** et **Jean Philibert**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les coefficients de diffusion intrinsèques sont déterminés par la mesure de l'effet Kirkendall dans l'ensemble de la zone d'interpénétration. Deux séries de mesures employant, l'une la technique des « mille-feuilles » et l'autre celle des « couples incrémentaux » donnent des résultats cohérents. Les valeurs obtenues sont en bon accord avec les résultats publiés par d'autres auteurs.

La méthode expérimentale de calcul des coefficients de diffusion intrinsèques à partir de la mesure de l'effet Kirkendall a été exposée dans une Note précédente [1]. On y distinguait deux modes opératoires : la technique des « mille-feuilles » où l'on repère divers plans d'un couple de diffusion

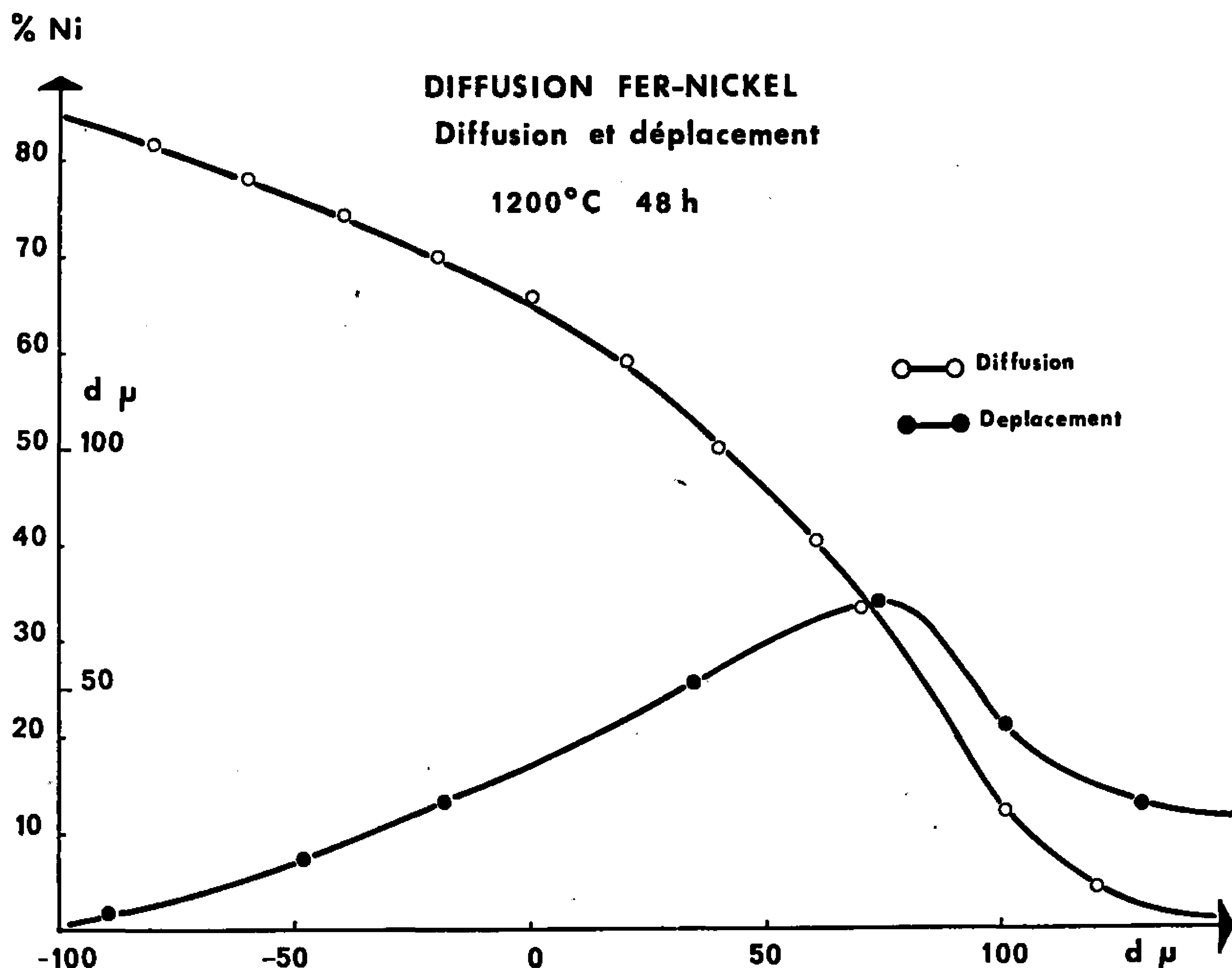


Fig. 1.

préparé à partir de métaux purs et la technique des « couples incrémentaux » où seul le plan de soudure séparant les deux alliages qui constituent le couple est repéré.

Résultats. — Le système fer-nickel a d'abord été étudié avec la technique des « mille-feuilles ». Les déplacements ont été mesurés en utilisant comme référence une soudure immobile au cours de la diffusion et placée

dans le métal le plus lent (ici le nickel). La figure 1 représente la courbe de diffusion et les déplacements après un recuit de 48 h à 1200°C. Il apparaît du côté du métal rapide, le fer, une porosité qui entraîne une dilatation résiduelle de l'échantillon. Par suite de l'existence de temps d'induction, il faut établir expérimentalement la loi de variation des déplacements en fonction du temps afin de mesurer correctement les vitesses. Une partie des résultats expérimentaux est représentée sur la figure 2. Les temps

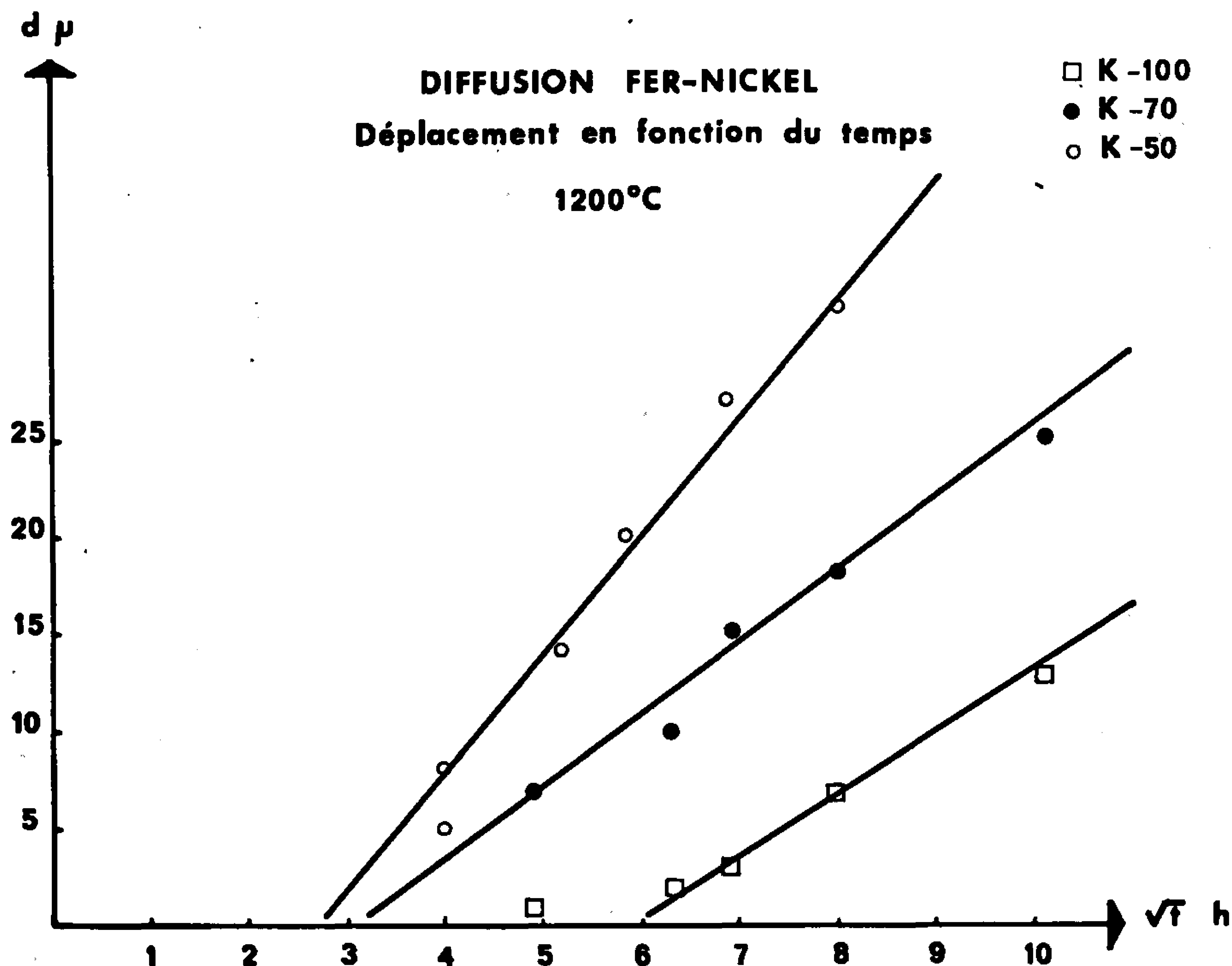


Fig. 2.

d'induction croissent avec la distance du plan étudié au plan de soudure K_0 mais ils restent relativement faibles du côté du nickel parce que les coefficients de diffusion chimique $\tilde{D}$ y sont grands. La courbe des vitesses (*fig.* 3) est déterminée avec une bonne précision du côté du nickel où l'on mesure des déplacements toujours assez importants. Côté fer par contre, le point correspondant à K + 50 est entaché d'une erreur difficile à évaluer par suite de la porosité.

Les coefficients de diffusion chimique déterminés à partir de la courbe de diffusion par analyse de Matano sont en excellent accord avec ceux publiés par Goldstein et coll. [2]. Les valeurs calculées des coefficients intrinsèques sont reportées sur la figure 4. De là on peut déduire les flux des deux métaux. Celui du fer passe par un maximum aigu à la

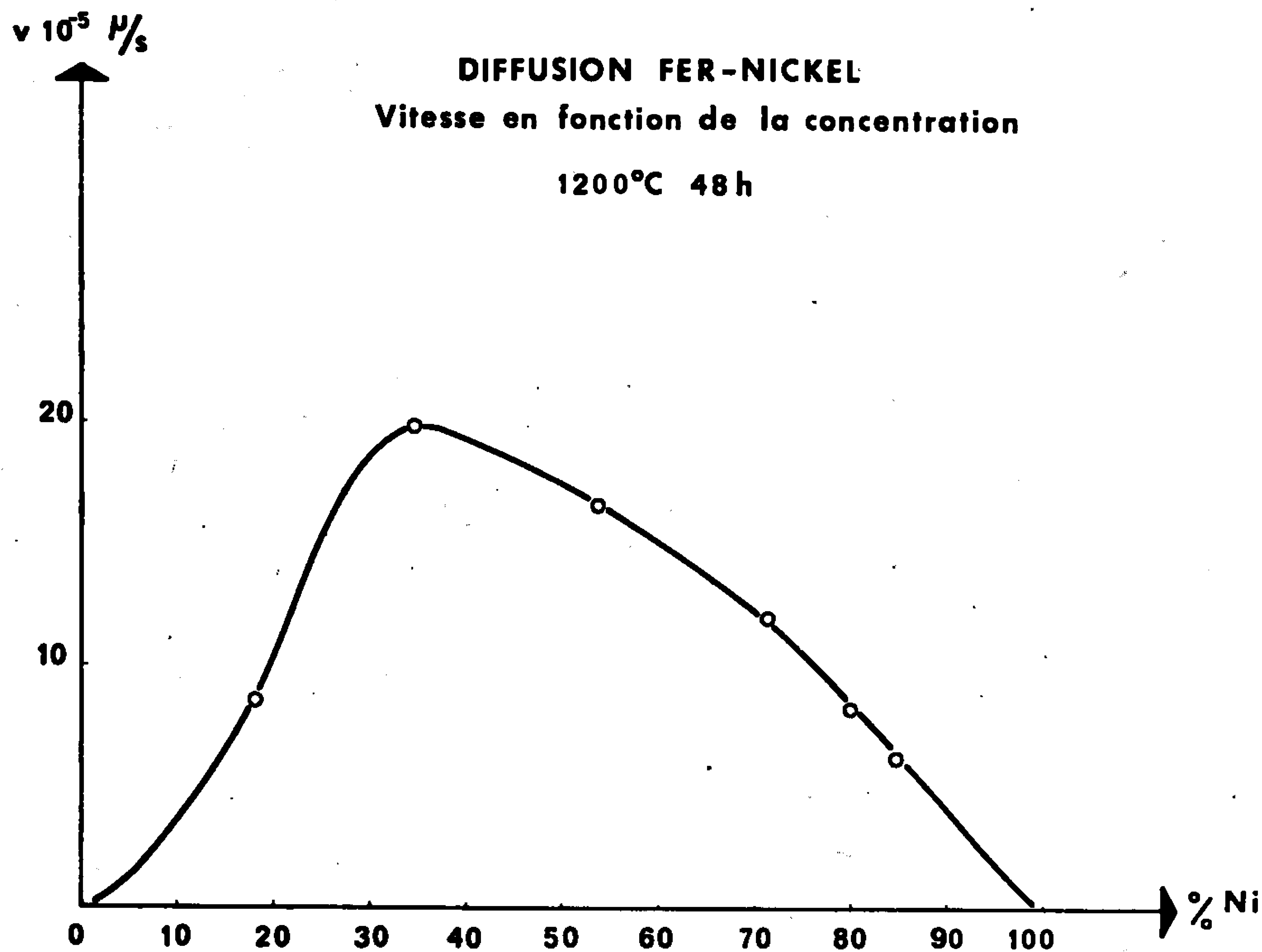

v 10⁻⁵ μ/s
DIFFUSION FER-NICKEL
Vitesse en fonction de la concentration
1200°C 48 h
20
10
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
% Ni

Fig. 3.

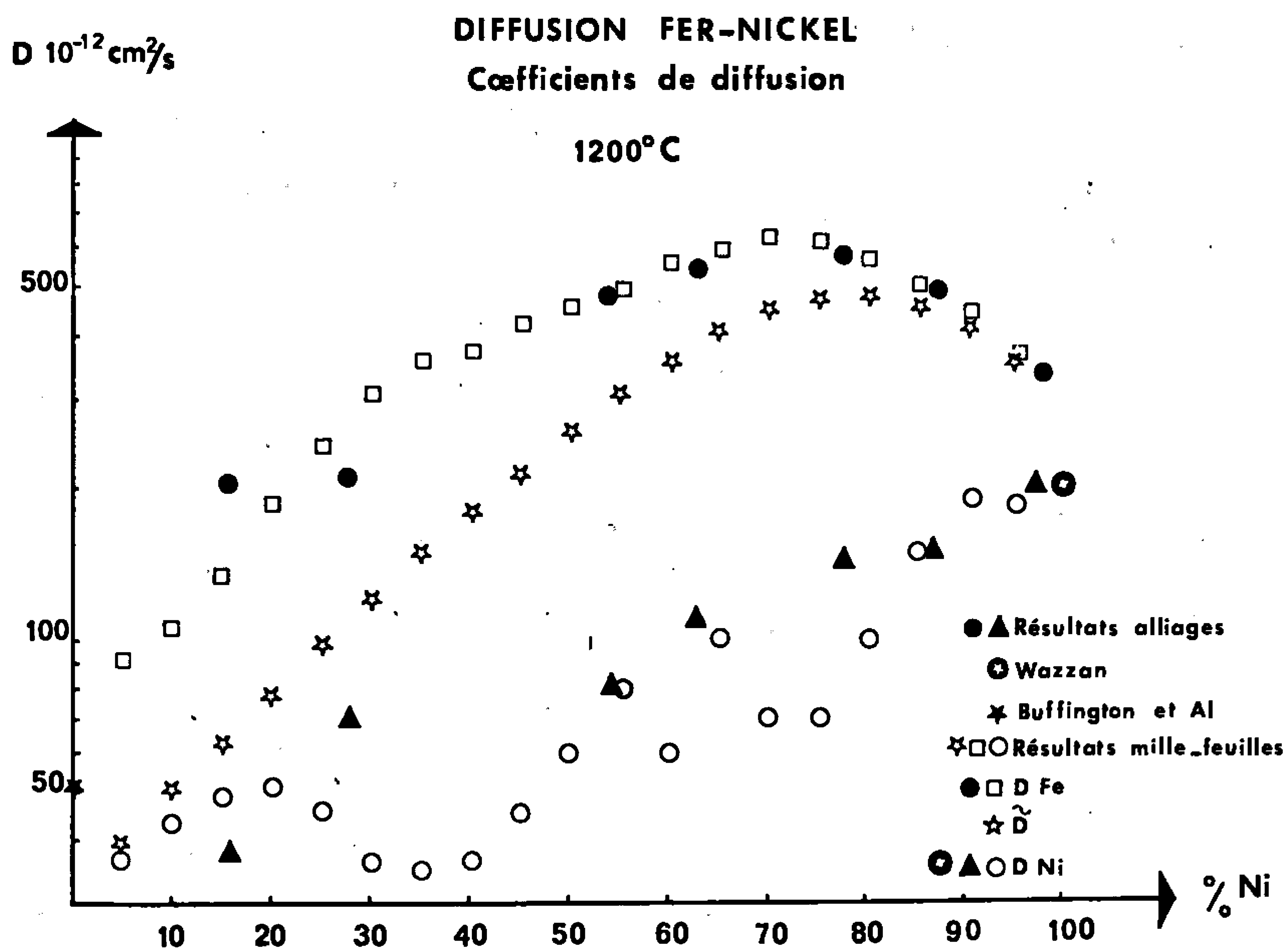

D 10⁻¹² cm²/s
DIFFUSION FER-NICKEL
Cœfficients de diffusion
1200°C
500
100
50
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
% Ni
Résultats alliages
Wazzan
Buffington et Al
Résultats mille-feuilles
D Fe
D̃
D Ni

Fig. 4.

concentration du plan de Kirkendall. Celui du nickel par contre est sensiblement indépendant de la concentration.

Les valeurs ainsi obtenues ont été vérifiées en appliquant la technique des couples « incrémentaux ». Les déplacements ont été mesurés par rapport à une soudure fixe placée dans le nickel quand cela était possible, sinon le plan de Matano a servi de référence. La loi de déplacement des plans de soudure établie expérimentalement est bien du type parabolique. Les coefficients intrinsèques mesurés par cette méthode sont également reportés sur la figure 4. Ils sont en assez bon accord avec les déterminations précédentes. Les flux calculés dans les couples d'alliage offrent les mêmes caractéristiques que dans les couples « mille-feuilles ».

Discussion. — Les coefficients intrinsèques D_{Fe} et D_{Ni} sont déterminés avec sensiblement la même précision absolue. La précision relative sur D_{Ni} qui est le plus petit est donc beaucoup plus faible. C'est ce qui explique la dispersion des résultats. Du côté du fer les mesures de vitesse sont perturbées par la porosité et par la transformation $\gamma \to \alpha$ qui intervient au cours du refroidissement. On doit donc s'attendre à une grande imprécision sur les mesures. Par contre, du côté riche en nickel les vitesses et donc les coefficients de diffusion sont connus avec une bonne précision.

Les valeurs des coefficients de diffusion dans les métaux purs précédemment publiées [(3), (4), (5)] sont en bon accord avec celles présentées ici (*fig.* 4).

Pour comparer ces valeurs à celles obtenues à partir de traceurs radioactifs il faudra tenir compte de la correction de Manning (6) due au flux de lacunes du nickel vers le fer et de l'écart à l'idéalité de la solution formée (7).

(*) Séance du 9 janvier 1967.

(1) J. Levasseur et J. Philibert, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 277.

(2) J. I. Goldstein, R. E. Hannenman et R. E. Ogilvie, *Trans. A. I. M. E.*, 233, 1965, p. 812-819.

(3) F. S. Buffington, K. Hirano et M. Cohen, *Acta Met.*, 9, 1961, p. 434-439.

(4) A. R. Wazzan et J. E. Dorn, *J. Appl. Phys.*, 36, n° 1, 1965, p. 222-228.

(5) P. Guiraldenq, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1994.

(6) J. R. Manning, *Phys. Rev.*, 116, n° 1, 1959, p. 67-79 et 124, n° 2, 1961, p. 470-482.

(7) J. H. Smith, H. W. Paxton et C. L. Mac Cabe, *Trans. A. I. M. E.*, 230, 1964, p. 1484-1485.

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie française,*
185, *rue Président-Roosevelt, Saint-Germain-en-Laye, Yvelines.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Oxydation sigmoïde entre* 350 *et* 550°C *et sous une pression d'oxygène de* 10^{-1} *à* 10^{-3} torr, *d'échantillons pulvérulents de tungstène* α *fraîchement produits par réduction de l'anhydride tungstique.* Note (*) de MM. **Philippe Dufour** et **Louis-Claude Dufour**, présentée par M. Georges Champetier.

Entre 350 et 550°C et sous une pression d'oxygène inférieure à 10^{-1} torr, un échantillon de tungstène pulvérulent nouvellement préparé par réduction et suffisamment réactif s'oxyde selon une loi sigmoïde. Les constantes cinétiques de la loi de vitesse trouvée : $V_n = \text{Cte}\, f(n)\, P_{O_2}^{0,6}\, e^{-(17000/RT)}$ sont comparables à celles qu'on obtient dans le cas d'un échantillon métallique beaucoup moins finement divisé; elles indiquent que la croissance des germes d'oxyde est réglée par la chimisorption de l'oxygène. On trouve d'autant plus facilement un domaine expérimental où le passage de la loi parabolique à la loi sigmoïde est observable, que le rapport surface/masse de l'échantillon devient plus grand.

Nous avions rapporté, dans une Note précédente [1], les résultats d'une étude cinétique consacrée à l'oxydation sous une pression d'oxygène inférieure à 10^{-1} torr d'un échantillon non poreux de tungstène pulvérulent de taille micronique; nous avions alors, donné le premier exemple, semble-t-il, de la transformation complète en l'un de ses oxydes, suivant une loi sigmoïde, d'une phase métallique dont l'oxydation obéit habituellement à la loi parabolique ordinaire. Ce régime sigmoïde traduit généralement la croissance individuelle des germes d'oxyde et la détermination des constantes cinétiques de la réaction nous avait suggéré que le développement de ces germes était réglé par la chimisorption de l'oxygène à l'interface externe.

La présente Note a pour objet de donner les résultats expérimentaux d'une étude analogue effectuée sur des échantillons pulvérulents de tungstène α de grande réactivité obtenu en réduisant le trioxyde « Merck » (surface massique : $7,8\ m^2.g^{-1}$). La surface massique de ces nouveaux échantillons dépend de leurs conditions d'obtention [2]; si l'on effectue la réduction à 720°C sous une pression d'hydrogène sec de 20 torr, cette surface est de $12,5\ m^2.g^{-1}$; en supposant négligeable la porosité intragranulaire du métal réduit [3], on calcule une valeur du diamètre moyen des particules de l'ordre de 0,02 μ.

Pour rendre correcte l'analyse cinétique, il est nécessaire que les caractéristiques de ces échantillons métalliques soient rigoureusement identiques dans une série d'expériences; cette condition est réalisée en opérant selon le protocole expérimental suivant : un échantillon de 8 mg environ d'anhydride tungstique est disposé sur un plateau de quartz de $4\ cm^2$ de surface et pesé à l'intérieur même de la thermobalance enregistreuse à hélice de quartz; après chauffage sous un vide meilleur que 5.10^{-5} torr, on procède à la réduction complète dans les conditions ci-dessus définies;

l'échantillon est alors placé sous vide et la température ramenée à la valeur choisie pour l'oxydation; à ce moment on établit le courant d'oxygène en réglant la microfuite d'entrée de ce gaz.

Résultats. — 1° Il semble d'autant plus facile de trouver un domaine expérimental où l'on observe le régime sigmoïde pur, que la phase métallique est plus finement divisée (*fig.* 1); ainsi, à partir des échantillons dont les caractéristiques sont définies plus haut, on obtient, dès 5.10^{-2} torr et 350°C des courbes s'infléchissant à l'avancement $n \sim 1{,}5$ (n compté

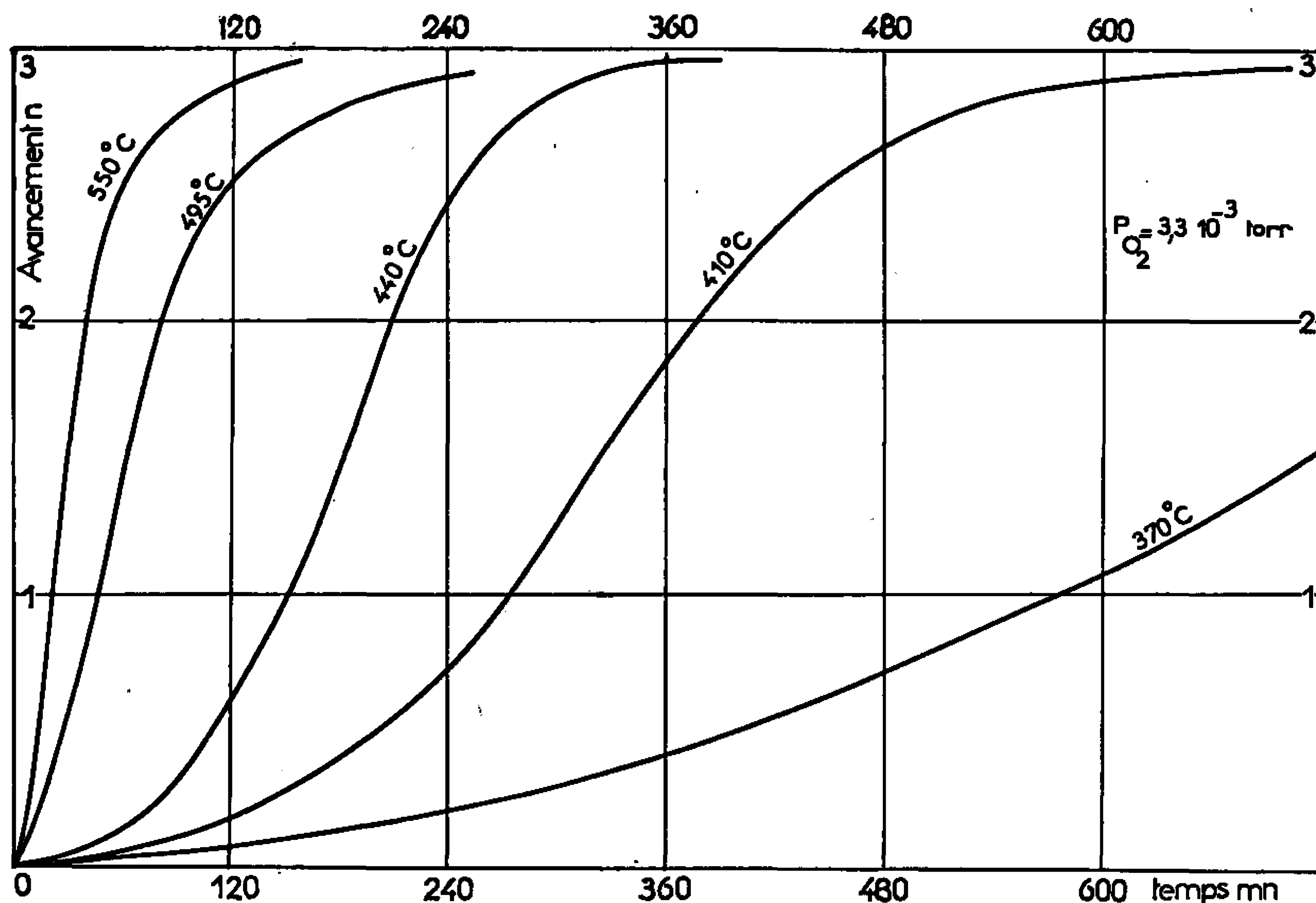


Fig. 1.

en atomes-grammes d'oxygène fixés par atome-gramme de tungstène). Ce résultat paraît logique si l'on considère qu'en augmentant le rapport de la surface à la masse de l'échantillon métallique, on rend d'autant plus aisée la mise en évidence, par une technique pondérale, de la croissance et de la multiplication des germes de la phase oxydée.

2° On observe, comme dans le cas des échantillons de tungstène moins divisés, que les germes d'oxyde se développent initialement sous forme de fines aiguilles suivant une direction perpendiculaire à la surface du métal (4).

3° La valeur de l'énergie d'activation correspondant à ce régime sigmoïde (par exemple à une pression $P_{O_2} = 3{,}3.10^{-3}$ torr) s'établit autour de 17 kcal.mole^{-1} (*fig.* 2); elle est du même ordre de grandeur que celle trouvée dans le cas des particules de taille micronique bien que correspondant à un domaine de température déplacé vers les faibles valeurs

(350-550°C); on note toutefois que cette grandeur est maximale au début de la réaction dans le cas des échantillons finement réduits alors qu'elle est minimale dans le cas des échantillons formés de grains microniques.

4° La loi liant la vitesse à la pression $V = \text{Cte}\, f(n, T)\, P_{O_2}^{p}$ est suivie entre 5.10^{-2} et 5.10^{-4} torr. La valeur de l'exposant p ($p \sim 0,6$ à une température de 470°C) varie peu avec l'avancement (*fig.* 2); elle est voisine de celle qu'on observe dans le cas des échantillons moins finement divisés.

5° Par adsorption de krypton à 77°,3 K suivant une méthode expérimentale décrite précédemment [2], nous avons mesuré, *in situ*, l'évolution de la surface B.E.T. de la poudre au cours de son oxydation. La figure 3

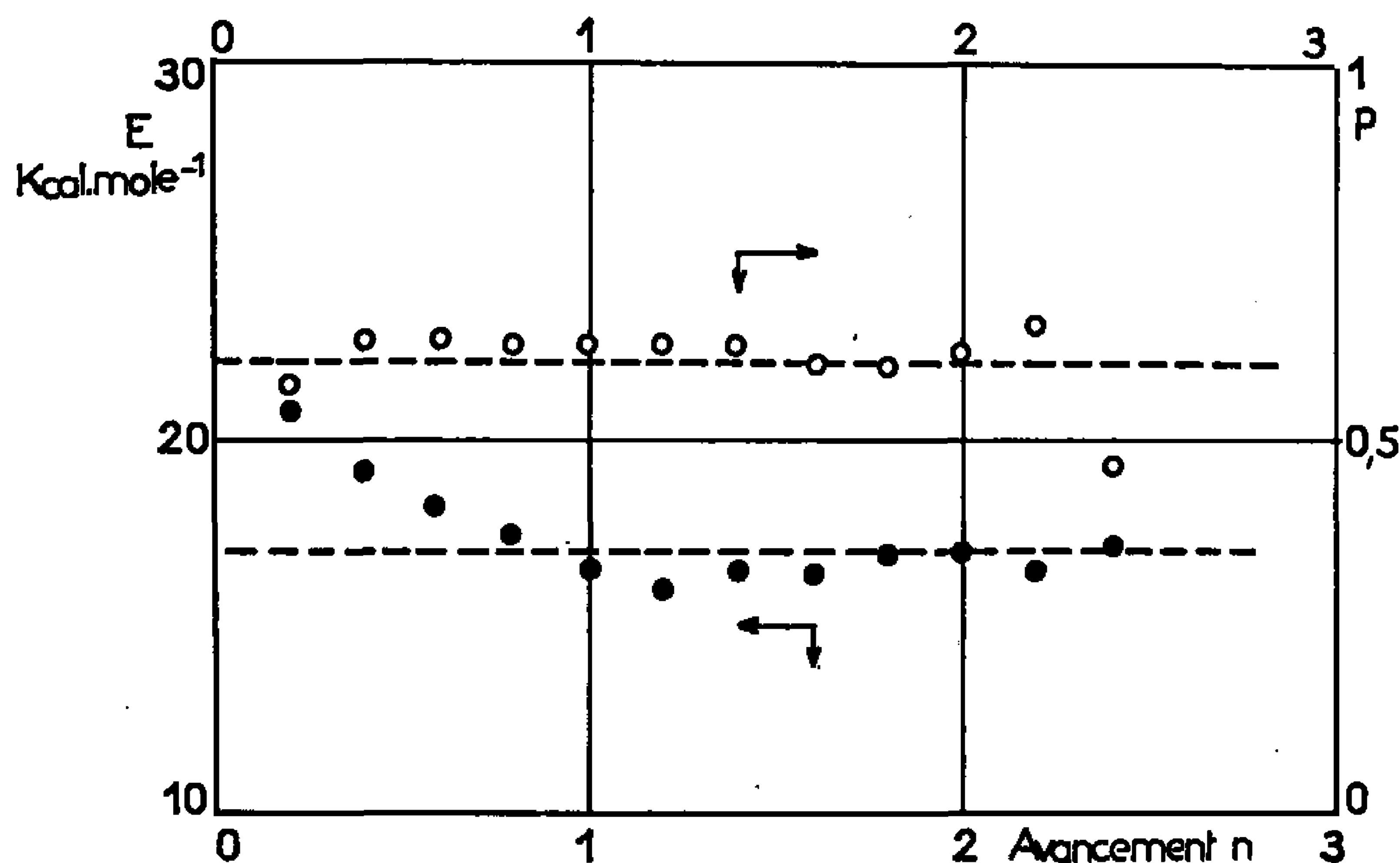


Fig. 2.

montre que cette surface évolue peu; ce résultat surprenant traduit que les cristaux d'oxyde qui se développent sous forme d'aiguilles ne sont pas poreux intrinsèquement; la diminution de surface des particules métalliques est sensiblement compensée par l'augmentation de surface due à la pousse de l'oxyde. On remarque d'autre part que la taille des cristallites mesurée par microscopie est du même ordre de grandeur que celle qu'on obtient à partir de leur surface massique.

En conclusion, ces expériences démontrent qu'il est facile de mettre en évidence la pousse des germes d'oxyde réglée par la chimisorption du gaz oxydant, si l'on s'adresse à un échantillon de tungstène pulvérulent de grande réactivité qui vient d'être produit et dont la surface est exempte de traces d'oxyde.

Si l'on compare les résultats de cette étude à ceux que nous avions obtenus précédemment à partir d'un échantillon de tungstène de taille micronique conservé longuement en contact avec l'air à la température ambiante et non traité par l'hydrogène avant son oxydation, on peut en déduire les remarques suivantes : tout d'abord, plutôt que la qualité de la surface métallique c'est l'importance de l'aire superficielle des métaux

fraîchement réduits qui permet de rendre plus visible la pousse des cristaux d'oxyde.

Les facteurs sur lesquels on peut agir pour analyser les phénomènes réglant la croissance des germes d'oxyde, seraient alors la pression, la température et le diamètre des particules ou plus exactement le rapport surface/masse de l'échantillon dans la limite où l'écoulement de l'oxygène n'est pas perturbateur. L'augmentation considérable de ce rapport,

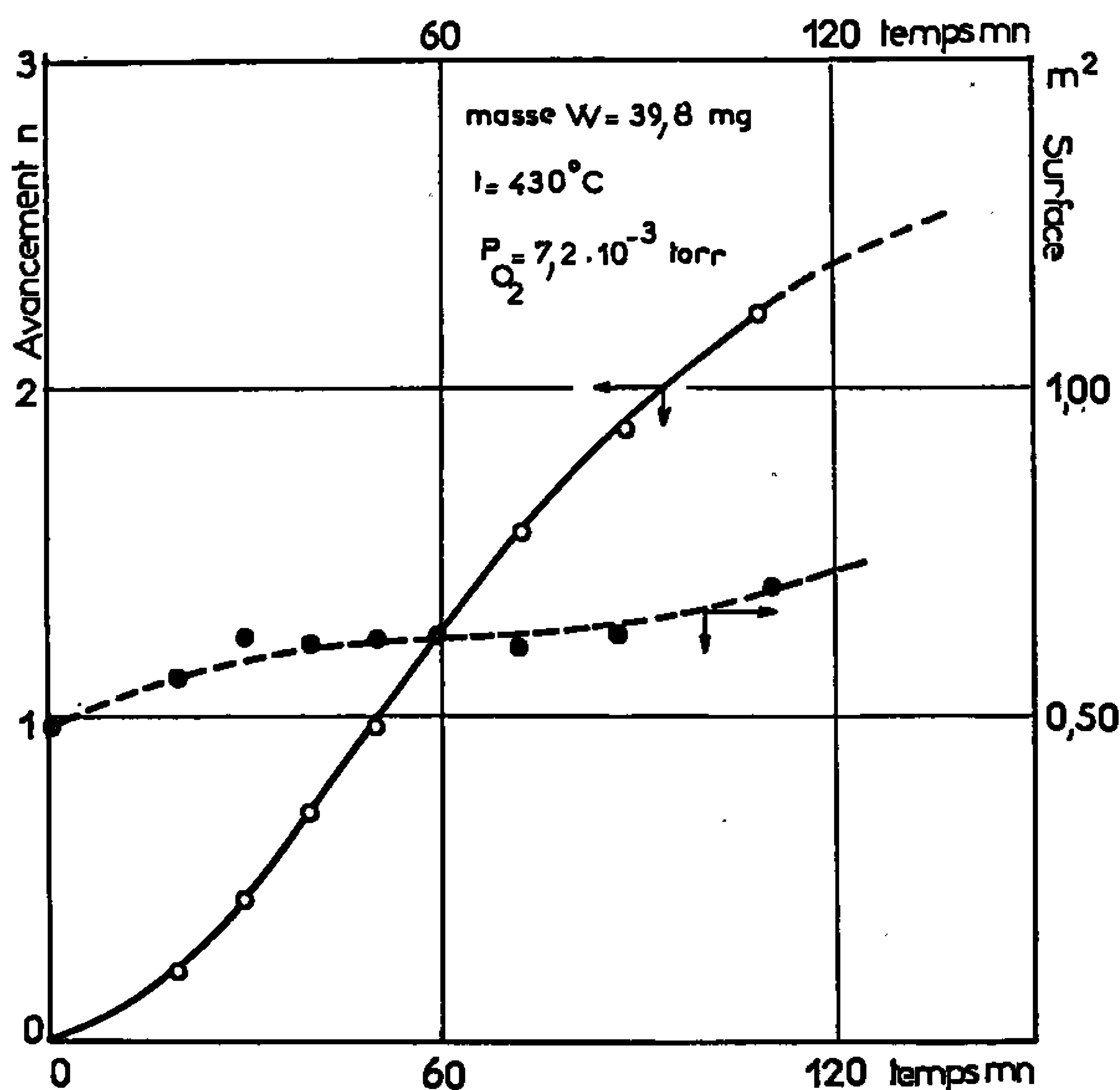


Fig. 3.

obtenue en utilisant un solide finement divisé, permet d'observer la consommation complète du métal pour alimenter les germes d'oxyde et permettre leur croissance individuelle, dans des conditions qui correspondraient, sur une face compacte d'aire réduite, à un stade très limité au début de la transformation; nous poursuivons actuellement ces études en utilisant d'une part des poudres de tungstène α plus fines, d'autre part des poudres de βWO_2 préparées par réduction à faible température [5].

(*) Séance du 16 janvier 1967.

([1]) L. C. Dufour et P. Dufour, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 409.
([2]) L. C. Dufour, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2074.
([3]) B. Kopelman et C. C. Gregg, *A. I. M. M. E. Trans.*, 5, 1949, p. 180.
([4]) P. Dufour et L. C. Dufour (à paraître).
([5]) L. C. Dufour, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2107.

(*Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, associé au C. N. R. S., 6, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quelques nouvelles phases du système cadmium-vanadium-oxygène.* Note de MM. **Jean Galy** et **Jean-Claude Bouloux**, présentée par M. Paul Pascal.

L'action du cadmium sur l'anhydride vanadique à 650°C donne naissance à des phases inédites de type intersticiel, dont les domaines d'existence ont été précisés : $Cd_xV_2O_5$ α ($0 < x \leq 0{,}02$), solution solide d'ions cadmium dans V_2O_5; $Cd_xV_2O_5$ β ($0{,}17 \leq x \leq 0{,}25$), de symétrie monoclinique, isotype des phases $M_xV_2O_5$ β, dans lesquelles l'élément inséré M était monovalent; $Cd_zV_6O_{13}$ ($1{,}22 \leq z \leq 1{,}43$), premier exemple de « bronze oxygéné », dans lequel le degré d'oxydation moyen du vanadium est inférieur à 4; $Cd_{1-y}VO_3$ ($0{,}015 \leq y \leq 0{,}05$), qui peut être considéré comme dérivant d'un hypovanadate hypothétique $CdVO_3$ par déficit en cadmium. Un vanadate inédit $Cd(VO_3)_2$ a également été mis en évidence.

Des études antérieures nous avaient permis de mettre en évidence de nombreuses séries de « bronzes oxygénés » de vanadium de formule $M_xV_2O_5$ (M = Li, Na, K, Cu, Ag) résultant de l'insertion d'ions monovalents M^+ dans des réseaux de composition $(V_2O_5)_n$ (P. Hagenmuller, J. Galy, M. Pouchard et A. Casalot) (1). Pour tous les éléments M considérés il existait des phases α, solutions solides d'insertion dans V_2O_5, et des phases β monocliniques comportant une structure à « tunnels » déterminée par A. D. Wadsley (2); lorsque x était suffisamment élevé, les phases $M_xV_2O_5$ obtenues différaient selon la nature de M.

L'étude des systèmes magnésium-vanadium-oxygène et zinc-vanadium-oxygène n'avait permis de caractériser, en dehors de phase $M_xV_2O_5$ α de domaine d'homogénéité très restreint, qu'une seule phase homologue, $Zn_xV_2O_5$ ζ, de domaine d'existence d'ailleurs peu étendu et à fusion non congruente. Ces deux systèmes comportaient par contre des phases $M_{1+y}(V_3O_8)_2$ (M = Mg, Zn), dont le domaine d'existence et les caractères cristallographiques ont été précisés [(3), (4)].

Les systèmes nickel-vanadium-oxygène et cobalt-vanadium-oxygène possèdent des diagrammes d'équilibre similaires à celui du magnésium; il n'existe, en dehors des phases de type α, aucune famille de composition $M_xV_2O_5$ (5).

La comparaison des divers rayons ioniques des éléments d'insertion divalents montre que l'élément le plus favorable à la formation de phases $M_xV_2O_5$ est le zinc, dont le rayon ionique est le plus élevé et dont le caractère polarisant est le moins marqué. Nous étions donc tentés d'insérer dans une maille $(V_2O_5)_n$ des ions M^{2+} de rayon supérieur à celui de Zn^{2+}. Nous avons choisi le cadmium.

La réaction utilisée est l'action du cadmium métallique à 650°C sur V_2O_5 en tube de vycor scellé sous vide, suivie d'une trempe.

TABLEAU I.

$Cd_{1,30}V_6O_{13}$. d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	$Cd_{0,95}VO_3$. d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.
5,12	28	7,13	25
4,68	18	4,18	20
4,59	17	3,50	39
3,63	13	2,995	14
3,46	35	2,951	93
2,990	100	2,937	100
2,850	10	2,887	95
2,638	18	2,728	16
2,575	15	2,550	30
2,506	10	2,529	52
2,307	11	2,499	20
2,252	10	1,924	40
1,916	10	1,797	32
1,843	18	1,782	14
1,821	13	1,693	18
1,720	10	1,598	15

L'analyse radiocristallographique montre que la nature des phases obtenues dépend du rapport moléculaire $x = Cd/V_2O_5$. Les résultats sont illustrés par la figure 1 :

1° $0 < x \leqq 0{,}02$: une phase orthorhombique $Cd_xV_2O_5\,\alpha$, solution solide d'ions cadmium dans la maille de V_2O_5, isotype des variétés α précédentes.

2° $0{,}02 < x < 0{,}17$: la phase limite $Cd_{0,02}V_2O_5$ coexiste avec une phase nouvelle $Cd_xV_2O_5\,\beta$.

3° $0{,}17 \leqq x \leqq 0{,}25$: la phase β est pure. Elle est isotype des phases β monocliniques relatives aux éléments I, IA ou IB.

Par isotypie nous avons pu indexer le spectre X de la phase $Cd_{0,17}V_2O_5\,\beta$ dans le système monoclinique; les paramètres sont : $a = 9{,}99 \pm 0{,}02$ Å, $b = 3{,}60 \pm 0{,}01$ Å, $c = 15{,}21 \pm 0{,}03$ Å, $\beta = 109°\,15' \pm 20'$ et le groupe spatial A $2/m$; la densité mesurée ($d = 3{,}83$) est en bon accord avec la densité calculée ($d_x = 3{,}88$) pour six motifs $Cd_{0,17}V_2O_5$ par maille. Le point de fusion de la phase $Cd_xV_2O_5\,\beta$ est voisin de 720°C.

Notre hypothèse de départ, selon laquelle un élément d'insertion de degré d'oxydation 2 donne d'autant plus facilement des phases $M_xV_2O_5$ que son rayon ionique est plus grand, semble donc se vérifier.

4° $0{,}25 < x < 0{,}50$: nous obtenons un domaine triphasé, où coexistent la phase limite $Cd_{0,25}V_2O_5\,\beta$, l'oxyde VO_2 et un métavanadate inédit $Cd(VO_3)_2$ cristallisant dans sa variété allotropique haute température.

5° $0{,}50 < x < 0{,}66$: VO_2 et $Cd(VO_3)_2$ sont en équilibre avec le pyrovanadate $Cd_2V_2O_7$ étudié par H. Schwarz [6].

6° $0{,}66 < x < 0{,}81$: une phase nouvelle Z coexiste avec VO_2 et $Cd_2V_2O_7$.

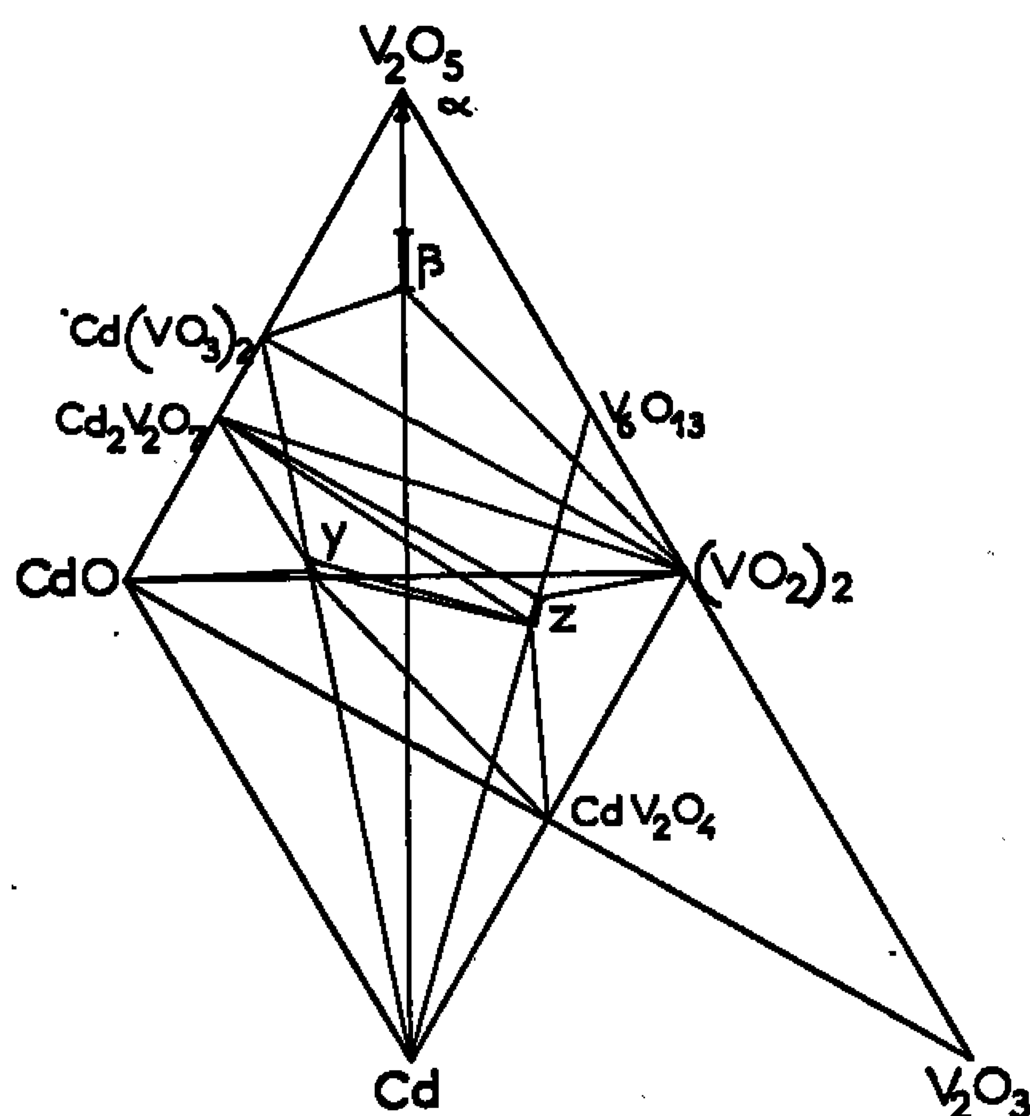
7° 0,81 $\leqq x \leqq$ 0,86 : $Cd_2V_2O_7$ est en équilibre avec la seule phase Z, propriété qui implique pour celle-ci l'existence d'un domaine d'homogénéité.

8° 0,86 $< x <$ 1,04 : un domaine triphasé comportant $Cd_2V_2O_7$, la phase Z et une nouvelle phase Y.

9° 1,04 $\leqq x \leqq$ 1,07 : la phase Z de composition supérieure coexiste avec la phase Y, qui possède donc également un domaine d'homogénéité.

10° 1,07 $< x <$ 1,48 : à côté des phases Y et Z limites apparaît une phase CdV_2O_4 de type spinelle.

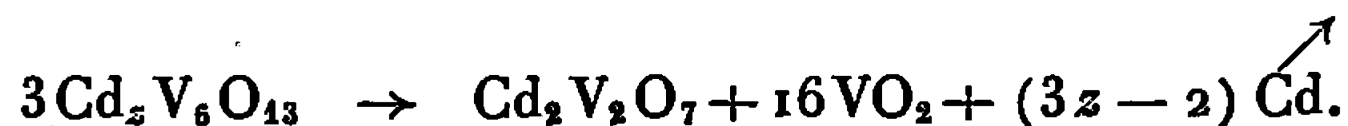
11° 1,48 $< x <$ 2 : CdV_2O_4 et Y limite coexistent avec l'oxyde CdO.



La nature des phases Z et Y a fait l'objet d'une étude approfondie.

La phase Z s'obtient pure par action du cadmium à 650°C sur l'oxyde V_6O_{13}. Le domaine d'existence correspond à 1,22 $\leqq z \leqq$ 1,43. Les raies principales du spectre X de $Cd_{1,30}V_6O_{13}$ sont données au tableau I.

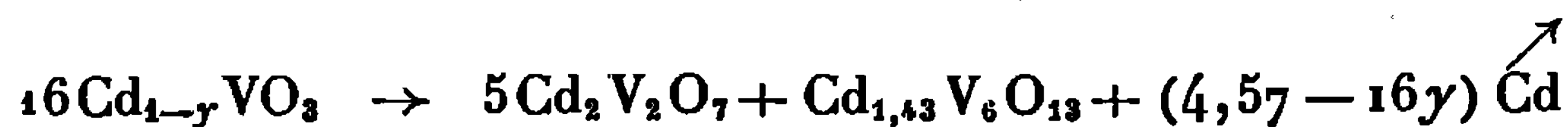
La phase $Cd_zV_6O_{13}$ est le premier exemple de « bronze oxygéné » de vanadium, dans lequel le vanadium comporte un degré d'oxydation moyen compris entre 4 et 3. Ce résultat a été vérifié par analyse chimique. $Cd_zV_6O_{13}$ se décompose dès 850°C avec départ de cadmium métallique et formation de pyrovanadate et de VO_2 :



$$3\,Cd_zV_6O_{13} \rightarrow Cd_2V_2O_7 + 16\,VO_2 + (3z - 2)\,Cd\nearrow.$$

La phase Y, caractérisée par un spectre de diffraction X original (tableau I : raies principales), s'obtient pure par action du cadmium métallique sur le métavanadate $Cd(VO_3)_2$. Elle peut sans doute être considérée comme un hypovanadate hypothétique $CdVO_3$ déficitaire en cadmium de formule $Cd_{1-y}VO_3$, car son domaine d'existence, peu important,

correspond à : $0{,}015 \leq y \leq 0{,}05$. Par chauffage en atmosphère inerte $Cd_{1-y}VO_3$ se dégrade dès 800°C en donnant naissance dans un premier stade au pyrovanadate et à la phase limite $Cd_{1,43}V_6O_{13}$:



$$16\,Cd_{1-y}VO_3 \rightarrow 5\,Cd_2V_2O_7 + Cd_{1,43}V_6O_{13} + (4{,}57 - 16y)\,Cd\nearrow$$

$Cd_xV_6O_{13}$ se décompose à son tour à 850°C.

Nous n'avons pu obtenir d'hypovanadate de cadmium ni par réduction de V_2O_5, de V_6O_{13} ou d'un vanadate par le cadmium métallique, ni par action de CdO sur VO_2, toutes ces réactions entraînant une dismutation au moins partielle du vanadium 4 + en vanadium 5 + et 3 + [7].

(*) Séance du 16 janvier 1967.

[1] P. Hagenmuller, J. Galy, M. Pouchard et A. Casalot, *Mat. Res. Bull.*, 1, 1966, p. 45.

[2] A. D. Wadsley, *Acta Cryst.*, 8, 1955, p. 695.

[3] J. Galy et P. Hagenmuller, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1778.

[4] J. Galy et M. Pouchard, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).

[5] P. Hagenmuller, J. Galy, M. Pouchard et A. Casalot, *Mat. Res. Bull.*, 2, 1966, p. 45.

[6] H. von Schwarz, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 334, 1965, p. 261.

[7] La Direction des Recherches et Moyens d'Essais nous a aidé matériellement pour ce travail.

(Service de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Bordeaux associé au C. N. R. S., 351, cours de la Libération, Talence, Gironde.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'existence des carbonitrures de silicium.* Note (*) de M. MICHEL BILLY et Mme FRANÇOISE COLOMBEAU, présentée par M. Paul Pascal.

La nitruration de mélanges silicium-graphite par l'azote au-dessous de 1500°C conduit à la formation du nitrure β-Si_3N_4 et du carbure β-SiC. Les carbonitrures de silicium de composition Si_2C_2N ou Si_3C_3N, signalés autrefois, n'existent pas.

L'existence d'un carbonitrure de silicium a été annoncée pour la première fois, en 1879, par Schutzenberger et Colson (1) qui chauffaient « au rouge-blanc du silicium cristallisé en contact avec du carbone dans un courant d'azote »; ils obtenaient un composé de couleur verte Si_2C_2N. Weiss et Engelhardt (2), en 1910, confirment la formation d'un carbonitrure dans ces conditions mais lui attribuent la formule Si_3C_3N. Depuis cette époque, on ne trouve aucune donnée relative à la réaction du système azote-silicium-carbone bien que l'attention se soit récemment portée sur les matériaux réfractaires à base de nitrure de silicium et de carborundum (3). Nous avons repris l'étude de la nitruration du silicium en présence de carbone dans le but de rechercher l'existence de cette classe de carbonitrures mentionnée dans les traités généraux sur la foi des deux travaux anciens précités.

TABLEAU I.

Influence de la composition du système Si-C *sur la limite d'absorption de l'azote à* 1420°C.

Composition initiale. Silicium (mmoles).	Si/C.	Azote absorbé (mmoles).	Rapport atomique N/Si.
24,90	1/6	3,64	0,292
24,86	1/3	3,78	0,304
24,84	1/2	3,30	0,266
24,85	1	4,00	0,322
24,89	2	5,74	0,461
24,75	3	5,97	0,482

Notre expérimentation a porté sur la nitruration par l'azote, sous pression atmosphérique, de quantités connues de silicium et de graphite en poudre. La réaction est effectuée dans une enceinte étanche dont un étalonnage préalable permet de suivre par voie tensiométrique le volume d'azote absorbé en fonction du temps en régime isotherme ou variable de températures.

L'absorption de l'azote par le mélange silicium-carbone, qui débute vers 1280°C, ne devient sensible qu'aux températures supérieures à 1415°C,

pour lesquelles le silicium est liquide. Nous l'avons étudiée dans l'intervalle 1420-1500° à partir de mélanges équiatomiques Si/C = 1 (*fig.* 1). Nous avons ensuite examiné l'influence de la composition initiale en température constante de 1420°. Dans tous nos essais, la température de réglage est obtenue en montée linéaire de 300°/h et maintenue pendant 4 h jusqu'à l'équilibre effectif de pression.

L'évolution chronométrique de la réaction montre que la quantité d'azote fixé diminue linéairement quand la température augmente, les

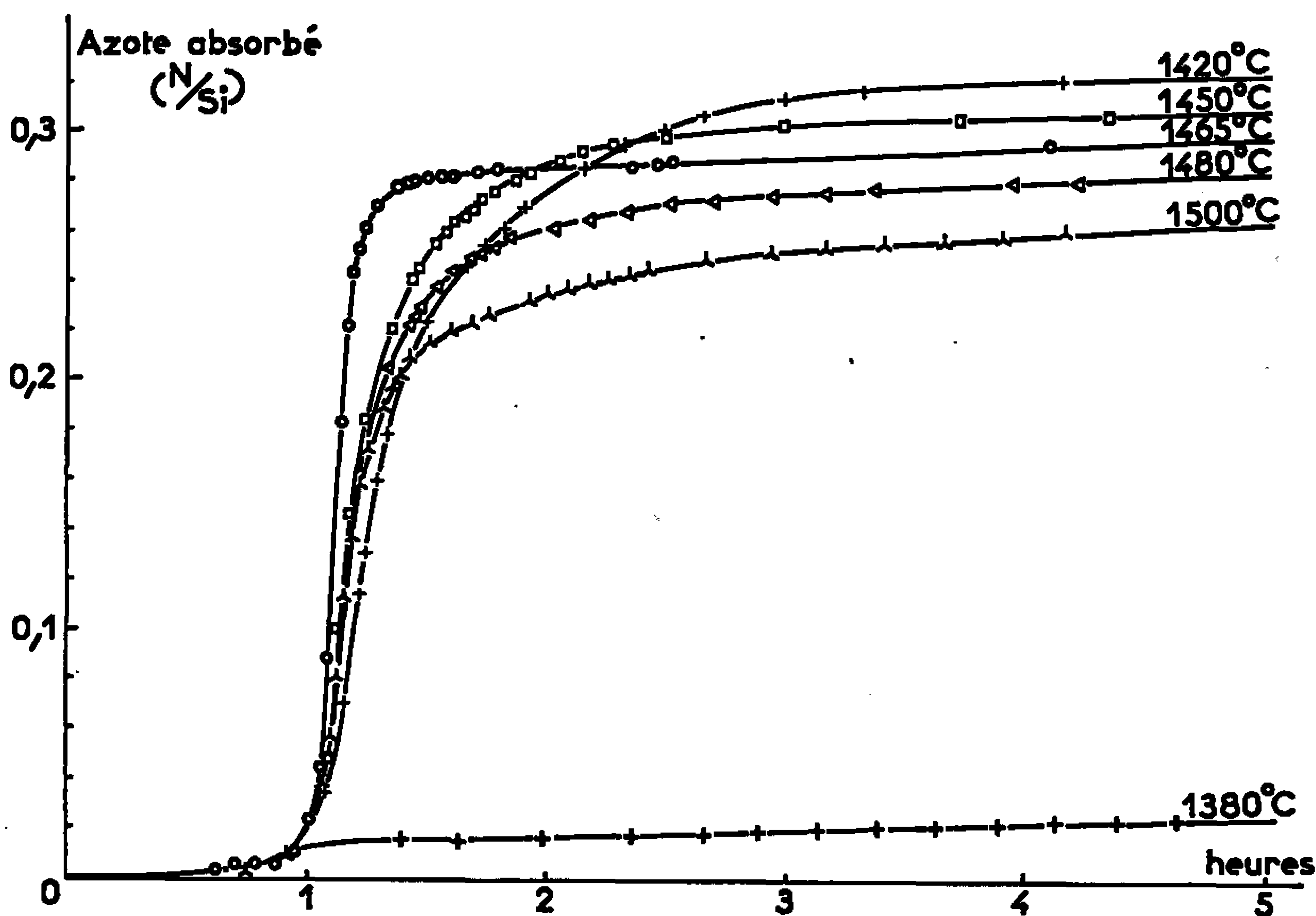


Fig. 1. — Évolution chronométrique de l'absorption de l'azote par le système silicium-carbone (Si/C = 1).

rapports atomiques N/Si obtenus à 1420 et 1500° passant respectivement de 0,322 à 0,261. De tels chiffres doivent être rapprochés de la composition Si_3C_3N établie par Weiss et Engelhardt. On constate en outre que la limite d'absorption à 1420° s'accroît avec la teneur en silicium initial comme le montrent les résultats du tableau I. Il semblerait même à première vue qu'on tende vers la limite N/Si = 1/2 impliquée par le carbonitrure Si_2C_2N de Schutzenberger et Colson.

Les diagrammes de poudre (Cu K_{α_1}) montrent toutefois que les produits de nitruration correspondent à un système hétérogène comprenant, dans tous les cas, du silicium et du graphite en excès en plus des variétés allotropiques β du carbure SiC et du nitrure Si_3N_4. Il faut donc admettre qu'il n'y a pas formation d'une phase cristalline imputable à un carbonitrure de silicium.

L'existence d'un composé ternaire mal organisé et amorphe aux rayons X n'étant pas exclue, nous avons procédé à l'analyse chimique des consti-

tuants des mélanges. Nous avons ainsi montré, après élimination quantitative du silicium et du carbone en excès, que tout l'azote fixé est engagé sous forme de nitrure Si_3N_4 et que tout le carbone lié se retrouve à l'état de SiC. La figure 2, où sont consignés nos résultats, indique la composition pondérale des produits de nitruration en fonction de la température pour un rapport atomique Si/C = 1.

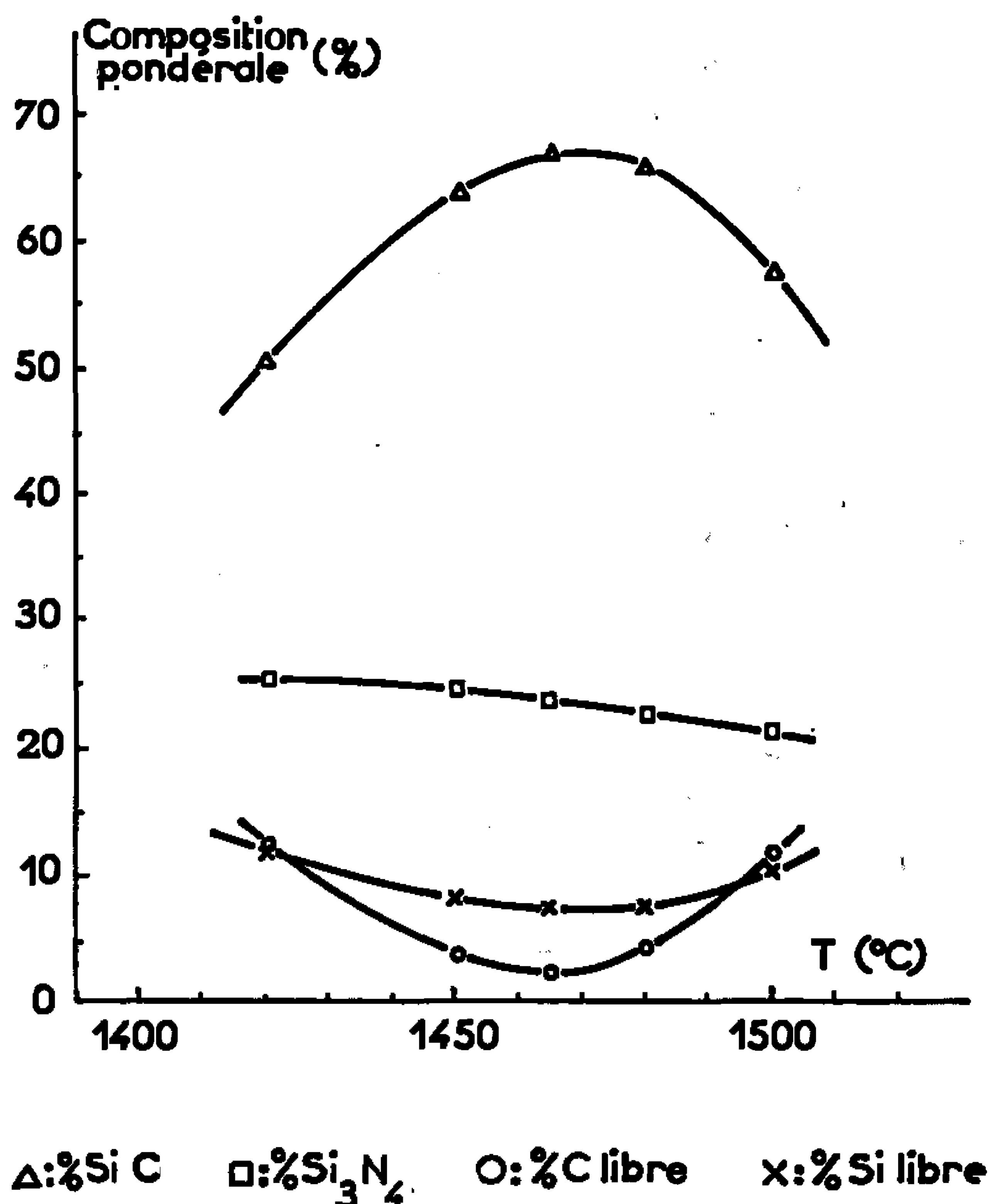
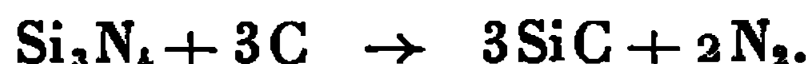


Fig. 2.

Il nous faut conclure, en définitive, que les carbonitrures de silicium annoncés autrefois correspondaient en fait à des mélanges de carbure et de nitrure de silicium en proportion variable selon les conditions opératoires. Précisons enfin que la formation de la seule phase azotée β-Si_3N_4 s'explique par le jeu d'une réaction inédite que nous avons mise en évidence entre le nitrure et le carbone; ce dernier agit préférentiellement sur la variété allotropique α selon le schéma



$$Si_3N_4 + 3C \rightarrow 3SiC + 2N_2.$$

(*) Séance du 16 janvier 1967.

(¹) P. SCHUTZENBERGER et A. COLSON, *Comptes rendus*, 92, 1881, p. 1508.

(²) L. WEISS et T. ENGELHARDT, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 65, 1910, p. 38.

(³) I. KAINARSDII, I. DEGTIAREVA et V. KIKHGENKO, *Ogneupory*, 25, 1960, p. 175; N. VORONIN, N. KRASOTKINA et U. SMIRNOVA, *Ibid.*, 25, 1960, p. 329; N. VORONIN et N. KRASOTKINA, *Ibid.*, 27, 1962, p. 463.

(*Laboratoire de Chimie minérale, C. S. U.,*
2, rue de Genève, Limoges, Haute-Vienne.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une famille de composés* CaL_2S_4 *formés par les éléments des terres rares depuis l'holmium jusqu'au lutécium.* Note (*) de Mme MADELEINE PATRIE et M. JEAN FLAHAUT, présentée par M. Georges Chaudron.

Étude cristallographique des composés CaL_2S_4 (L = Ho à Lu et Y), dimorphes; la forme stable à basse température est orthorhombique type Yb_3S_4; la forme stable à haute température est orthorhombique type MnY_2S_4 (excepté pour $CaHo_2S_4$ cubique type Th_3P_4). Existence de domaines d'homogénéité dans les régions riches en sulfures de terres rares.

Le sulfure de calcium CaS se combine aux sulfures de terres rares L_2S_3 en donnant des composés de formule générale CaL_2S_4. Dans une Note précédente [1], nous avons décrit le composé CaY_2S_4 sous ses formes de basse et de haute température, mais sans identifier la structure de cette dernière; ces mêmes formes ont été retrouvées depuis, chez tous les composés CaL_2S_4, lorsque L = Er à Lu. La forme stable à basse température (A′) est orthorhombique, de type Yb_3S_4 [2]. La forme stable à haute température (A) est orthorhombique du type MnY_2S_4 [3].

Le composé $CaHo_2S_4$ possède à basse température la même forme orthorhombique A′ type Yb_3S_4 que les sulfures précédents, mais sa forme de haute température est cubique du type Th_3P_4. Cela est en accord avec le fait que les composés CaL_2S_4 des éléments légers des terres rares (jusqu'au Dy) sont de type Th_3P_4, et que $CaHo_2S_4$ établit la transition entre les deux groupes structuraux (tableau I).

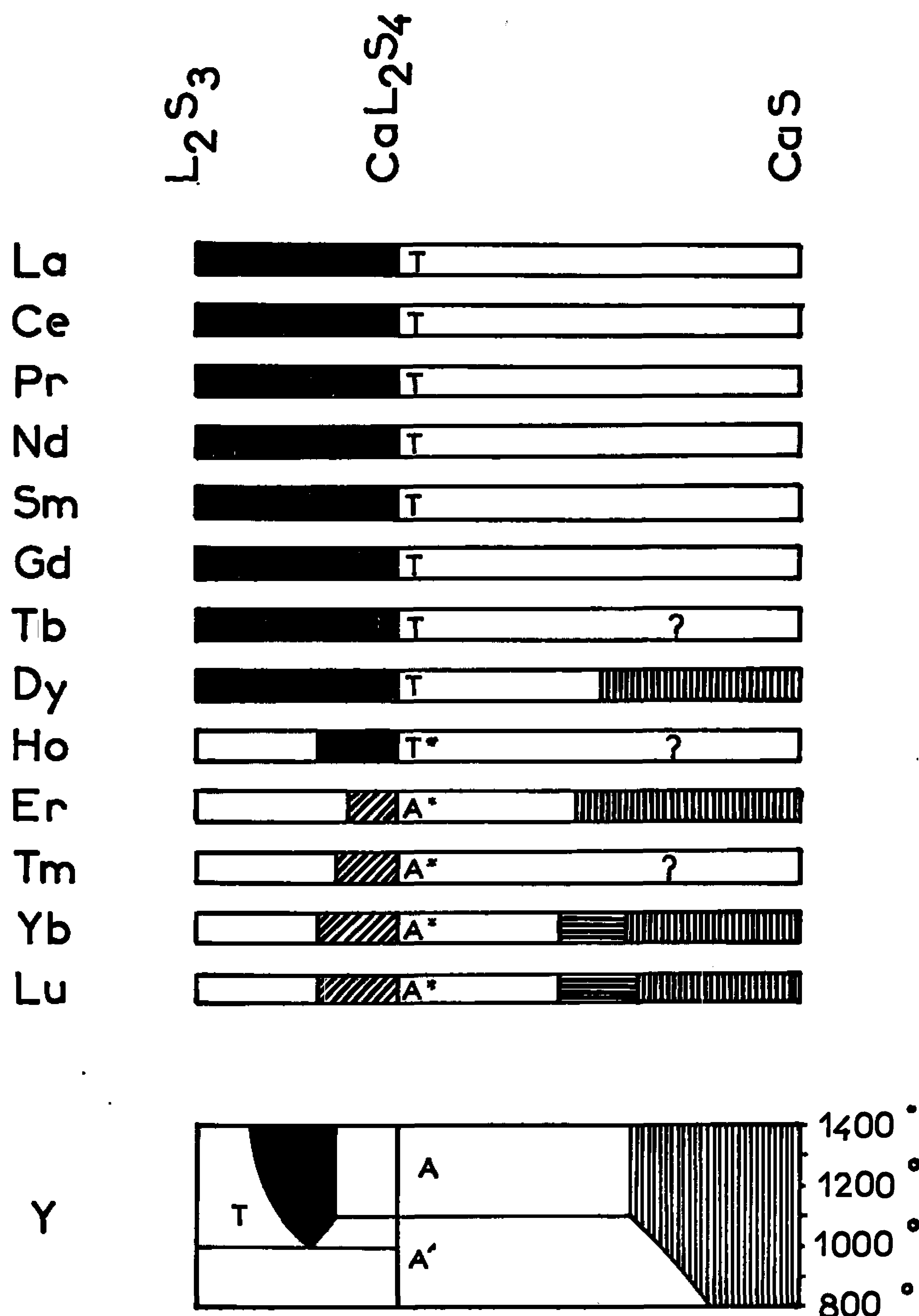
Le passage d'une phase à l'autre est réversible; il s'effectue très lentement, ce qui permet d'isoler la forme de haute température par trempe, mais par contre, rend difficile la détermination exacte de la température de transformation. Celle-ci paraît se situer entre 1100 et 1200°C pour les transformations $A \rightleftharpoons A'$, et vers 900°C pour la transformation $T \rightleftharpoons A'$ de $CaHo_2S_4$.

Les formes A et A′ d'un même composé ont des mailles de dimensions voisines (tableau II). Les paramètres *a* et *b* des composés du type A ont des grandeurs très proches les unes des autres (rapport b/a voisin de 1,010). En passant à la forme A′, le paramètre *a* diminue tandis que le paramètre *b* augmente (rapport b/a voisin de 1,025) et le volume moléculaire reste pratiquement constant.

Les diffractogrammes des deux variétés d'un même composé présentent une grande analogie, les raies les plus fortes ayant les mêmes indices et les différences d'intensité ne portant généralement que sur les raies

TABLEAU I.

Types cristallins rencontrés dans les systèmes L_2S_3-Ca S.



En noir : solutions solides type Th_3P_4.

Hachures obliques : solutions solides type MnY_2S_4.

Hachures verticales : solutions solides type NaCl, ou cubiques avec surstructure de celle-ci.

Hachures horizontales : solutions solides rhomboédriques, provenant de la déformation des précédentes, avec diminution progressive de l'angle α du rhomboèdre depuis la valeur 60° caractéristique du cube.

— Ces données se rapportent à la température de 1300°C pour les quatre premiers systèmes, et à la température de 1200°C pour les systèmes suivants. Dans le cas du système Y_2S_3-Ca S, l'étude a été faite de 800 à 1350°C.

— Les astérisques indiquent l'existence d'une autre forme cristalline, de type Yb_3S_4, à plus basse température.

? : non étudiés.

TABLEAU II.

Valeurs des paramètres et des densités des composés CaL_2S_4.

	Formes de basse température : A'.				Formes de haute température : A.			
	a (Å).	b (Å).	c (Å).	d (g/cm³).	a (Å).	b (Å).	c (Å).	d (g/cm³).
CaY_2S_4	12,98	13,11	3,88	3,48	12,90	13,17	3,87	3,50
$CaHo_2S_4$	12,90	13,04	3,86	5,10		Th_3P_4		–
$CaEr_2S_4$	12,87	13,01	3,85	5,18	12,77	13,09	3,84	5,20
$CaTm_2S_4$	12,85	12,98	3,84	5,25	12,72	13,05	3,84	5,27
$CaYb_2S_4$	12,82	12,95	3,83	5,37	12,69	13,01	3,83	5,40
$CaLu_2S_4$	12,82	12,95	3,83	5,41	12,69	13,01	3,83	5,44

faibles. Cependant les groupes spatiaux sont différents : B*bnm* pour le type MnY_2S_4 et P*nma* pour le type Yb_3S_4 (Laruelle et Chevalier) et les conditions d'extinction sont plus nombreuses pour le premier.

Les composés CaL_2S_4, sous leurs deux formes, donnent naissance à des solutions solides plus ou moins étendues par addition des sulfures L_2S_3. Le phénomène est particulièrement appréciable pour le sulfure d'ytterbium et tend à disparaître au fur et à mesure qu'on se rapproche de l'holmium.

Nous rappellerons que les variétés de haute et de basse température du composé CaY_2S_4 ne conduisent pas à de telles solutions solides (1).

Les solutions solides du type A' (basse température) se manifestent par une notable variation des paramètres cristallins. D'après la courbe de variation des paramètres en fonction de la composition, nous avons déterminé que le domaine d'homogénéité existant entre Yb_2S_3 et la variété de basse température de $CaYb_2S_4$ se situe entre cette dernière composition ($n = 0,67$) et la composition $n = 0,80$ [n désignant le rapport atomes de Yb/(atomes de Yb + atomes de Ca)]. La maille s'est contractée légèrement et le rapport des paramètres a et b est alors pratiquement égal à 1.

Des conclusions analogues ont été obtenues dans le système Er_2S_3-$CaEr_2S_4$. L'étendue du domaine d'homogénéité est ici un peu plus restreinte, car le produit de composition $n = 0,80$ montre la présence de quelques raies de Er_2S_3. La solution solide observée dans le système Ho_2S_3-$CaHo_2S_4$, ne se situe plus qu'au voisinage du composé $CaHo_2S_4$, les compositions situées au-delà de $n = 0,73$ étant des mélanges.

Dans le cas des systèmes formés par la variété de haute température des CaL_2S_4, nous n'avons pas constaté de variations notables des paramètres, et seule l'homogénéité de la phase dans un domaine étendu de compositions établit l'hexistence de la solution solide. Ainsi, dans le système Yb_2S_3-$CaYb_2S_4$, des produits de compositions assez pauvres en CaS ($n = 0,89$) présentent encore des clichés de rayons X où toutes les raies n'appartiennent qu'à la phase Yb_3S_4.

L'addition du sulfure Ho_2S_3 à la forme de haute température de $CaHo_2S_4$ conduit à la formation d'une solution solide cubique du type Th_3P_4, le paramètre décroissant régulièrement de la valeur $a = 8{,}363$ Å pour $n = 0{,}667$ jusqu'à la valeur $a = 8{,}316$ Å pour $n = 0{,}80$, limite du domaine d'homogénéité.

(*) Séance du 16 janvier 1967.

([1]) J. Flahaut, L. Domange et M. Patrie, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 105.

([2]) J. Flahaut, L. Domange, M. Patrie et M. Guittard, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1517.

([3]) M. Patrie et R. Chevalier, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1061.

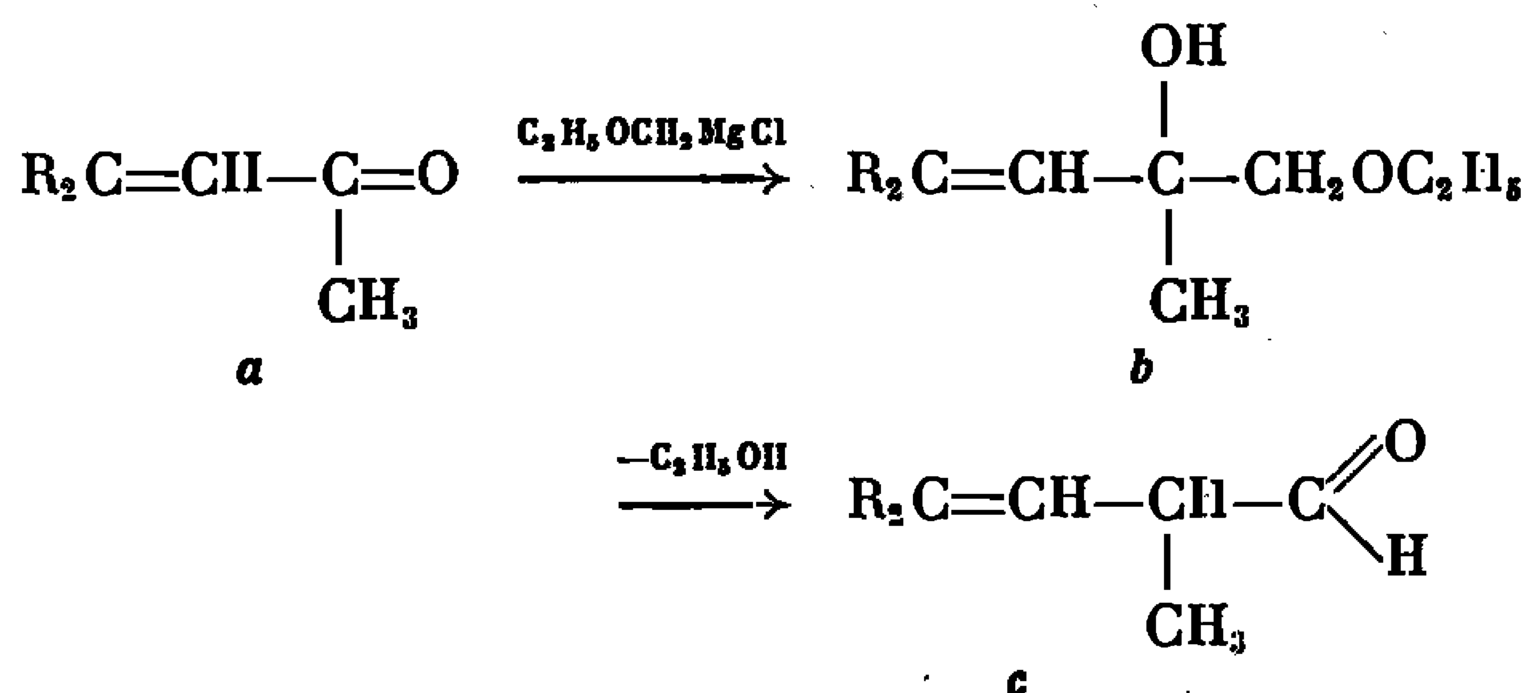
(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté de Pharmacie,*
4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation de* $C_2H_5OCH_2MgCl$ *sur les cétones α-éthyléniques; cas de l'oxyde de mésityle et de la méthyl-vinyl cétone.* Note (*) de MM. MARCEL DE BOTTON et HENRI NORMANT, Membre de l'Académie.

La condensation du magnésien $C_2H_5OCH_2MgCl$, réalisée pour la première fois sur une cétone éthylénique, l'isophorone, a été généralisée, avec succès, à deux autres cétones α-insaturées polymérisables : l'oxyde de mésityle et la méthyl-vinyl cétone.

A la condition de prendre certaines précautions opératoires pour limiter les effets secondaires (isomérisation, polymérisation et énolisation), la réaction de $C_2H_5OCH_2MgCl$ sur les cétones saturées semble donc pouvoir être étendue aux cétones α-éthyléniques.

Le principe des réactions, déjà exposé dans nos précédentes publications [1], est le suivant :



I R = CH₃; II R = H.

Deux constatations générales se dégagent de nos expériences sur les cétones éthyléniques :

1° Contrairement au cas des cétones saturées, il est toujours nécessaire d'opérer en deux stades :

— préparation du magnésien de l'oxyde d'éthyle et de chlorométhyle;

— addition de la cétone éthylénique à ce magnésien.

En effet, comme précédemment avec l'isophorone [(1c), (2)], la réaction magnésienne effectuée en un seul stade (par addition simultanée, dans le tétrahydrofuranne ou dans un mélange d'éther et de tétrahydrofuranne, de la cétone et de l'éther α-chloré) donne de mauvais résultats : avec l'oxyde de mésityle, les rendements en monoéther de glycol sont faibles et le pourcentage en poids de produit résiduel très élevé (76 %); avec la méthyl-vinyl cétone, la réaction sur le carbonyle est incomplète et montre également la participation du groupe vinyle.

2° Les conditions opératoires optimales ne peuvent être généralisées aux diverses cétones éthyléniques aussi simplement que dans le cas des cétones saturées. Ainsi, celles mises au point avec l'isophorone ne s'appliquent pas à l'oxyde de mésityle ou à la méthyl-vinyl cétone, ni

pour la condensation magnésienne (moins bons résultats ici en réduisant sa proportion de THF), ni pour la réaction de désalcoylation (laquelle, à 20°, se produit sans élévation de température avec le monoéther de glycol de l'isophorone, avec élévation de température avec (I *b*) et au contraire ne s'amorce pas avec (II *b*).

1. *L'oxyde de mésityle* (1 *a*) présentait les constantes : $É_{18}$ 34,5-35°; $n_D^{23,5}$ 1,4425; d_{20}^{20} 0,860.

Spectre dans l'infrarouge : bande harmonique $2\nu_{C=O}$ à 3 370 cm^{-1}, conforme à la littérature [3a], épaulement $\nu_{=CH-}$ à 3 040 cm^{-1}, bandes intenses $\nu_{C=O\ conjugué}$ à 1685-1688 cm^{-1}, $\nu_{C=C\ conjugué}$ à 1615-1618 cm^{-1}, $\delta_{as.CH_3}$ à 1442-1445 cm^{-1}, $\delta_{s.CH_3}$ à 1375 et 1358 cm^{-1} (gem-diméthyle), $\gamma_{=CH-}$ à 818-820 cm^{-1} [peut-être également attribuable à la déformation de squelette du groupement $>C(CH_3)_2$, comme le seraient les deux bandes intenses à 1215 et 1160 cm^{-1}].

Par ailleurs, l'isomère (1'*a*) $CH_3(CH_2{=})C{-}CH_2{-}C(=O){-}CH_3$, mis en évidence en faible proportion par chromatographie en phase vapeur [5 % environ — en accord avec la littérature [4] —] est caractérisé ici de la façon suivante : épaulement $\nu_{=CH_2}$ à 3 070 cm^{-1}, épaulement $\nu_{C=O\ non\ conjugué}$ à 1720 cm^{-1}, bande faible $\nu_{C=C\ non\ conjugué}$ à 1658-1660 cm^{-1} et bande faible $\gamma_{=CH_2}$ à 895-898 cm^{-1}.

Ces différentes fréquences sont en accord avec celles qu'indique la littérature [3a, b, c] pour la méthyl-4 pentène-3 one-2 [composé 1 *a*] et [3c] pour la méthyl-4 pentène-4 one-2 [composé I' *a*].

La préparation du magnésien de l'oxyde d'éthyle et de chlorométhyle [[1c], [5]] est conduite à —10° dans le THF, ainsi que l'addition de la cétone à ce magnésien.

Le monoéther de glycol I *b* est obtenu avec un rendement de 66 %, il a une odeur rappelant celle du limonène. Ses constantes sont les suivantes : $É_{0,5}$ 43-44°,5; n_D^{23} 1,4411; d_{21}^{21} 0,867.

Analyse : $C_9H_{18}O_2$, calculé %, C 68,31; H 11,47; trouvé %, C 68,27; H 11,66.

Infrarouge : bandes $\nu_{OH\ libre}$ à 3 565 m^{-1} et $\nu_{OH\ lié}$ à 3 460 cm^{-1}, épaulement $\nu_{=CH-}$ à 3 040 cm^{-1}, bande intense $\nu_{C=C\ non\ conjugué}$ à 1665 cm^{-1}. La bande $\delta_{as.CH_3}$ et les bandes $\delta_{s.CH_3}$ restent à la même position (ces dernières sont cependant beaucoup moins séparées que dans le spectre du produit de départ, la bande à 1358 cm^{-1} figurant seulement sous forme d'épaulement), mais il apparaît une bande attribuable à la déformation du CH_2 en α de l'oxygène : $\delta_{>CH_2\ [-CH_2-O-]}$ à 1405-1410 cm^{-1}, et une bande intense $\nu_{as.C-O-C}$ à 1110 cm^{-1}.

Le produit étant exempt de toute trace de cétone, l'absence de carbonyle ne permet plus de comparer les intensités relatives de bandes $\nu_{C=C \text{ conjugué}}$ et $\nu_{C=C \text{ non conjugué}}$ et il n'est plus possible d'évaluer ainsi le taux d'isomère I′ *b*



dans la cétone de départ.

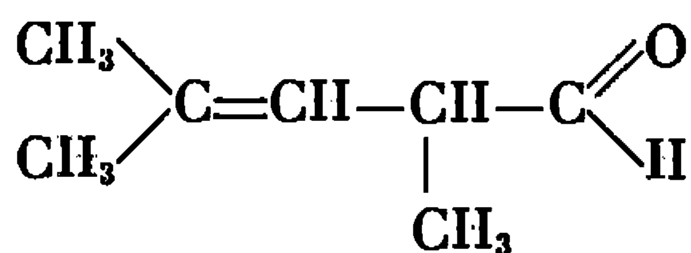
On peut cependant remarquer que l'épaulement $\nu_{=CH_2}$ à 3 070 cm^{-1} a presque totalement disparu, alors qu'on le retrouve encore dans les fractions de têtes de distillation contenant des traces de cétone au départ.

On constate en outre un début de désalcoylation, en particulier dans ces fractions de têtes : fine bande $\nu_{C-H \text{ aldéhydique}}$ à 2 710 cm^{-1}.

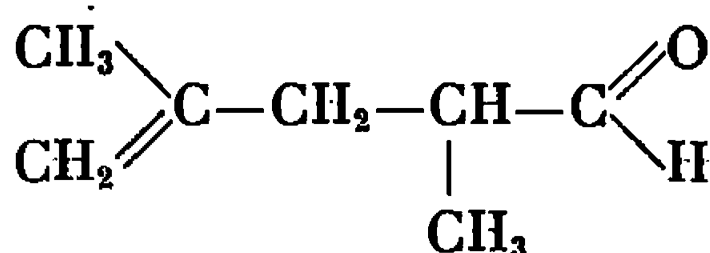
Dans les fractions de queues de distillation réapparaissent les bandes caractéristiques d'un carbonyle (d'abord seulement $\nu_{C=O \text{ non conjugué}}$, puis ensuite également $\nu_{C=O \text{ conjugué}}$, accompagné d'une bande $\nu_{C=C \text{ conjugué}}$).

A température ambiante, l'addition au monoéther de glycol I *b* de 1,5 de son poids d'acide formique à 98 % provoque une déshydratation qui conduit à l'éther énolique ([1 b, c]). Cette addition s'accompagne de l'apparition d'une coloration fugace rouge vif, qui devient ensuite orange, et d'une élévation de température de l'ordre de 15° pour 1/20e de mole de (I *b*). Après une agitation d'une dizaine de minutes à la température atteinte (35°), l'éther d'énol formé est hydrolysé par dilution à l'eau de la phase organique. On obtient avec un rendement de 52 % un liquide incolore d'odeur florale agréable — qualifiée en parfumerie : « odeur puissante avec note de verdure orientée jacinthe » — qui est l'aldéhyde I *c* ou diméthyl-2.4 pentène-3 al.

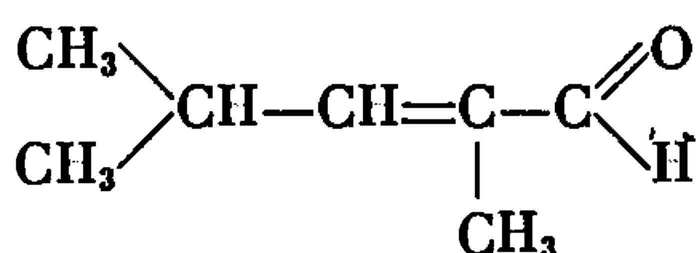
Mais la spectrographie dans l'infrarouge montre que, si ce composé est prédominant, le produit de la réaction contient également des quantités plus réduites de deux autres isomères aldéhydiques : le diméthyl-2.4 pentène-2 al (I″ *c*) (l'isomérisation partielle en aldéhyde conjugué ayant été favorisée par la désalcoylation en milieu acide) et le diméthyl-2.4 pentène-4 al (I′ *c*) ou méthylène-4 méthyl-2 pentanal.



I*c*



I′*c*



I″*c*

Blanchard et Büchi ([6]) ont également obtenu, par pyrolyse de l'ester glycidique formé à partir de l'oxyde de mésityle, un mélange de ces trois isomères aldéhydiques, mais avec une proportion très supérieure de la forme conjuguée I″*c*.

Antérieurement, Heilbron ([7]) indiquait déjà, par pyrolyse d'un acide glycidique, la formation d'un mélange des isomères I *c* et I″ *c*.

Le produit que nous obtenons présente les constantes : $É_{19}$ 48-51°; $n_D^{24,5}$ 1,4470.

Analyse : $C_7H_{12}O$, calculé %, C 74,95; H 10,78; trouvé %, C 75,22; H 10,94.

Infrarouge : l'épaulement $\nu_{=CH_2}$ à 3 070 cm^{-1}, existant dans le spectre de la cétone de départ et qui avait presque totalement disparu dans celui de l'éther de glycol, est devenu une bande fine et nette à 3 075 cm^{-1} qui devrait caractériser l'isomère I′ *c*; épaulement $\nu_{=CH-}$ à 3 030 cm^{-1}, pouvant caractériser (I *c*) et (I″ *c*), bande intense $\nu_{C-H\ \text{aldéhydique}}$ à 2700 cm^{-1}, bande intense $\nu_{C=O\ \text{non conjugué}}$ à 1725 cm^{-1} [(I *c*) et (I′ *c*)], mais présence d'une bande moins intense $\nu_{C=O\ \text{conjugué}}$ à 1685 cm^{-1} (I″ *c*), bande faible $\nu_{C=C\ \text{non conjugué}}$ à 1660 cm^{-1} [(I *c*) et (I′ *c*)] et, contrairement au rapport des intensités relatives des deux bandes $\nu_{C=O}$, bande relativement plus forte $\nu_{C=O\ \text{conjugué}}$ à 1625 cm^{-1} (I″ *c*). Ainsi que dans le spectre de l'éther de glycol, les deux bandes à 890 et 825 cm^{-1} semblent trop intenses pour être attribuées uniquement aux déformations respectives $\gamma_{=CH_2}$ et $\gamma_{=CH-}$.

Ces diverses fréquences sont également celles que mentionne la littérature (6).

Ultraviolet : λ_{max} 2 270 Å (éthanol), $\varepsilon = 5\,200$.

Comme le monoéther de glycol, l'aldéhyde reste liquide à basse température; conservé à —35° sous azote pendant un mois, son spectre dans l'infrarouge montre néanmoins l'apparition d'une bande ν_{OH} et la diminution des bandes ν_{C-H} et $\nu_{C=O}$ aldéhydiques (celui de l'éther de glycol reste sans altération apparente) et l'on observe une forte élévation de l'indice de réfraction (lequel est inchangé pour l'éther de glycol).

Dinitro-2.4 phénylhydrazone : jaune clair, puis orange; après deux recristallisations dans l'éthanol, des cristaux orange-rouges A ont été séparés, F 143-144°, les cristaux plus solubles B qu'on obtient ensuite sont oranges, F 80,5-81°.

Analyse : $C_{13}H_{16}O_4N_4$, calculé %, C 53,42; H 5,52; N 19,17; trouvé %, (A) C 53,41; H 5,12; N 19,07; (B) C 54,01; H 5,38; N 18,98.

Ces cristaux différents ont donné le même spectre dans l'infrarouge (en pastilles de KBr), correspondant au seul composé conjugué.

Ultraviolet : (A) λ_{max} 3 620 Å (chloroforme), $\varepsilon = 18\,000$; (B) λ_{max} 3 720 Å (chloroforme), $\varepsilon = 20\,700$.

A —16°, la réaction de désalcoylation ne se produit pas, et l'on retrouve l'éther de glycol inattaqué; des chauffages sous azote de 8 et 30 mn avec l'acide formique fournissent, avec des rendements inférieurs, des mélanges d'aldéhydes éthyléniques — beaucoup moins odorants — dans lesquels la proportion d'isomère conjugué va croissant.

2. *La méthyl-vinyl cétone* de départ (H *a*), distillée sous pression partielle, avait les constantes suivantes : $É_{140}$ 37-43°; n_D^{22} 1,4082; d_{20}^{20} 0,865.

Infrarouge : bande harmonique $2\nu_{C=O}$ à 3 350 cm^{-1} ([3a]), bande $\nu_{=CH_2}$ à 3 090 cm^{-1} et épaulement $\nu_{=CH-}$ à 3 040-3 010 cm^{-1}, bandes intenses $\nu_{C=O\ conjugu\acute{e}}$ à 1675-1680 cm^{-1} et $\nu_{C=C\ conjugu\acute{e}}$ à 1612 cm^{-1}, large bande $\delta_{as.CH_3}$ et $\delta_{cis.=CH_2}$ vers 1425 à 1400 cm^{-1}, bande $\delta_{s.CH_3}$ à 1360 cm^{-1}, bandes intenses à 1245 et 1180 cm^{-1}, d'autre part bandes à 990 et 960 cm^{-1} attribuables aux déformations respectives $\gamma_{=CH-}$ et $\gamma_{=CH_2}$ du groupement $CH_2=CH$— conjugué ([8]).

Ces fréquences sont conformes, dans l'ensemble, à celles de la littérature [([3a]), ([8]), ([9])].

La préparation du monoéther de glycol est effectuée dans les mêmes conditions que précédemment avec l'oxyde de mésityle, mais le composé II *b* n'est obtenu pur qu'avec un rendement de 16 %.

Ses constantes sont les suivantes : $\acute{E}_{14}$ 46-48°; $n_D^{21,5}$ 1,4323; $d_{21,5}^{21,5}$ 0,898.

L'odeur irritante et les propriétés lacrymogènes de la cétone de départ ont totalement disparu.

Analyse : $C_7H_{14}O_2$, calculé %, C 64,58; H 10,84; trouvé %, C 64,31; H 10,97.

Infrarouge : épaulement $\nu_{OH\ libre}$ à 3 565 cm^{-1}, bande intense $\nu_{OH\ li\acute{e}}$ à 3 450 cm^{-1}, bande $\nu_{=CH_2}$ à 3 090 cm^{-1}, et épaulement $\nu_{=CH-}$ à 3010 cm^{-1}, bande $\nu_{C=C\ non\ conjugu\acute{e}}$ à 1640 cm^{-1}, doublet peu résolu à 1445-1455 cm^{-1}, probablement dû à $\delta_{as.CH_3}$, fine bande à 1408 cm^{-1}, attribuable aux vibrations $\delta_{=CH_2}$ et $\delta_{>CH_2\ [-CH_2-O-]}$, bande intense ν_{C-O-C} à 1110 cm^{-1} bandes $\gamma_{=CH_2}$ et $\gamma_{=CH-}$ du groupement vinyle non conjugué, respectivement à 995 et 920 cm^{-1}.

La déshydratation de ce composé II *b* avec l'acide formique ne se produit pas à température ambiante, mais il y a réaction par chauffage sous azote au reflux de HCOOH. Après 8 mn, le produit commence à se décomposer. Une durée de chauffage de 5 mn et une autre de 8 mn ont donné des résultats voisins. Le produit aldéhydique, obtenu avec un faible rendement (26 %), est un liquide incolore, d'odeur d'amandes amères, dont les constantes sont : $\acute{E}_{22}$ 49-51°; n_D^{21} 1,4406; d_{21}^{21} 0,965.

Mais l'analyse indique que l'on n'obtient pas le composé II *c* recherché pur, ni un mélange formé d'aldéhydes isomères.

Le spectre dans l'infrarouge montre à son tour que s'il y a bien eu départ de l'hydroxyle et apparition d'une fonction aldéhyde sur la molécule (bande $\nu_{C-H\ non\ ald\acute{e}hydique}$ à 2 700 cm^{-1}, et bande $\nu_{C=O\ non\ conjugu\acute{e}}$ à 1725 cm^{-1}), il n'y a eu qu'élimination partielle du groupement éthoxy-; d'autre part, la présence d'une bande $\nu_{C=O\ conjugu\acute{e}}$ à 1682-1885 cm^{-1} est compatible avec l'existence d'un isomère aldéhydique conjugué II′ *c*, l'α-méthyl crotonal, $CH_3-CH=C(CH_3)CHO$, dans le mélange, d'autant plus que la bande $\nu_{=CH_2}$ à 3 090 cm^{-1} a subi une forte diminution d'intensité, et que la bande $\gamma_{=CH-}$ à 990 cm^{-1} a presque complètement disparu, ce qui pourrait indiquer une diminution importante du groupement vinyle.

En outre, lorsque la durée du chauffage pendant la désalcoylation atteint 8 mn, la réaction s'effectue avec une attaque partielle de la double liaison : le produit aldéhydique obtenu n'est plus que faiblement éthylénique (la bande $\nu_{C=C \text{ non conjugué}}$ à 1648 cm^{-1}, et la faible bande $\nu_{C=C \text{ conjugué}}$ à 1605 cm^{-1} sont réduites à l'état d'épaulements); le même phénomène est constaté seulement dans les fractions de queues de distillation de l'expérience à plus courte durée de chauffage.

Les mesures de spectrographie dans l'infrarouge ont été effectuées sur un appareil « Perkin-Elmer 225 » au laboratoire de Chimie macromoléculaire avec la collaboration de M. J.-P. Vairon.

(*) Séance du 16 janvier 1967.

(1) *a.* H. Normant et M. de Botton, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1996;
b. M. de Botton, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2212;
c. M. de Botton, *Ibid.*, 1966, p. 2466.

(2) M. de Botton, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 848.

(3) *a.* C. J. Timmons, B. P. Straughan, W. F. Forbes et R. Shilton, *Proc. Intern. Meeting of Mol. Spectroscopy* (4e Congrès, Bologne), 2, 1959, p. 934;
b. R. B. Barnes, U. Liddel et V. Z. Williams, *Ind. eng. Chem.* (*Anal. Ed.*), 15, 1943, p. 694; H. W. Thompson et P. Torkington, *J. Chem. Soc.*, 1945, p. 641; H. F. Gray Jr, R. S. Rasmussen et D. D. Tunnicliff, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 1630;
c. R. Heilmann, G. de Gaudemaris et P. Arnaud, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1995.

(4) J. Dœuvre, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 39 [4], 1926, p. 1594; G. Dupont et M.-L. Menut, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 6 [5], 1939, p. 1215; J. Kenyon et D. P. Young, *J. Chem. Soc.*, 1940, p. 1547; F. H. Stross, J. M. Monger et H. de V. Finch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 1627.

(5) F. Runge, E. Taeger et coll., *J. prakt. Chem.*, 19 [4], 1963, p. 37; E. Taeger et coll., *Ibid.*, 28 [4], 1965, p. 1 et p. 13; H. Normant et B. Castro, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2115; B. Castro, *Ibid.*, 261, 1965, p. 1876; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967 (à paraître).

(6) E. P. Blanchard Jr et G. Büchi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 955.

(7) I. M. Heilbron, A. W. Johnson, E. R. H. Jones et A. Spinks, *J. Chem. Soc.*, 1942, p. 727.

(8) W. H. T. Davison et G. R. Bates, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 2607.

(9) C. Cherrier, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 998; R. Mecke et K. Noack, *Chem. Ber.*, 93, 1960, p. 210; A. W. Baker et G. H. Harris, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 1923.

(*Laboratoire de Synthèse organique,*
Faculté des Sciences, 1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation de l'acide pyruvique avec la N-méthyl pipéridone-4.* Note (*) de MM. **Mahadeva Prasad** et **Camille-Georges Wermuth**, transmise par M. Charles Dufraisse.

En milieu alcalin la N-méthyl pipéridone-4 se condense avec l'acide pyruvique pour former l'acide α [(N-méthyl pipéridone-4)-3] lactique. L'estérification de ce dernier est accompagnée d'une déshydratation et conduit à un N-méthyl pipérido buténolide qui, par traitement avec de l'hydrate d'hydrazine ou avec de l'hydroxylamine, donne naissance aux N-méthyl pipérido pyridazone ou oxazinone correspondantes.

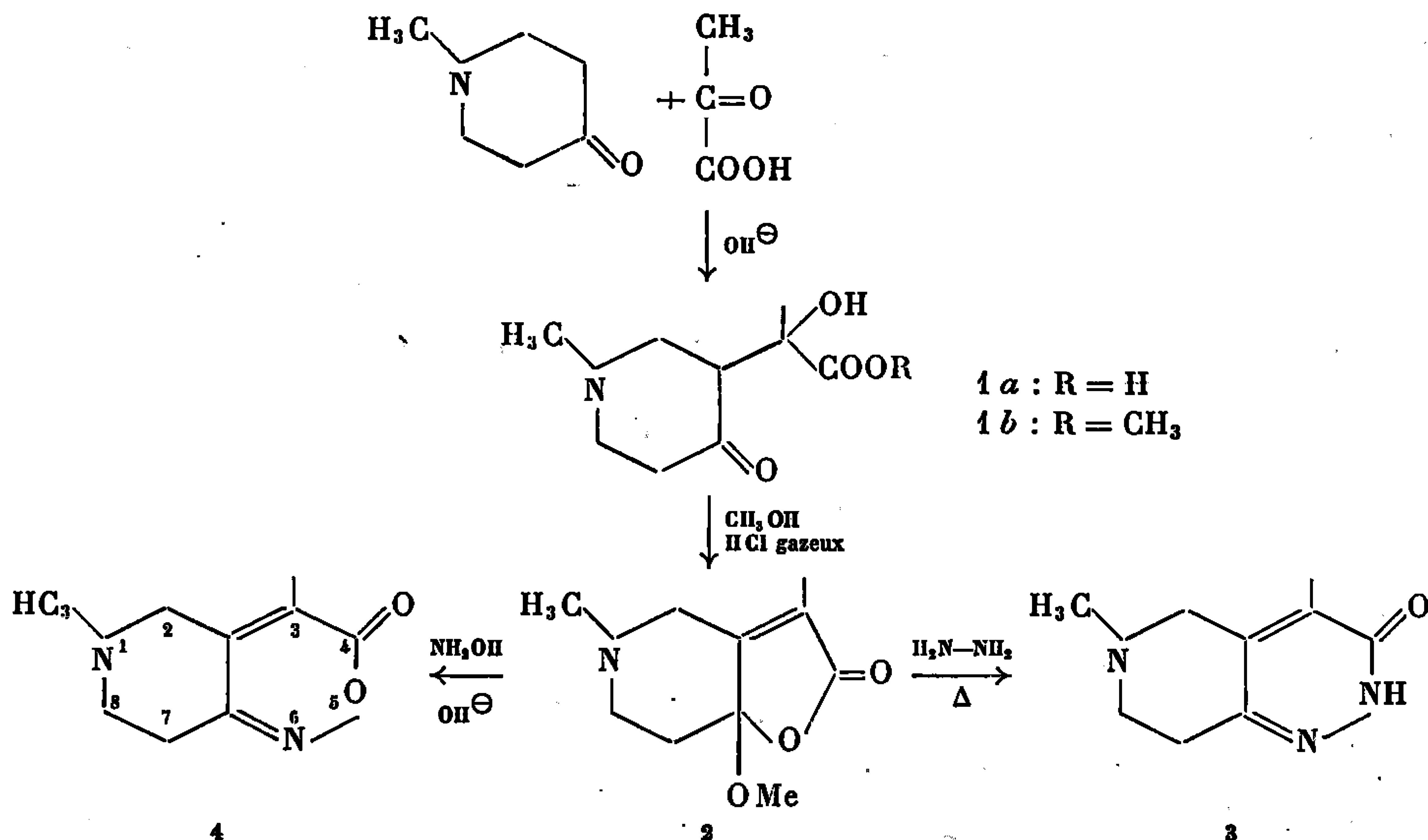
L'extension de nos travaux antérieurs [(1), (2), (3)] au cas d'une cyclanone azotée dans le cycle, la N-méthyl pipéridone-4 a été envisagée. Nous avons établi qu'une réaction d'aldolisation entre l'acide pyruvique et la N-méthyl pipéridone-4 avait effectivement lieu en milieu alcalin et qu'elle conduisait à la formation d'acide α[(N-méthyl pipéridone-4)-3] lactique 1 *a* qui a pu être isolé sous la forme de son chlorhydrate. Le mode opératoire utilisé peut être schématisé comme suit :

Condensation d'une quantité équimoléculaire des deux réactifs dissous dans de l'eau, par repos de 5 jours à la température ambiante, après neutralisation et légère alcalinisation (pH 11, par de la potasse à 20 %). Extraction à l'éther de la N-méthyl pipéridone-4 qui n'a pas réagi. Neutralisation au moyen d'acide chlorhydrique (10 %), évaporation à sec, acidification à pH 2 suivie d'une nouvelle évaporation à sec dans des conditions très douces. Extraction du chlorhydrate de 1 *a* par épuisement à l'alcool isopropylique bouillant. Le chlorhydrate cristallise par refroidissement, en une poudre blanc jaunâtre très hydroscopique. ($C_9H_{16}O_4NCl$, calculé %, C 45,5; H 6,8; trouvé %, C 45,8; H 7,2.)

L'acide 1 *a* a été estérifié par ébullition avec du méthanol en présence d'acide chlorhydrique gazeux. Dans ces conditions, nous avons obtenu, non pas, l'ester-cétol 1 *b*, mais le pseudo-ester déshydraté 2. Cette estérification est avantageusement conduite sur le résidu sec obtenu après évaporation du milieu réactionnel neutralisé. Le pseudo-ester 2 formé avec un rendement de 15 % est une huile distillable sous pression réduite et se solidifiant au réfrigérateur (F 20°, $É_{0,5}$ 121-123°, n_D^{21} 1,4931; chlorhy drate $C_{10}H_{16}O_3NCl$, calculé %, C 51,4; H 6,8; N 6,0; trouvé %, C 50,8; H 6,8; N 6,1).

Le spectre infrarouge (bande du carbonyle large à 1760 cm^{-1} avec un épaulement à 1725 cm^{-1}, bande de double liaison à 1650 cm^{-1}) et le spectre de R.M.N. (singulet pour O—CH_3 à $3,18.10^{-6}$, singulet pour N—CH_3 à $2,41.10^{-6}$, doublet centré à $1,9.10^{-6}$, J = 1,5 c/s), pour le méthyle sur

double liaison rendant compte d'un couplage homoallylique avec l'un des hydrogènes méthyléniques ([4]) confirment la structure du composé 2.



Le pseudo-ester 2 a été traité par de l'hydrazine dans du *n*-butanol, puis distillé lentement. Nous avons obtenu, avec un rendement de 40 %, la 5 H-pipérido-[3.4-*e*] diméthyl-1.3 pyridazone-4 (3) qui cristallise dans le ballon. F 204-205°.

[$C_9H_{13}ON_3$, calculé %, C 60,3; H 7,2; N 23,5; trouvé %, C 60,7; H 7,3; N 23,4; chlorhydrate, F 296° (décomp.), $C_9H_{14}ON_3Cl$, calculé %, C 50,1; H 6,5; N 19,5; trouvé %, C 50,0; H 6,4; N 19,3; spectre infrarouge : ν(CO—NH) à 1650 cm^{-1}, ν(C=C) à 1610 cm^{-1} et ν(C=N) à 1550 cm^{-1}; spectre de R.M.N. : courbe d'intégration en accord avec 13 H, CH_3 de CH_3—C=C à 2,1.10^{-6}, H_3C—N à 2,45.10^{-6}].

L'hydroxylamine réagit avec le pseudo-ester 2 en milieu alcalin pour donner la pipérido-[3.4-*c*] diméthyl-1.3 oxo-4 oxazine-5.6 (4) qui est l'isostère oxygéné de la pyridazone (3). Cette oxazine 4 est très soluble dans l'eau et très difficile à extraire. F 110-112°.

[$C_9H_{12}O_2N$, calculé %, C 59,9; H 6,7; trouvé %, C 60,0; H 6,7; spectre de R.M.N. : courbe d'intégration en accord avec 12 H; CH_3 de H_3C—C=C à 2,1.10^{-6}, J = 1,5 c/s, H_3C—N à 2,45.10^{-6}].

(*) Séance du 16 janvier 1967.

([1]) M. PRASAD, *Thèse Doctorat d'Université*, Strasbourg, 1966.
([2]) M. PRASAD, C. G. WERMUTH et J. SCHREIBER, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
([3]) M. PRASAD et C. G. WERMUTH, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
([4]) S. STERNHELL, *Rev. Pure Appl. Chem.*, 14, 1964, p. 15.

(*Laboratoire de Chimie organique,*
Faculté de Pharmacie,
2, *rue Saint-Georges, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cyclisation de diazoeétones β-aromatiques.* Note (*)
de MM. SYLVESTRE JULIA, ANTOINE COSTANTINO et GÉRARD LINSTRUMELLE, présentée par M. Georges Champetier.

On a étudié la décomposition des diazoeétones du titre 4 en présence de divers catalyseurs. Il se forme des méthyleétones 5, la β-tétralone (6, $R=CH_3$) et des dihydroazulénones 8. La structure de ces cétones a été prouvée par comparaison avec des échantillons préparés par d'autres voies.

Les résultats satisfaisants obtenus en cyclisant des diazoeétones γ-oléfiniques [1] nous a conduit à étudier la cyclisation encore inconnue de diazoeétones β-aromatiques. Une telle réaction pourrait conduire par agrandissement du noyau aromatique, à un squelette carboné fréquemment rencontré dans de nombreux sesquiterpènes naturels. Il semble que jusqu'à présent, seule l'action du diazométhane et des diazoesters sur les aromatiques ait été beaucoup étudiée, alors que l'action des diazoeétones reste encore assez mal connue [2].

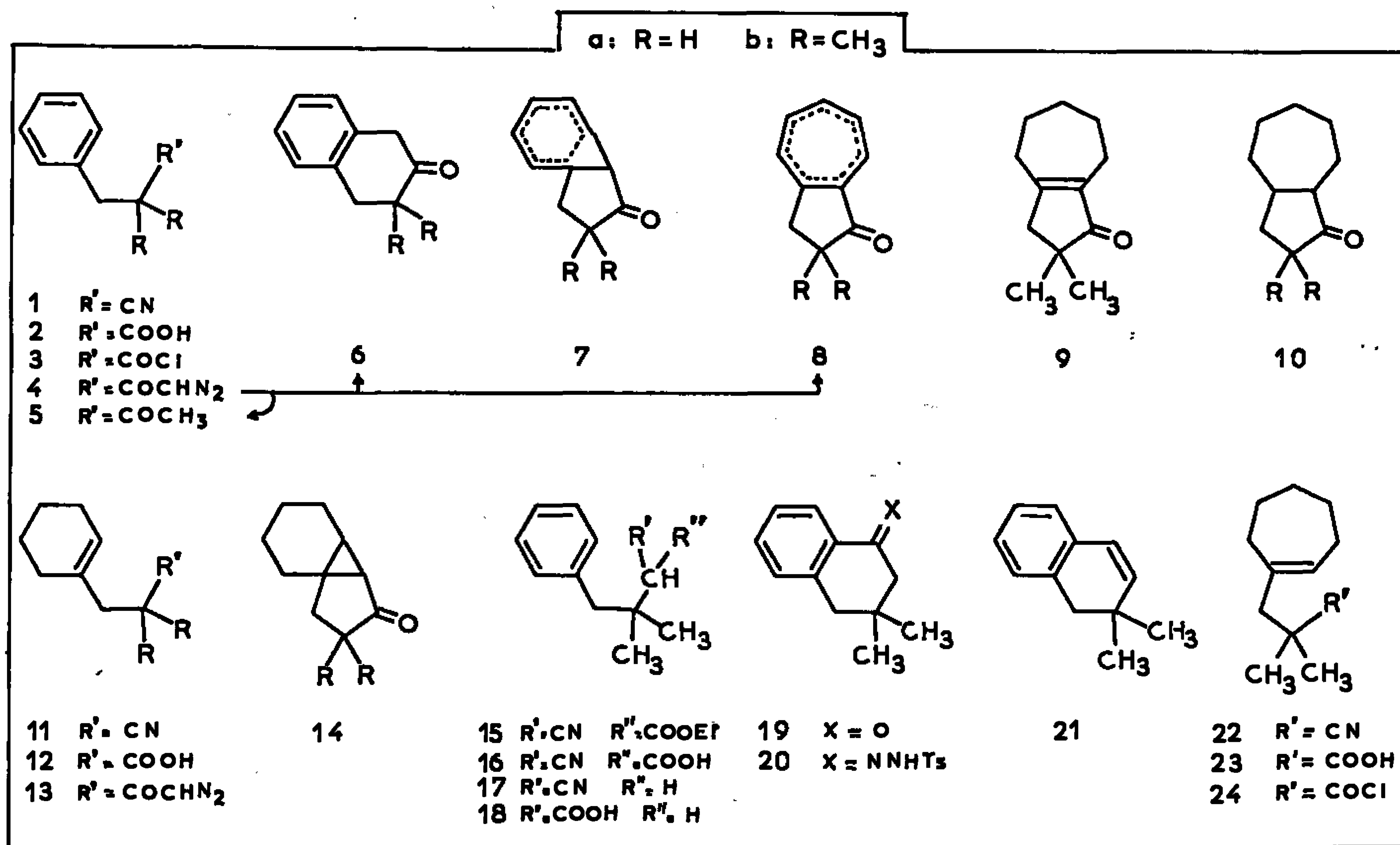
La *diazo*-1 *phényl*-4 *butanone*-2 4 *a* est traitée par de la poudre de cuivre dans la décaline à haute dilution afin d'éviter une dimérisation [3]. On obtient alors 30 % d'une fraction constituée essentiellement de 4 parties de *phényl*-4 *butanone*-2 5 *a* et de 6 parties d'un produit $C_{10}H_{10}O$ [4], F 47-48°, 1701 cm^{-1}; λ_{max}^{EtOH} 228 mμ (11 500) et 292 mμ (4 500); R.M.N. (CCl_4) : massifs complexes entre δ 2,28 et 3.10^{-6} (6 H), entre 5,20 et 5,90 (2 H), entre 6,25 et $6,65.10^{-6}$ (2 H); *semicarbazone*, $C_{11}H_{13}ON_3$, F 242°, λ_{max}^{EtOH} = 248 mμ (1400) et 308 mμ (15 500). Ces caractéristiques correspondent à celles d'une *cétone cycloheptatriénique* dont la formule 8 indique que la place des trois doubles liaisons n'est pas encore précisée. Il semble que le produit initial 7 d'insertion du carbène ait non seulement subi une tautomérie de valence mais aussi un transfert 1-5 d'hydrogène. Le squelette a été prouvé par hydrogénation catalytique qui conduit à la bicyclo-(5.3.0) décanone identique, ainsi que sa 2.4-DNP à des échantillons authentiques [5].

Nous avions déjà noté l'influence favorable exercée par des substituants en α du carbonyle sur les rendements des cyclisations de diazoeétones γ-éthyléniques [1]. Cela nous a amenés à étudier la cyclisation de la *diazocétone diméthylée* 4 *b*. Celle-ci traitée par divers catalyseurs dans le cyclohexane bouillant donne essentiellement la *dihydroazulénone* 8 *b*, accompagnée de *β-tétralone* 6 *b* et de *méthylcétone* 5 *b*. Leur proportion varie avec le catalyseur utilisé. La poudre de cuivre, l'oxyde de cuivre et le bromure cuivreux donnent de bons rendements (50 à 65 %) et une proportion élevée en dihydroazulénone.

Ces trois constituants sont séparés par distillation fine.

La *méthylcétone* 5 *b*, $C_{12}H_{16}O$, $É_{1,5}$ 95°, n_D^{25} 1,5099, 1701 cm^{-1}; semicarbazone : $C_{13}H_{19}ON_3$, F 186°; 2.4-DNP : $C_{18}H_{20}O_4N_4$, F 129°; est identique à un échantillon authentique préparé à partir du nitrile 1 *b* ([10]).

La *β-tétralone* 6 *b* est identifiée par ses spectres infrarouge et de R. M. N., son oxime $C_{12}H_{15}ON$, F 109°, et comparée avec un échantillon préparé de la manière suivante. L'addition de chlorure de benzyle-magnésium sur l'isopropylidène-cyanacétate d'éthyle en présence de chlorure cuivreux donne 65 % de cyanoester 15, $C_{15}H_{19}O_2N$, $É_{0,02}$ 128°, n_D^{25} 1,5050. Celui-ci



est saponifié à froid en cyanoacide 16, $C_{13}H_{14}O_2N$, F 109°. Après décarboxylation, le nitrile 17, $C_{12}H_{15}N$, $É_{10}$ 138°, n_D^{20} 1,5091, est transformé en acide 18 ([6]). Cet acide est ensuite cyclisé en α-tétralone 19, $C_{12}H_{14}O$, $É_1$ 102°, n_D^{24} 1,5388 λ_{max}^{EtOH} 251 mμ (ε 11000) et 295 mμ (ε 1700). La tosylhydrazone correspondante 20, $C_{19}H_{22}O_2N_2S$, F 185°, λ_{max}^{EtOH} 277 mμ (ε 12 000), traitée selon Bamford-Stevens, donne la dialine 21, $C_{12}H_{14}$, $É_{0,8}$ 59°, n_D^{24} 1,5427. Celle-ci est transformée par l'acide peracétique puis le sulfate acide de potassium ([7]) en β-tétralone 6 *b*, identique en tous points à celle obtenue plus haut.

La *dihydroazulénone* 8 *b* a pour constantes : $C_{12}H_{14}O$, F 32°; 1701 et 1623 cm^{-1}; λ_{max}^{EtOH} 236 mμ (ε 13 500) et 269 mμ (ε 3 500); un singulet (6 H) à 1,08.10^{-6}, un pic centré (2 H) à 2,55, un doublet (2 H) (J 6,3 Hz) centré à 2,79, massifs complexes entre 5,17 et 5,60.10^{-6} (1 H) entre 5,95 et 6,40 (1 H), entre 6,47 et 6,80.10^{-6} (2 H). La position des doubles liaisons n'est pas encore entièrement élucidée. Cette cétone

ne possède pas le système triénique normalement attendu par ouverture du composé norcaradiénique intermédiaire 7. L'isomère prépondérant que nous avons obtenu résulte très probablement d'une ou plusieurs transpositions 1-5 d'hydrogène ([8]). Par hydrogénation catalytique, on obtient la cétone 9, $C_{12}H_{18}O$, $É_{0,6}$ 87°; 1692 et 1639 cm^{-1}; λ_{max}^{EtOH} 242 mμ, ε 12 500, accompagnée par 10 % d'un produit de structure probable 10 *b*.

La préparation par une autre voie de cette cétone 9 assure sa structure : L'action du bromométhyl-1 cycloheptène-1 ([9]) sur l'isobutyronitrile en présence de diéthylamidure de bromomagnésium dans l'éther ([10]) donne le nitrile 22. L'acide 23, $C_{12}H_{20}O_2$, $É_{0,03}$ 125°, n_D^{22} 1,4822; 1698 cm^{-1}; amide, $C_{12}H_{21}ON$ F 109°; est transformé en chlorure d'acide 24, $É_{0,5}$ 109°, $n_D^{22,5}$ 1,4865 et celui-ci traité par le chlorure d'aluminium, donne 63 % de cétone 9.

Lors de l'hydrogénation des dihydroazulénones 8, il n'y a pas formation de cétones tricycliques 14 *a* et *b*.

L'acide 12 *a* ([11]) est transformé en chlorure d'acide puis en diazoeétone 13 *a*. Celle-ci est cyclisée par la poudre de cuivre dans le cyclohexane (76 %) en cétone 14 *a* ([12]), $C_{10}H_{14}O$, $É_{0,01}$ 74°, n_D^{27} 1,5013; 1712 cm^{-1}.

Le nitrile 11 *b*, $C_{11}H_{17}N$, $É_{20}$ 122°, n_D^{21} 1,4703, a été obtenu par action du bromométhyl-1 cyclohexène sur l'isobutyronitrile en présence de diéthylamidure de bromomagnésium. Après saponification en acide 12 *b*, $C_{11}H_{18}O_2$, $É_{0,6}$ 115°, n_D^{22} 1,4761, 1689 cm^{-1}, puis transformations en chlorure d'acide et en diazoeétone, on cyclise par la poudre de cuivre dans le cyclohexane (84 %) en cétone 14 *b*, $C_{12}H_{18}O$, $É_{0,6}$ 93°, n_D^{22} 1,4898; 1715 cm^{-1}; 2.4-DNP, $C_{18}H_{22}O_4N_4$, F 155°.

(*) Séance du 19 décembre 1966.

(1) S. JULIA, M. JULIA et G. LINSTRUMELLE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2693; 1966, p. 3490.

(2) W. TREIBS et M. QUARG, *Ann. Chem.*, 598, 1956, p. 38; J. NOVAK, J. RATUSKY, V. SNEBERK et F. SORM, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 22, 1957, p. 1836.

(3) I. ERNEST et J. STANEK, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 24, 1959, p. 530.

(4) Les produits caractérisés par leur formule moléculaire ont donné des analyses correctes.

(5) E. KOWATS, A. FÜRST et Hs. H. GÜNTHARD, *Helv. Chim. Acta*, 37, 1954, p. 534.

(6) J. FARKAS et J. J. K. NOVAK, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 25, 1960, p. 1815.

(7) W. NAGATA et T. TERASAWA, *Chem. Pharm. Bull.*, 9, 1961, p. 267.

(8) A. P. TER BORG, H. KLOOSTERZIEL et N. VAN MEURS, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1963, p. 717.

(9) E. BUCHTA et J. KRANZ, *Ann. Chem.*, 601, 1956, p. 170.

(10) K. ZIEGLER et H. OHLINGER, *Ann. Chem.*, 495, 1932, p. 84.

(11) W. S. JOHNSON et R. H. HUNT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 935.

(12) Une cétone de structure voisine a récemment été obtenue par une cyclisation du même type : M. M. FAWZI et C. D. GUTSCHE, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 1391.

(*École Nationale Supérieure de Chimie,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'hydroxylation des 2 H-benzopyrannes.* Note (*) de MM. FERNAND BARANTON, GUY FONTAINE et PIERRE MAITTE, présentée par M. Georges Champetier.

L'hydroxylation du 2 H-benzopyranne (Δ_3-chromène) et du phényl-4 Δ_3-chromène conduit, selon les méthodes utilisées, aux α-glycols correspondants *cis* ou *trans*. Les glycols issus du simple chromène donnent, en milieu acide, un dioxanne unique; les glycols phénylés fournissent la phényl-4 chromanone-3.

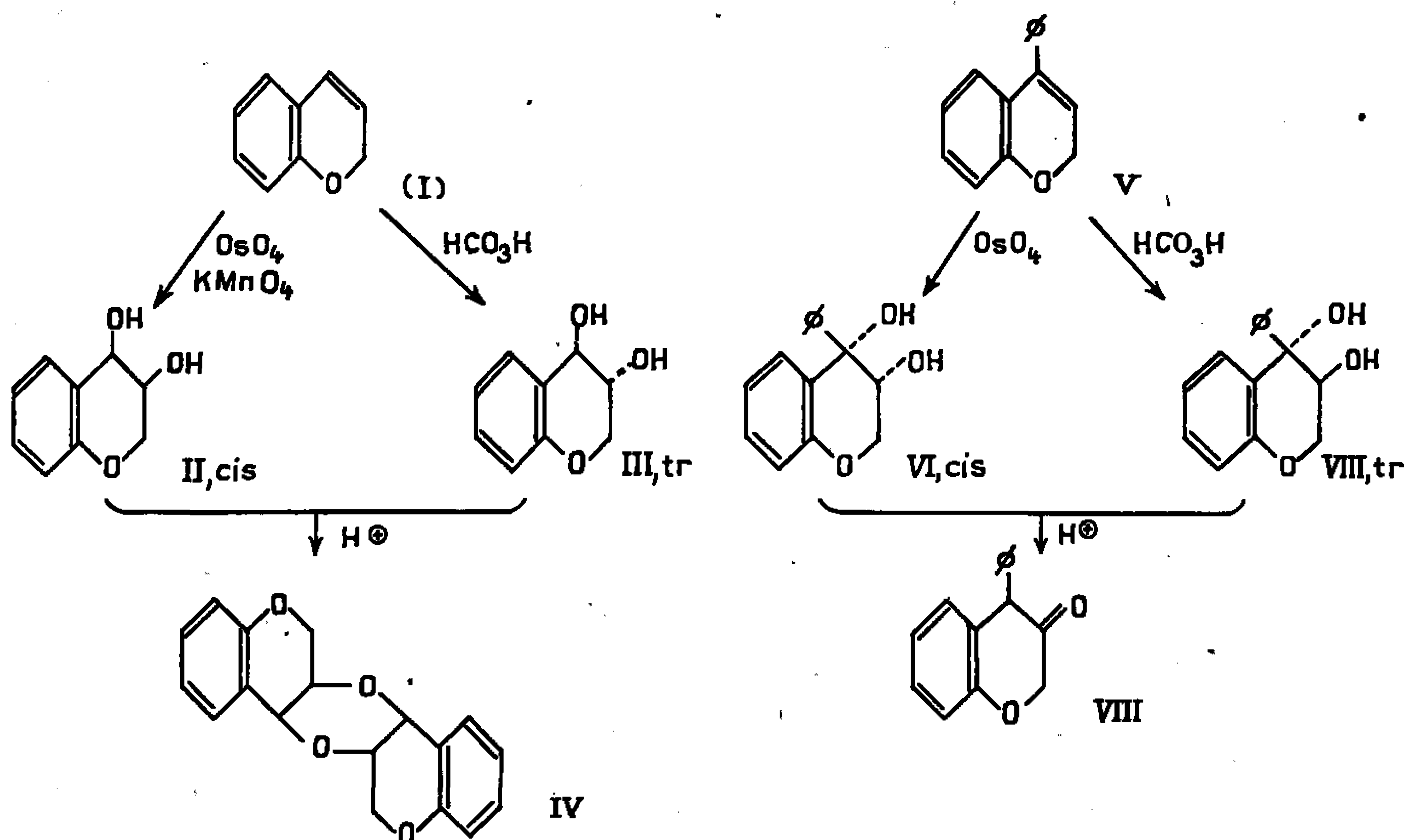
Au cours d'une étude des hétérocycles oxygénés accolés au noyau benzénique, nous avons préparé des chromanne-diols-3.4 et homochromarme-diols-4.5; il ne sera ici question que de chromanne-diols. Ces composés possèdent l'enchaînement du phénylglycol (styrèneglycol) et ils auraient dû conduire, par transposition en milieu acide, et dans la mesure où leur géométrie le permettait, à une chromanone-3. De telles chromanones-3 sont d'accès difficile, et encore peu connues.

L'hydroxylation des 2 H-benzo (*b*) pyranne (I) et phényl-4 2 H-benzo (*b*) pyranne (V) conduit, par l'acide osmique ou le permanganate dilué à froid, aux glycols *cis* (II) et (VI), tandis que l'acide performique fournit les glycols *trans* (III) et (VII).

Mais, en milieu acide, le comportement des glycols (II) et (III) est très différent de celui des glycols (VI) et (VII). En effet, ces derniers sont transformés, avec un rendement de 80 %, en phényl-4 chromanone-3 (VIII), produit normalement attendu d'une transposition pinacolique avec migration de l'hydrogène en 3. En série chromannique simple, le glycol *cis* (II), en milieu H_3PO_4 à 10 %, se transforme quantativement en isomère *trans* (III), sans qu'on puisse isoler de produit cétonique. En milieu acide sulfurique concentré à 0°, selon Giral ([5]), les deux glycols donnent, avec une abondante résinification, un composé (IV), Rdt 10 %. Ce même composé (IV) est obtenu avec un rendement de 90 % en traitant l'un ou l'autre des glycols (II) et (III) par l'acide paratoluène-sulfonique, avec élimination de l'eau par entraînement azéotropique. Ce composé (IV) n'a pas de caractère cétonique, et nous lui attribuons la formule d'un dioxanne. Il a été impossible de prouver cette structure par R. M. N. en raison de l'insolubilité du produit, mais elle est en accord avec le spectre de masse et la cryométrie en solvant anhydre (M = 296); dans le camphre humide, on trouve la masse moléculaire du glycol.

La transformation de (II) en (III), plus stable, semble logique en milieu acide aqueux : le premier stade de l'action d'un acide sur (II) ou (III) doit être la formation d'un carbocation en 4, benzylique, qui fournit le glycol *trans* lorsqu'on passe en milieu neutre. Par ailleurs, une migration de la chaîne, qui se trouve en *trans* par rapport à l'oxhydrile en 4, amènerait vraisemblablement dans la transposition pinacolique, une tension du

cycle. En milieu acide paratoluène-sulfonique, la réaction privilégiée est alors l'attaque, par le carbocation issu de (II) ou (III), d'une autre molécule de glycol, conduisant au dioxanne (IV).



Par contre, si le carbone 4 porte un substituant phényle, l'approche d'une autre molécule par le carbocation n'est plus possible, en raison de l'encombrement du substituant. Bien que cet ion doive se transformer très facilement, la seule évolution possible est alors — outre redonner le produit de départ — la formation de phényl-4 chromanone-3.

D'autres exemples de transpositions de chromanne-diols sont à l'étude; la généralisation aux homochromanne-diols-4.5 sera publiée par ailleurs.

Description des produits obtenus :

— *Chromanne-diol*-3.4 *cis* (II) : Préparé à partir de (I) selon la technique de Heuberger et Owen ([2]), à — 20°C. Rdt 65 %. La stéréochimie du glycol est confirmée par identification avec le glycol *cis* obtenu par la méthode au tétroxyde d'osmium ([3]). F 136°. Spectre infrarouge : 1072 et 1108 cm^{-1} (ν_{C-OH}); 1042 cm^{-1} (ν_{O-CH_2}).

Analyse : $C_9H_{10}O_3$, calculé %, C 65,06; H 6,02; trouvé %, C 64,69; H 6,32.

— *Chromanne-diol*-3.4 *trans* (III) : Par action sur (I) de HCO_3H à 0° ([4]) ou à 45° ([2]). Rdt 65 %. F 102°. Spectre infrarouge 1075 et 1125 cm^{-1}; 1042 cm^{-1}.

— *Isomérisation du glycol* cis *en glycol* trans : Le composé *cis* est traité 6 h au reflux d'une solution aqueuse à 10 % de H_3PO_4. La transformation est totale.

— *Di-(chromanno-3'.4') dioxanne* 1.4 (IV) : Par chauffage à reflux d'une solution benzénique de (II) ou (III), en présence de 2 % d'acide paratoluène-sulfonique et élimination de l'eau formée. Rdt 90 %. F 238°.

Analyse : calculé %, C 72,9; H 5,4; trouvé %, C 72,58; H 5,65.

— *Phényl-4 chromanne diol-3.4 cis* (VI) : L'hydroxylation de (V) par les mêmes techniques que (I) est plus difficile : contact de 7 jours avec OsO_4. F 112-113° (benzène). Rdt 65 %. Spectre infrarouge 1074 et 1111 cm^{-1} (ν_{C-OH}).

Analyse : $C_{15}H_{14}O_3$, calculé %, C 74,36; H 5,83; trouvé % C 74,03; H 5,83.

— *Phényl-4 chromanne diol-3.4 trans* (VII) : Par action de l'acide performique à 45°C. Rdt 65 %. F 105° (benzène). Spectre infrarouge : 1078 et 1105 cm^{-1} (ν_{C-OH}).

Analyse : calculé %, C 74-36; H 5,83; trouvé %, C 74,44; H 5,90.

— *Phényl-4 chromanone-3* (VIII) : Par chauffage en présence d'acide paratoluène-sulfonique d'une solution benzénique des glycols (VI) ou (VII), on obtient (VIII) avec un rendement de 80 %. Cette méthode constitue la seule voie d'accès connue à (VIII). $É_{0,1}$ 136-137°. Spectre infrarouge : $\nu_{C=O}$, 1724 cm^{-1}. Spectre R. M. N. : 2 protons en C_3 à $4{,}42.10^{-6}$ (singulet); 1 proton en C_4 à $4{,}46.10^{-6}$; 9 protons aromatiques, multiplet centré à $7{,}2.10^{-6}$.

2.4-DNPH jaune, F 170° (alcool).

Analyse : $C_{21}H_{16}O_5N_4$: calculé %, N 13,86; trouvé %, N 14,17.

Note ajoutée sur épreuves (19 janvier 1967). — La chromanone-3 peut être obtenue, avec un bon rendement, par chauffage des glycols II et III sur sulfate de cuivre anhydre. Elle a été identifiée par la formation de DNPH, et ses spectres IR et de RMN.

(*) Séance du 4 janvier 1967.

(1) G. Fontaine et P. Maitte, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4583 et résultats non publiés.

(2) O. Heuberger et L. N. Owen, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 910.

(3) A. Diara, *Thèse*, Paris, n° d'ordre 4720, 1962.

(4) H. Rivière, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 100.

(5) L. Giral, *Thèse*, Montpellier, n° d'ordre 298, 1963.

(*Laboratoire de Chimie XIV, Faculté des Sciences, 8, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

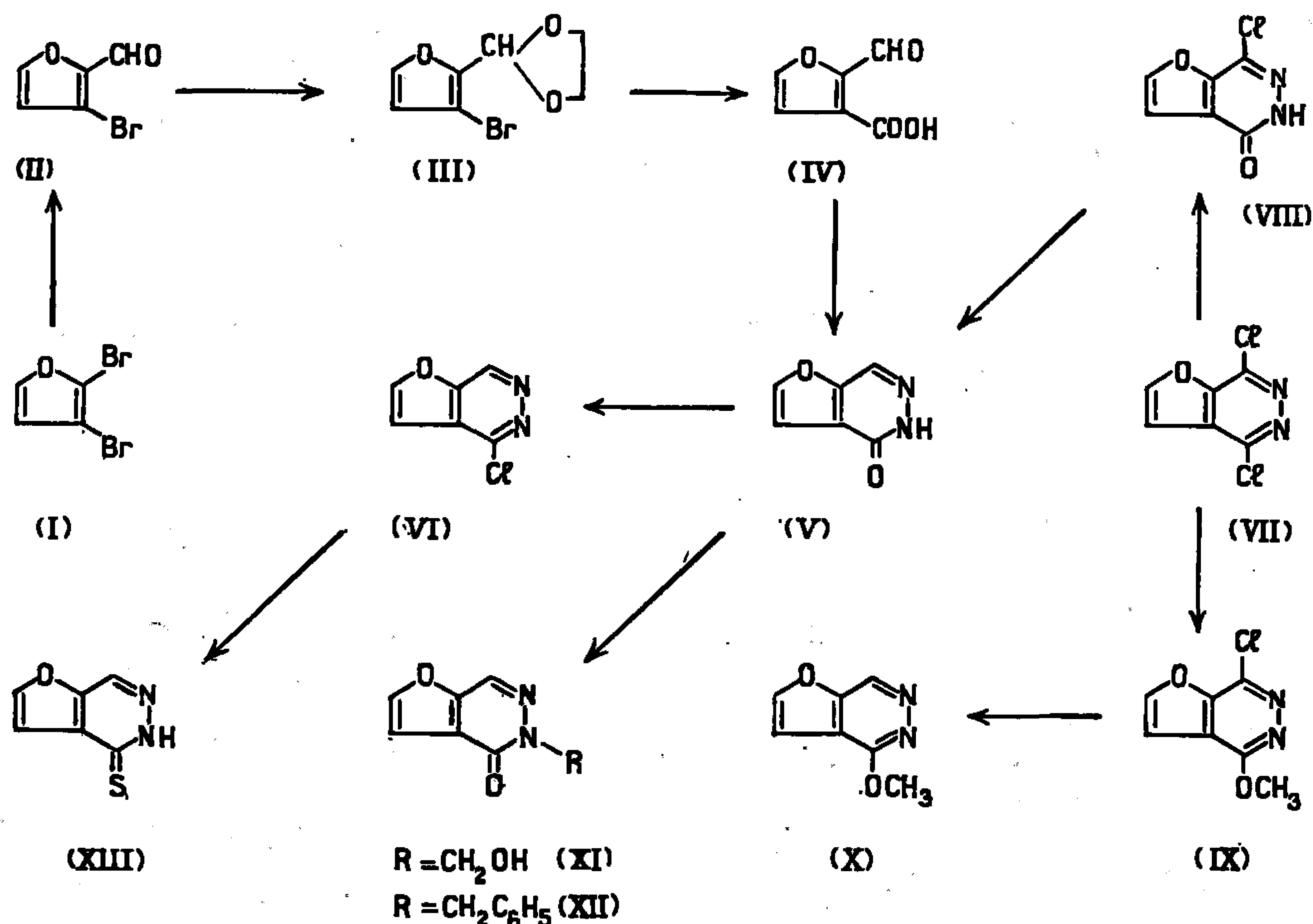
CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude des méthodes d'accès aux furo-[2.3-d] pyridazines substituées en 4.* Note (*) de M. **Max Robba**, Mme **Marie-Claude Zaluski** et M. **Bernard Roques**, présentée par M. Georges Champetier.

Synthèse de furo-[2.3-*d*] pyridazines substituées en 4 à partir de la dichloro-1.4 furo-[2.3-*d*] pyridazine et de l'oxo-4 dihydro-3.4 furo-[2.3-*d*] pyridazine.

Poursuivant l'étude des furopyridazines [[1], [2], [3]] nous avons préparé quelques intermédiaires permettant d'aboutir aux furo-[2.3-*d*] pyridazines substituées en 4. Celles-ci sont accessibles par deux voies : l'une à partir de la dichloro-1.4 furo-[2.3-*d*] pyridazine (VII) résultant de la chloration de la dioxo-1.4 tétrahydro-1.2.3.4 furo-[2.3-*d*] pyridazine [3], l'autre à partir de l'oxo-4 dihydro-3.4 furo-[2.3-*d*] pyridazine (V) préparée par cyclisation de l'hydrazine avec le formyl-2 carboxy-3 furanne (IV) : cristaux blancs, F 212° (éthanol absolu). Analyse : $C_6H_4N_2O_2$ calculé %, C 52,94; H 2,96; N 20,58; trouvé %, C 52,90; H 3,21; N 20,41. Spectre infrarouge (nujol) : bandes NH à 3 252 et 3187 cm^{-1}, bande CO à 1682 cm^{-1}. Spectre de R. M. N. (DMSO) : signaux à $8,66.10^{-6}$ (proton en 1), $13,05.10^{-6}$ (proton en 3), $7,15.10^{-6}$ (proton en 5) et $8,20.10^{-6}$ (proton en 6). L'aldéhyde-acide (IV) est synthétisé en trois stades à partir du dibromo-2.3 furanne (I) obtenu par décarboxylation du dibromo-2.3 carboxy-5 furanne [4].

Traité par le *n*-butyllithium, le dibromo-2.3 furanne se prête à des réactions d'échange halogène-métal partielles, ce qui permet l'introduction d'un premier substituant en position 2 puis d'un second en 3; ainsi le carboxy-2 bromo-3 furanne est préparé par action du *n*-butyllithium à —20° et carbonatation, cristaux blancs, F 163° (éther éthylique). Analyse : $C_5H_3BrO_3$, calculé %, C 31,44; H 1,57; Br 41,84; trouvé %, C 31,43; H 1,75; Br 42,06. Spectre infrarouge (nujol); bande CO à 1680 cm^{-1}. Spectre de R. M. N. ($CDCl_3$) : signaux à $11,72.10^{-6}$ (proton carboxylique), $6,68.10^{-6}$ (proton en 4) et $7,58.10^{-6}$ (proton en 5). De même, le formyl-2 bromo-3 furanne (II) est obtenu par action du *n*-butyllithium à — 30° puis chauffage au reflux avec une solution de diméthylformamide dans l'éther éthylique; huile incolore, $É_{0,7}$ 60°, soluble dans l'éther éthylique. Analyse : $C_5H_3BrO_2$, calculé %, C 34,31; H 1,72; Br 45,66; trouvé %, C 34,57; H 1,91; Br 45,86. Spectre infrarouge (liquide) : bande CO à 1693 cm^{-1}. Spectre de R. M. N. ($CDCl_3$) : signaux à $9,76.10^{-6}$ (proton aldéhydique), $6,65.10^{-6}$ (proton en 4) et $7,62.10^{-6}$ (proton en 5). Après protection du groupement aldéhyde sous forme de dioxolanne (III), échange avec le *n*-butyllithium à —45°, carbonatation et hydrolyse on aboutit au formyl-2 carboxy-3 furanne (IV), cristaux blancs, F 148° (éther éthylique), sublimable à 140° sous 0,1 mm. Analyse : $C_6H_4O_4$,

calculé %, C 51,44; H 2,88; O 45,68; trouvé %, C 51,61; H 2,88; O 45,68. Spectre infrarouge (KBr) : bandes CO à 1655 et 1742 cm^{-1}. Spectre de R. M. N. (DMSO) : signaux à $10,19.10^{-6}$ (proton aldéhydique), $6,89.10^{-6}$ (proton en 4) et $7,74.10^{-6}$ (proton en 5).



L'acide aldéhyde (IV) peut aussi être préparé à partir de l'acide β-furoïque par métalation avec le *n*-butyllithium et formylation avec le diméthylformamide mais les rendements sont faibles; par contre la formylation de l'acide β-furoïque selon la méthode de Vilsmeier ne fournit pas l'acide aldéhyde attendu mais le N, N-diméthylamide de l'acide qui est identique au dérivé obtenu par synthèse univoque en amidifiant le chlorure de β-furoyle par la diméthylamine, cristaux blancs, F 71° (éther éthylique). Analyse : $C_7H_9NO_2$, calculé %, C 60,42; H 6,52; N 10,07; trouvé %, C 60,63; H 6,37; N 10,22. Spectre infrarouge (nujol) : bande CO à 1615 cm^{-1}. Spectre de R. M. N. ($CDCl_3$) : signaux à $3,08.10^{-6}$ (protons méthyliques), $6,6.10^{-6}$ (proton en 4), $7,38.10^{-6}$ (proton en 5) et $7,7.10^{-6}$ (proton en 2). Le dérivé (V) est transformé par l'oxychlorure de phosphore en chloro-4 furo-[2.3-*d*] pyridazine (VI), cristaux blancs, F 108° (éther éthylique). Analyse : $C_6H_3ClN_2O$, calculé %, C 46,62; H 1,95; N 18,12; Cl 22,94; trouvé %, C 46,43; H 2,16; N 18,04; Cl 23,13. Spectre de R. M. N. ($CDCl_3$) : signaux à $9,41.10^{-6}$ (proton en 1), $6,98.10^{-6}$ (proton en 5) et $7,91.10^{-6}$ (proton en 6). Chauffé dans l'éthanol au reflux avec la thiourée, le dérivée chloré (VI) donne la mercapto-4 furo-[2.3-*d*] pyridazine dont la forme thiolactame (XIII) semble prédominante à l'état solide

(le spectre infrarouge ne présente pas de bande SH vers 2 550-2 600 cm^{-1}), cristaux blancs, F 184° (éthanol). Analyse : $C_6H_4N_2OS$, calculé %, C 47,37; H 2,65; N 18,42; S 21,04; trouvé %, C 47,26; H 2,73; N 18,32; S 20,84. Spectre de R. M. N. (DMSO) : signaux à $8,98.10^{-6}$ (proton en 1), $14,58.10^{-6}$ (proton en 3 ou proton du thiol en 4), $7,17.10^{-6}$ (proton en 5) et $8,29.10^{-6}$ (proton en 6). L'attaque du groupe lactame du dérivé (V) produit des oxodihydrofuropyridazines substituées en 3 : l'oxo-4 dihydro-3.4 hydroxyméthyl-3 furo-[2.3-*d*] pyridazine (XI) est obtenue par chauffage avec une solution aqueuse de formaldéhyde, cristaux blancs, F 175° (acétone). Analyse : $C_7H_6N_2O_3$, calculé %, C 50, 60; H 3,64; N 16,86; trouvé %, C 50,82; H 3,49; N 16,59. Spectre infrarouge (nujol) : bande OH à 3265 cm^{-1}, bande CO à 1655 cm^{-1}. Spectre de R. M. N. (DMSO) : signaux à $8,56.10^{-6}$ (proton en 1), $6,65.10^{-6}$ (proton alcoolique), $5,43.10^{-6}$ (protons méthyléniques), $7,16.10^{-6}$ (proton en 5) et $8,20.10^{-6}$ (proton en 6). L'oxo-4 dihydro-3.4 benzyl-3 furo-[2.3-*d*] pyridazine (XII) est préparée par chauffage avec une solution alcoolique de chlorure de benzyle en présence de sodium, cristaux blancs, F 90° (éther éthylique). Analyse : $C_{13}H_{10}N_2O_2$, calculé %, C 69,01; H 4,46; N 12,38; trouvé %, C 69,27; H 4,32; N 12,53. Spectre infrarouge (nujol) : bande CO à 1670 cm^{-1}.

Une seconde voie d'accès aux furo-[2.3-*d*] pyridazines substituées en 4 est possible à partir de la dichloro-1.4 furo-[2.3-*d*] pyridazine (VII); en effet celle-ci se prête à des attaques nucléophiles partielles en 4 à l'aide de réactifs tels que l'hydroxyde de sodium, le méthylate de sodium ou la pyrrolidine conduisant à des dérivés monochlorés qui sont déshalogénables par hydrogénation catalytique; chloro-1 oxo-4 dihydro-3.4 furo-[2.3-*d*] pyridazine (VIII), cristaux blancs, F 281° (méthanol). Analyse : $C_6H_3ClN_2O_2$, calculé %, C 42,25; H 1,77; N 16,42; Cl 20,78; trouvé %, C 42,31; H 1,99; N 16,38; Cl 21,03. Par action de l'hydrogène sous pression ordinaire en présence de palladium sur charbon, ce dérivé est déshalogéné en (V) qui est identique au produit obtenu par cyclisation de l'acide aldéhyde (IV). Chloro-1 pyrrolidino-4 furo-[2.3-*d*] pyridazine, cristaux blancs, F 130°; Analyse : $C_{10}H_{10}ClN_3O$, calculé %, C 53,69; H 4,50; N 18,78; Cl 15,85; trouvé %, C 53,86; H 4,28; N 18,64; Cl 15,72. Chloro-1 méthoxy-4 furo-[2.3-*d*] pyridazine (IX), cristaux blancs, F 116°. Analyse : $C_7H_5ClN_2O_2$, calculé %, C 45,53; H 2,73; N 15,17; Cl 19,20; trouvé %, C 45,74; H 2,95; N 15,02; Cl 18,91. La réduction catalytique de (IX) fournit la méthoxy-4 furo-[2.3-*d*] pyridazine (X), cristaux blancs, F 158°. Analyse : $C_7H_6N_2O_2$, calculé %, C 56,00; H 4,03; N 18,66; trouvé %, C 56,16; H 4,21; N 18,44. Spectre de R. M. N. ($CDCl_3$) : signaux à $9,17.10^{-6}$ (proton en 1), $4,25.10^{-6}$ (protons méthyliques), $6,88.10^{-6}$ (proton en 5) et $7,74.10^{-6}$ (proton en 6). La structure de (X) est confirmée par comparaison avec l'isomère en 1 (cristaux blancs, F 114°. Analyse, trouvé % C 56,09; H 4,12; N 18,54) obtenu par synthèse univoque par

action du méthylate de sodium sur la chloro-1 furo-[2.3-*d*] pyridazine; celle-ci est donnée par chloration de l'oxo-1 dihydro-1.2, furo-[2.3-*d*] pyridazine [3], cristaux blancs, F 119°. Analyse : $C_6H_3ClN_2O$, trouvé %, C 46, 40; H 2,14; Cl 23,01; N 18,16.

(*) Séance du 4 janvier 1967.

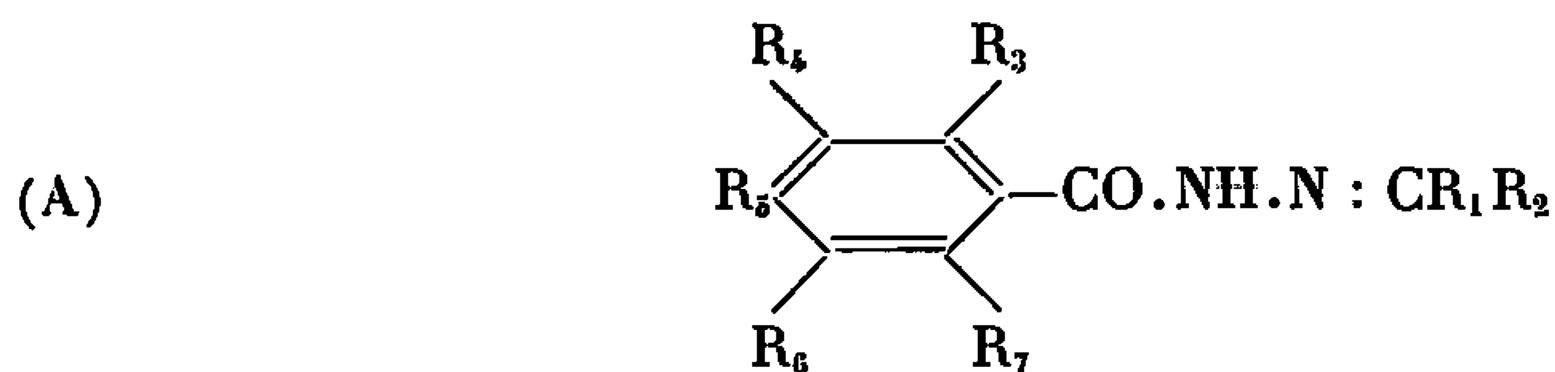
(1) M. Robba et M. C. Zaluski, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 301.
(2) M. Robba et M. C. Zaluski, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 429.
(3) M. Robba, M. C. Zaluski et B. Roques, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 814.
(4) L. M. Nazarova et Y. K. Syrkine, *Zhur. Obshchei Khim*, 19, 1949, p. 777.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Polytechnique,*
17, *rue Descartes, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur la préparation et l'absorption dans l'ultraviolet moyen de quelques triméthyl-2.4.6 benzoylhydrazones.* Note (*) de M. **Panos Grammaticakis**, présentée par M. Georges Champetier.

La triméthylation-2.4.6 du benzoyle des benzoylhydrazones des composés carbonylés produit surtout un effet hypsochrome sur leur bande « benzénique » A sans changement de leurs principales relations spectrales qualitatives.

Au cours de recherches chimiques et physiques sur les aroylhydrazones des composés carbonylés [1] j'ai été conduit à étudier l'absorption dans l'ultraviolet moyen et le visible des alkyl- et aryl-benzoylhydrazones du type (A)

(A) 

[où R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 = H, alkyle, aryle ou groupement spectralement aromatoïde (hétérocycles, etc.)].

La présente Note contient quelques résultats concernant la préparation et l'absorption [2] de la *triméthyl*-2.4.6 *benzoylhydrazine* [157° [3]; feuillets [4] dans l'éther ou l'alcool dilué] et de *triméthyl*-2.4.6 *benzoylhydrazones* de : *acétone* (180°, 185°; aig. dans l'alc. dilué), *cyclohexanone* (180°, 184°; aig. fines dans l'alc. dilué), *crotonaldéhyde* (186°, 192°), *furfuraldéhyde* (186°, 194°), *cinnamaldéhyde* (156°, 162°), *benzaldéhyde* (168°; aig. fines dans l'éther; feuillets brillants dans l'alc.) et ses dérivés : *méthyl*-2- (217°, 220°), *méthyl*-3- (169°, 172°), *méthyl*-4- (155°, 163°), *triméthyl*-2.4.6- (212°, 216°; aig. fines dans l'alc.), *hydroxy*-2- (186°, 190°; aig. cotonneuses dans l'éther), *hydroxy*-3- (212°, 215°), *hydroxy*-4- (225°, 160°; il se resolidifie après la fusion et fond vers 225°), *nitro*-2- (229°, 230°; aig. fines dans l'alc.), *nitro*-3- (213°, 217°; aig. fines dans l'alc.) et *nitro*-4-*benzaldéhyde* (180°, 182°; aig. cotonneuses dans l'alc.), *acétophénone* (176°; aig. cotonneuses dans l'éther) et *benzophénone* (148°, 150°).

La triméthyl-2.4.6 benzoylhydrazine a été obtenue par traitement du chlorure de l'acide triméthyl-2.4.6 benzoïque avec de l'hydrazine en excès en milieu éthéré et à froid (0-5°).

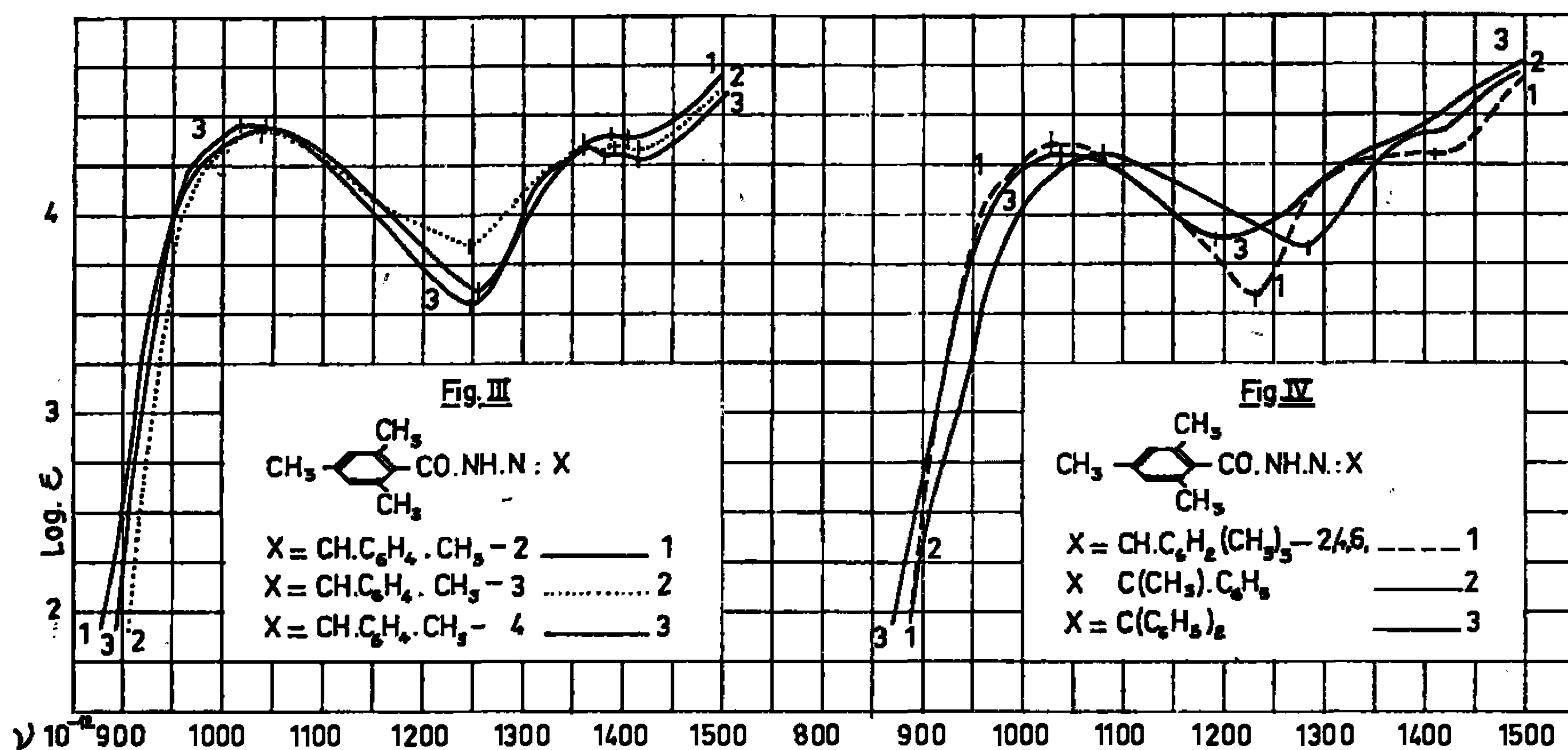
Les triméthyl-2.4.6 benzoylhydrazones des composés carbonylés ont été préparées par action du chlorure de l'acide triméthyl-2.4.6 benzoïque sur les hydrazones correspondantes ainsi que par traitement, suivant les procédés classiques [1], de la triméthyl-2.4.6 benzoylhydrazine avec les composés carbonylés correspondants (Rdt quantitatif).

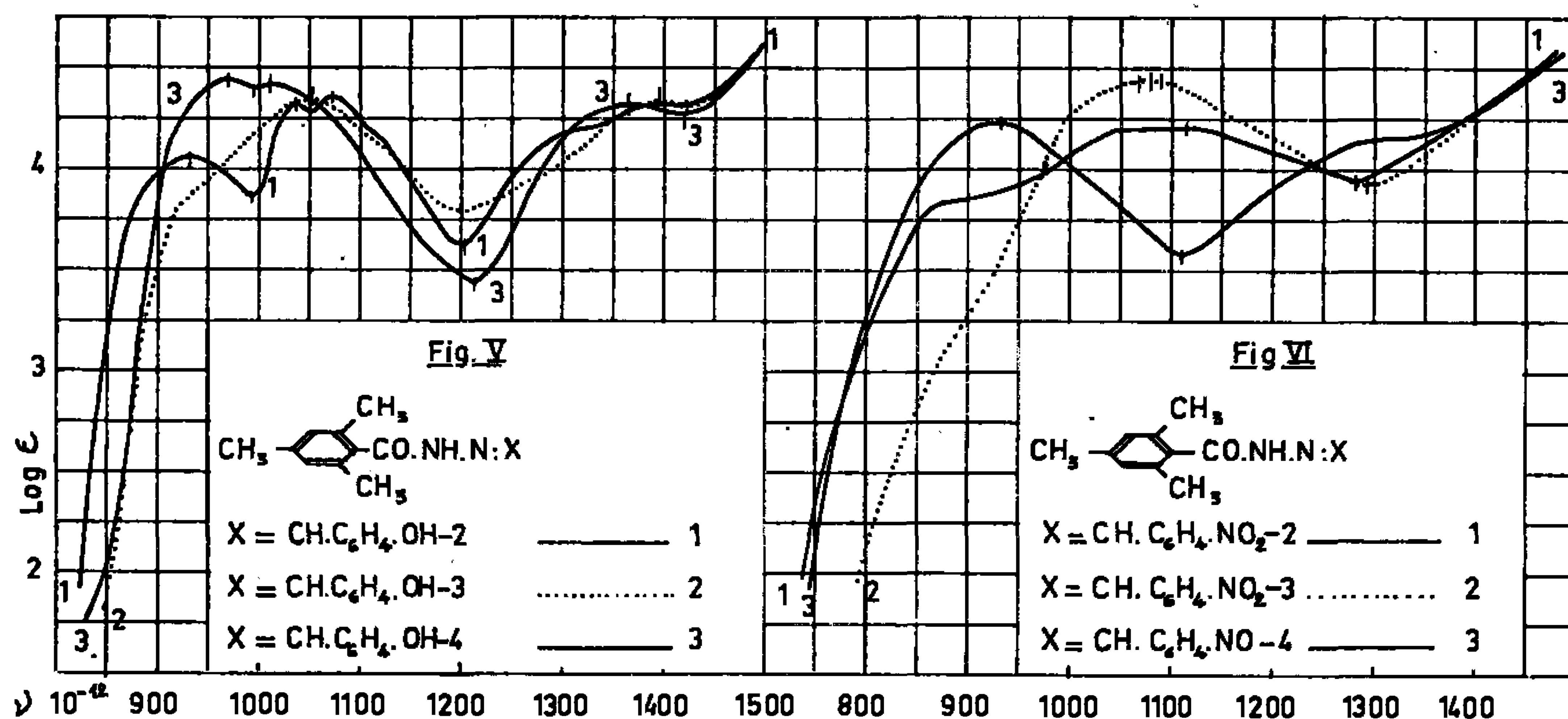
La comparaison de l'absorption de la triméthyl-2.4.6 benzoylhydrazine et des triméthyl-2.4.6 benzoylhydrazones avec celle des composés non triméthylés correspondants ([5]) montre que la triméthylation-2.4.6 de ceux-ci se traduit, en général, par un effet hypsochrome ([6]) sans changement de leurs principales relations spectrales qualitatives. Ceci est en accord avec l'effet spectral de la triméthylation-2.4.6 de la benzoylamine ([7]) et des N-benzoylarylamines, les N-aroyl-arylidène-hydrazones (Ar.CO.NH.N : CH.Ar', où Ar, Ar' = aryle) et les N-aroylarylamines (Ar.CO.NH.Ar') ne se distinguant que par le chromophore élémentaire —N : CH— (*homologie spectrale*). Par suite, la plupart des remarques concernant l'absorption des triméthyl-2.4.6 benzoylarylamines est valable pour les triméthyl-2.4.6 benzoylhydrazones. Plus précisément, on constate que :

1° La triméthylation-2.4.6 de la benzoylhydrazine et des benzoylhydrazones produit, surtout, un effet hypsochrome ($50 \leq \Delta\nu \leq 5$) diminuant, en général, comme on pouvait le pressentir, avec l'allongement de la chaîne des chromophores conjugués ([7]) (*effet spectral limite*) (*fig.* I et II). Notons que cet effet est, en général, légèrement moins important que celui de la triméthylation-2.4.6 du benzoyle des N-benzoyl-arylamines correspondantes, homologues spectraux inférieurs des benzylidène-N-benzoylhydrazones (*effet spectral limite*).

2° La N-triméthyl-2.4.6 benzoylation des hydrazones ([5]) se traduit par un effet batho- et hyper-chrome sans changement de leurs principales relations spectrales qualitatives. Cet effet est moins important que celui observé pour la N-triméthyl-2.4.6 benzoylation des arylamines homologues. Il est à noter que, en général, les relations spectrales entre les bases azotés N-aroylées étudiées impliquent, dans une certaine mesure, la quasi-permanence de l'état spectral des groupements aroyles.

3° Les variations du spectre de la triméthyl-2.4.6 benzoylhydrazone du benzaldéhyde accompagnant la substitution aux hydrogènes (nucléaires, aldéhydique) du C_6H_5.CH des différents groupements transparents (CH_3), auxochromes (OH) ou chromophores (NO_2, C_6H_5) sont analogues à celles constatées pour tous les dérivés fonctionnels du benzaldéhyde étudiés





(*fig.* III, IV, V et VI). En particulier, l'effet spectral de la substitution à l'hydrogène du CH de la triméthyl-2.4.6 benzoylhydrazone du benzaldéhyde des groupements méthyle ou phényle est plus important pour le méthyle que pour le phényle, l'effet stérique de celui-ci étant contrarié par son effet de « nature » ([9]) (*fig.* IV). Il est à remarquer que l'effet légèrement bathochrome de la triméthylation-2.4.6 du C_6H_5.CH de la triméthyl-2.4.6 benzoylhydrazone du benzaldéhyde est moins important que l'effet ortho anomal de la triméthylation-2.4.6 du C_6H_5.CO de la benzoylhydrazone du benzaldéhyde (*fig.* IV). Ceci est en accord avec les différences spectrales constatées entre les dérivés fonctionnels des composés

des types X.CHO, X.CO.R et X.COOH (où X = H ou groupement quelconque; R = alkyle). Rappelons que le remplacement dans les composés X.CHO et leurs dérivés fonctionnels de l'hydrogène par un hydroxyle ou un alkyle produit, en général, un déplacement de leur absorption vers les grandes fréquences, bien plus grand pour l'hydroxyle que pour l'alkyle, excepté, évidemment, le cas de changement de la structure spectrale du groupement X.

4° Les remarques précédentes sont, également, valables pour les trihalogéno-2.4.6-, les trialkyl-2.4.6- et les triaryl-2.4.6-benzoylhydrazones ainsi que pour les composés isologues (remplacement du Ar.CO par des groupements isologues Ar.C : S, Ar.C : N, etc.) étudiés (recherches inédites).

En résumé, la triméthylation-2.4.6 du benzoyle de la benzoylhydrazine et des benzoylhydrazones se traduit, surtout, par un effet hypsochrome décroissant, en général, avec leur absorption.

(*) Séance du 16 janvier 1967.

(1) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1954, p. 1391; 1955, p. 659; 1957, p. 1242.

(2) Les mesures d'absorption des substances étudiées ont été effectuées sur leurs solutions dans l'alcool à 95° et aux concentrations N/3 000, N/30 000, N/1 000 et N/10 000.

(3) Le premier nombre entre parenthèses indique le point de fusion lent et le second, s'il existe, le point de fusion instantané sur le bloc Maquenne.

(4) Toutes les substances étudiées purifiées par cristallisations dans l'éther, sauf mention explicite du contraire, se présentent sous forme de petites aiguilles *incolores*. Leur analyse élémentaire (C, H, O, N) est en accord parfait avec leur formule élémentaire.

(5) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1950, p. 690.

(6) L'effet spectral étudié dans la présente Note est limité à celui sur les bandes « benzéniques » principales A comprises dans la région ($900.10^{12} \leqq \nu \leqq 1300.10^{12}$).

(7) *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 369.

(8) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1948, p. 979.

(9) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 848.

(Laboratoire de Chimie organique I de la Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Courbe de démixtion des mélanges liquide-liquide constitués par le trioxyde de soufre et l'hémitrioxyde d'arsenic.* Note (*) de MM. Jean Bernard et René Mercier, présentée par M. Georges Champetier.

La dissolution de l'hémitrioxyde d'arsenic dans le trioxyde de soufre conduit à des systèmes constitués par deux phases liquides. La courbe de démixtion a pu être tracée avec une bonne précision. La température critique de démixtion est voisine de 61°C et correspond à une fraction massique en As_2O_3 de l'ordre de 10 %.

Ce travail entre dans le cadre d'une étude systématique des mélanges binaires constitués par le trioxyde de soufre et l'hémitrioxyde d'arsenic.

Alors que le comportement de As_2O_3 dans les oléums a été étudié avec quelques détails (1) et a donné lieu récemment à d'intéressantes hypothèses sur les structures possibles des espèces chimiques en présence (2), les renseignements sur le comportement de As_2O_3 en milieu SO_3 sont très fragmentaires.

Weber en 1886 (3) mit en évidence les deux combinaisons $As_2O_3, 3SO_3$ et $As_2O_3, 6SO_3$ obtenues par distillation de mélanges de As_2O_3 et de SO_3 à diverses températures.

Plus récemment, Bernard (4) s'intéressa plus particulièrement à l'action de SO_3 gazeux sur As_2O_3 pris en phase solide.

Ce dernier auteur avait toutefois remarqué qu'en maintenant en tube scellé au voisinage de 60°C des mélanges de SO_3 et de As_2O_3 pris en proportions convenables, deux phases liquides apparaissaient après dissolution de l'hémitrioxyde.

C'est cette dernière observation qui a servi de point de départ à nos recherches : Nous avons cherché à mettre au point une méthode expérimentale permettant de déterminer la composition des phases liquides en présence et de tracer ainsi la courbe de démixtion.

Le trioxyde de soufre est préparé par la technique mise au point par Bernard (4) et utilisée depuis, pratiquement sans modification, par André (5) et Vandorpe et Heubel (6). Elle consiste à distiller un mélange d'oléum et d'anhydride phosphorique sous courant d'azote sec et à le purifier par des condensations et des distillations successives.

Le produit obtenu ne présente aucune tendance à la polymérisation. Sa température de cristallisation est de 16,9 ± 0,2°C, valeur très voisine de celle obtenue par Berthoud et Lichty [(7), (8)]. Sa teneur en P_2O_5 — susceptible d'avoir été entraîné au cours des distillations successives — est toujours restée inférieure à 0,03 % pour chacun des échantillons utilisés.

L'anhydride arsénieux employé (arsénolite) est un produit R. P. pour analyses.

L'analyse des mélanges se fait après une hydrolyse lente en vase clos et en atmosphère humide. Les sulfates sont dosés par gravimétrie (incertitude : 0,5 %) et As_2O_3 par l'iode (incertitude : 0,3 %).

Les résultats sont donnés en fractions massiques.

Deux techniques expérimentales ont été successivement utilisées.

Dans une première méthode, les mélanges SO_3, As_2O_3 sont maintenus à température constante en tube scellé sous agitation mécanique pendant un temps de l'ordre de 3 h. Ces mélanges sont préparés de la façon suivante (*fig.* 1) :

Introduction de As_2O_3 en A, puis scellement à ce niveau.

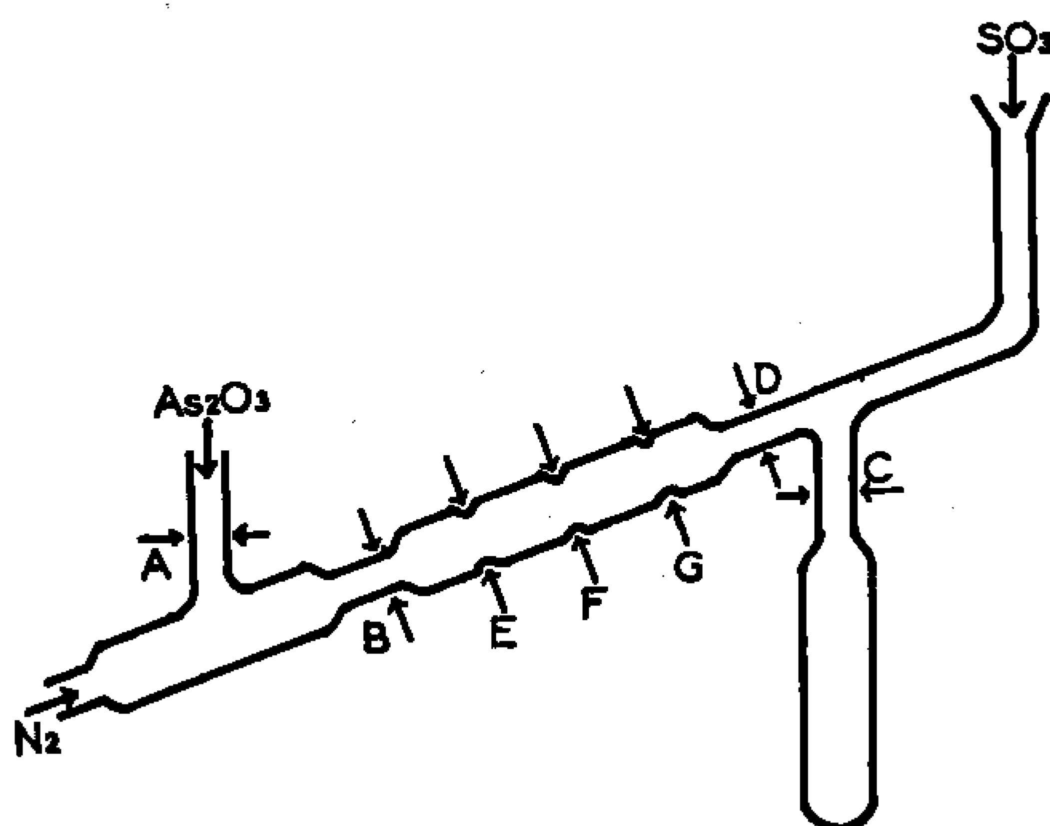


Fig. 1.

Sublimation de As_2O_3 sous courant d'azote sec dans la partie BD puis scellement en B.

Distillation d'une faible quantité de SO_3 recueillie dans le tube placé en dérivation au-dessous de C, puis scellement à ce niveau. Cette opération préalable permet d'éliminer les traces d'impuretés (graisses, humidité) pouvant subsister au niveau du rodage supérieur et qui sont entraînées par le courant de SO_3.

Distillation définitive de SO_3 qu'on recueille jusqu'à ce que le liquide atteigne le niveau G.

Scellement en dépression au niveau D. Le tube BD est alors placé dans le thermostat : As_2O_3 se dissout et l'on observe la formation des deux phases liquides. Si la quantité de As_2O_3 introduite a été bien choisie, l'interface se trouve comprise entre E et F.

Pour séparer les deux phases, il suffit alors de tremper le tube dans l'air liquide, puis de le sectionner en E, F et G.

Les résultats obtenus en utilisant cette technique sont décevants. Si l'on compare des essais faits à la même température, on observe une

dispersion importante des compositions de chaque phase liquide. C'est ainsi qu'à 50°C, les fractions massiques en As_2O_3 varient entre 3,5 et 5,5 % dans la phase supérieure fluide et de 18,5 à 19,5 % dans la phase inférieure visqueuse.

Nous avons d'abord pensé que cette non-reproductibilité pouvait être due à la présence accidentelle de traces d'eau. Des essais ont été réalisés en introduisant systématiquement dans le tube laboratoire, de petites quantités d'eau de poids connus. On observe que, lorsqu'on augmente la quantité d'eau introduite, les teneurs de chaque phase liquide en As_2O_3

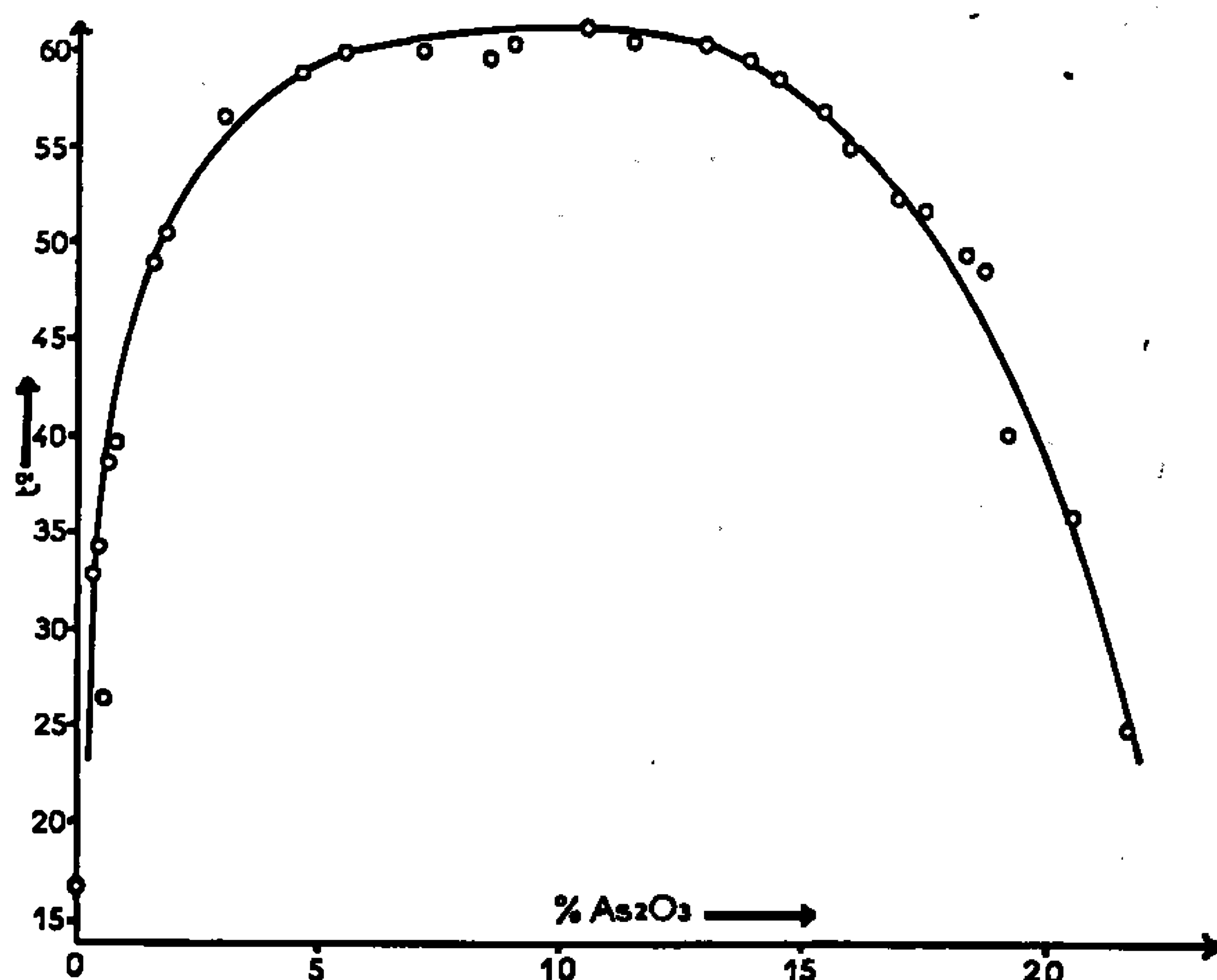


Fig. 2.

tendent à s'abaisser à température donnée, mais que la dispersion des résultats reste toujours du même ordre. Il ne saurait donc s'agir de la cause essentielle du phénomène.

On peut logiquement en déduire que la dispersion des résultats provient de ce que les deux phases, bien que maintenues à température constante pendant plusieurs heures, ne sont pas en équilibre thermodynamique.

L'agitation utilisée est certainement insuffisante et la surface de l'interface trop faible. Il est malheureusement malaisé de réaliser une agitation qui soit vraiment efficace en tube scellé et malaisé d'augmenter l'interface sans rendre fort aléatoire la séparation des phases. C'est pourquoi nous avons préféré mettre au point une seconde méthode ne présentant pas ces inconvénients. Elle est basée sur le fait que lorsque les mélanges As_2O_3-SO_3 sont maintenus à une température supérieure à 70°C, il n'existe qu'une seule phase liquide homogène. Il est alors possible, par refroidissement, de déterminer la température d'apparition du trouble.

L'appareillage et la technique utilisés pour réaliser les mélanges sont analogues à ceux employés précédemment. Toutefois, le tube laboratoire BD comporte un doigt de gant plongeant à l'intérieur du liquide. Un thermocouple fer-constantan permet alors de repérer la température du milieu réactionnel.

Le mélange est maintenu à 80°C jusqu'à dissolution complète et contient alors une seule phase liquide fluide facile à homogénéiser. On le refroidit ensuite lentement (0,5°C/mn) jusqu'à ce qu'un trouble apparaisse. La température de trouble qu'on peut apprécier à mieux que 0,2°C est alors notée, puis le contenu du tube est analysé dans son ensemble. Bien entendu, puisqu'il n'y a plus à séparer de phases, les étranglements E, F, G, décrits précédemment n'ont plus lieu d'exister.

La reproductibilité des résultats est excellente, tout au moins si l'on prend la précaution de recueillir séparément les premières fractions de SO_3 afin d'éliminer les impuretés.

La courbe de démixtion (*fig.* 2) a ainsi été obtenue point par point à l'intérieur du domaine 0,3-21,5 %. Elle présente un maximum très aplati correspondant à une température critique de demixtion voisine de 61°C et à une fraction massique comprise entre 9 et 11 % de As_2O_3.

Il ne nous a pas été possible de poursuivre le tracé de la courbe pour des fractions massiques supérieures à 21,5 %. La phase liquide homogène est alors très visqueuse et d'importants retards à l'apparition du point de trouble se manifestent. C'est ainsi, par exemple, que le liquide homogène de composition 24,5 % (As_2O_3, 7,7 SO_3) ne se trouble ni ne se solidifie même à 15°C.

Nous n'avons pas cherché non plus à préciser l'allure du diagramme entre 0 et 0,3 %. Il est vraisemblable que dans ce domaine existe une branche de liquidus et un point de transformation monotectique, malheureusement malaisés à mettre en évidence avec la technique utilisée.

Nous cherchons actuellement, d'une part à préciser l'allure du diagramme dans le domaine des faibles et des fortes concentrations en As_2O_3 et d'autre part, à étudier les structures des espèces chimiques présentes dans les phases liquides par spectroscopie moléculaire.

(*) Séance du 16 janvier 1967.

(1) R. H. Adie, *J. Chem. Soc.*, 55, 1889, p. 157.
(2) R. J. Gillespie et E. A. Robinson, *Canad. J. Chem.*, 41, 1963, p. 450.
(3) R. Weber, *Chem. Ber.*, 19, 1886, p. 3185.
(4) J. L. Bernard, *Thèse*, Paris, 1957.
(5) J. André, *Rev. Chim. Min.*, 1, 1964, p. 39.
(6) B. Vandorpe et J. Heubel, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6619.
(7) Berthoud, *J. Chim. Phys.*, 20, 1923, p. 77.
(8) Lichty, *J. Amer. Chem. Soc.*, 34, 1912, p. 1440.

(*Laboratoire de Chimie physique,*
Faculté des Sciences, 32, *rue Mégevand, Besançon, Doubs.*)

MÉTALLURGIE. — *Influence du silicium sur la corrosion intergranulaire et l'énergie des joints de grains d'aciers inoxydables austénitiques nickel-chrome.* Note (*) de Mlle **Agnès Camus**, MM. **André Desestret**, **Michel Froment** et **Pierre Guiraldenq**, présentée par M. Jean Wyart.

Comparaison, à l'aide de la stéréomicroscopie électronique, des faciès d'attaque intergranulaire d'aciers inoxydables austénitiques nickel-chrome ayant subi des traitements électrolytique et thermique. On montre que la corrosion intergranulaire maximale, provoquée par l'introduction d'environ 1 % de silicium dans ces aciers correspond à un maximum de l'énergie des joints.

Les aciers inoxydables austénitiques nickel-chrome hypertrempés subissent une corrosion intergranulaire lorsqu'ils sont maintenus à des tensions anodiques élevées, correspondant au domaine de la transpassivité [(1), (2)]. L'introduction de silicium dans ces aciers modifie considérablement l'importance de ce type de corrosion : des maintiens potentiostatiques dans le domaine de transpassivité (2), ainsi que des immersions dans des milieux nitriques contenant du chrome hexavalent (3), révèlent en effet une attaque intergranulaire maximale des aciers contenant environ 1 % de silicium; au-delà d'une teneur en silicium de 2 % l'attaque intergranulaire disparaît complètement.

Les observations en microscopie électronique prouvent que cette corrosion intergranulaire n'est pas due à l'attaque préférentielle d'une phase mais correspond plutôt à des vitesses de dissolution différentes de la matrice austénitique au voisinage des joints de grains (4). Par ailleurs, M. A. Streicher (5) a montré que l'introduction de silicium dans des aciers austénitiques nickel-chrome modifiait le faciès des joints de grains après attaque thermique. Il est donc permis de supposer que le silicium peut avoir une influence sur l'énergie des joints de grains. Pour tenter de vérifier cette hypothèse, nous nous proposons, dans cette Note, d'étudier plus en détail les analogies entre l'attaque thermique et l'attaque électrolytique d'aciers inoxydables ayant des teneurs variables en silicium. Nous comparerons, à l'aide d'examens de répliques au microscope électronique, le faciès des sillons intergranulaires après, soit des maintiens potentiostatiques, soit des attaques thermiques.

Le tableau I indique la composition des aciers élaborés au Centre de Recherches de la Compagnie des Ateliers et Forges de la Loire, en partant de matières premières choisies.

Les échantillons se présentent sous la forme de cylindres de longueur 10 mm et de diamètre 5 mm; ils sont polis mécaniquement, puis électrolytiquement.

L'attaque électrolytique consiste en un maintien à 1,1 V/E.C.S. dans une solution aqueuse d'acide sulfurique 2 N. L'électrolyse est limitée à

TABLEAU I.

C.	Mn.	Si.	S.	P.	Ni.	Cr.
0,013	0,19	0,06	0,009	0,016	13,9	16,1
0,013	0,22	0,12	0,008	0,013	14,0	15,9
0,009	0,23	0,41	0,009	0,016	14,1	16,0
0,008	0,23	0,94	0,008	0,014	13,8	16,4
0,009	0,20	1,32	0,007	0,016	13,8	16,4
0,011	0,24	1,99	0,007	0,014	13,9	16,5
0,011	0,40	3,30	0,011	0,014	15,0	17,0
0,020	0,25	4,35	0,007	0,015	14,7	16,4
0,013	0,29	5,72	0,009	0,016	15,2	16,8

une section droite du cylindre et la quantité d'électricité est fixée à 1,4 Cb pour toutes les expériences.

L'attaque thermique est réalisée en enfermant les échantillons dans un des compartiments d'une ampoule en quartz dont l'autre contient des

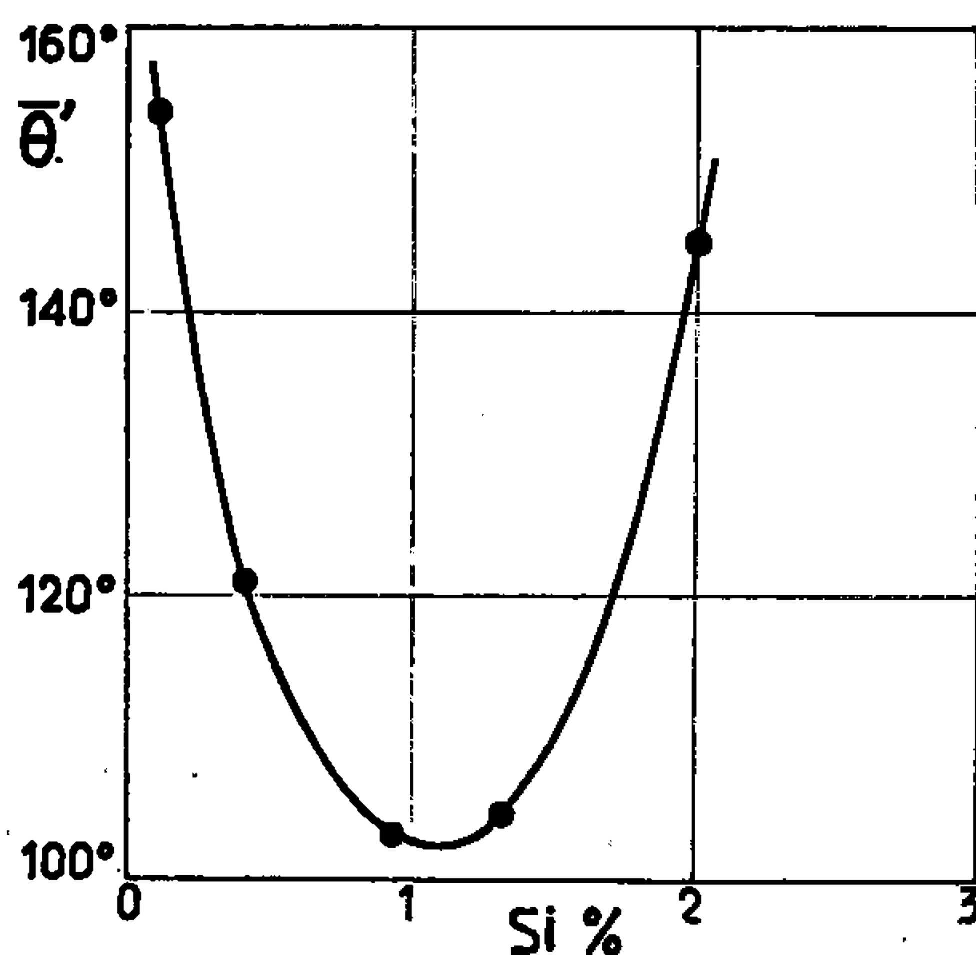


Fig. 1.

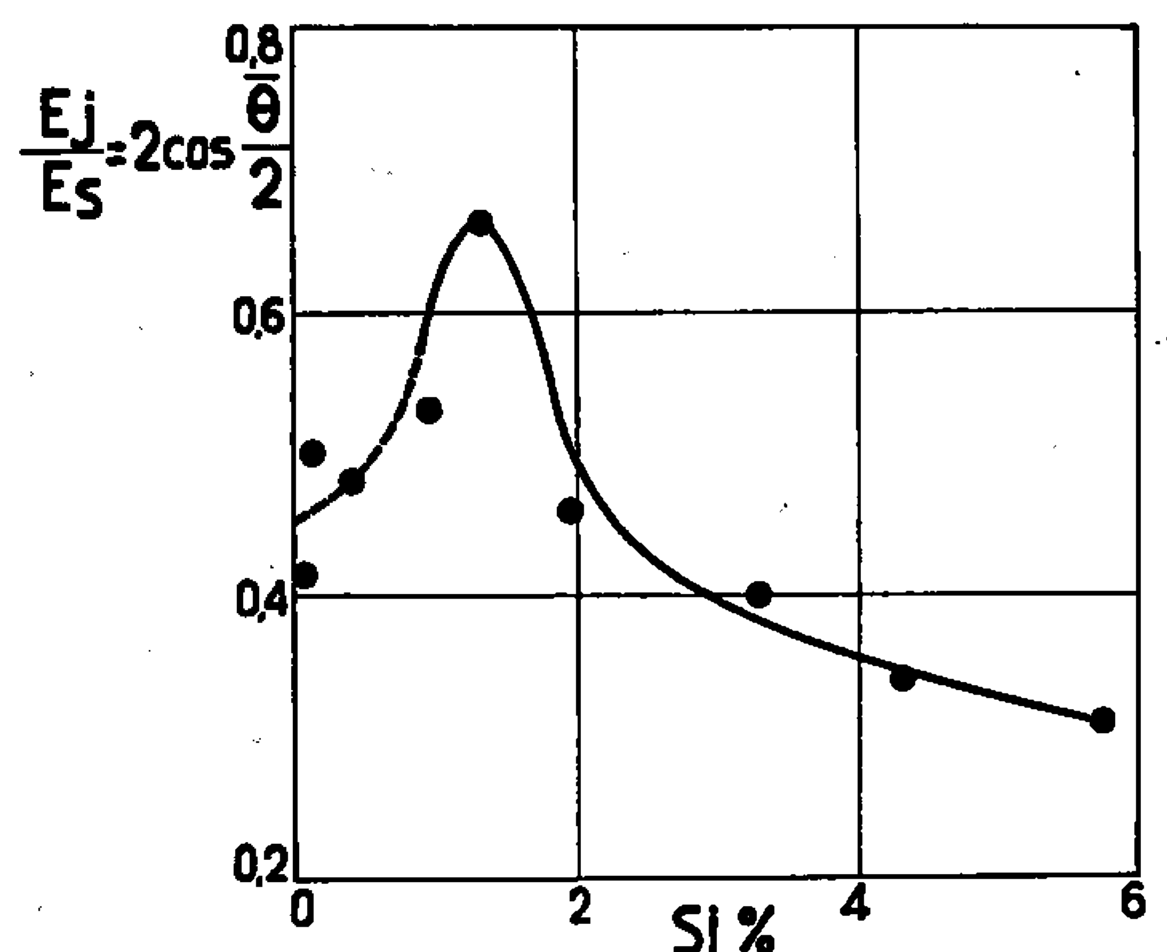


Fig. 2.

Fig. 1. — Attaque électrolytique : évolution, en fonction de la teneur en silicium, de l'angle $\bar{\theta}'$ formé par le sillon intergranulaire, après maintien potentiostatique à 1,1 V/E. C. S.

Fig. 2. — Attaque thermique : variation du rapport de l'énergie des joints E_j à l'énergie superficielle E_s en fonction de la teneur en silicium.

copeaux d'un alliage zirconium-titane. L'ampoule est remplie d'argon pur du commerce de façon à obtenir une pression supérieure à 1 atm à la température du maintien (1000°C). Des essais préliminaires nous ont montré qu'un traitement de 72 h permettait d'obtenir une attaque thermique suffisante (taille moyenne des grains : 100 µ).

A la fin des traitements, on prépare des répliques de carbone observées ensuite au microscope électronique. L'attaque thermique conduit à la détermination de l'énergie des joints de grains si l'on connaît l'angle θ du sillon intergranulaire. Pour le mesurer, nous avons exploité les possi-

bilités offertes par les couples de vues stéréoscopiques [6] : deux clichés du même joint de grain aligné suivant la direction de la base stéréoscopique sont pris successivement, l'objet étant incliné de $\pm 7^{\circ}$ par rapport au plan perpendiculaire à l'axe optique du microscope [7]. De même, nous avons mesuré l'angle θ' du sillon intergranulaire après maintien potentiostatique dans la solution aqueuse d'acide sulfurique.

Nous avons porté sur la figure 1 les valeurs moyennes $\bar{\theta}'$, calculées à partir d'au moins 12 mesures sur chaque nuance d'acier; les mesures de θ' sont difficiles lorsque la teneur en silicium est inférieure à 0,12 % ou supérieure à 1,99 %; nous pouvons cependant affirmer que ces angles sont supérieurs à ceux correspondant aux nuances contenant 0,12 et 1,99 % de silicium. La figure 1 montre que l'angle dièdre $\bar{\theta}'$ du sillon d'attaque électrolytique passe par un minimum lorsque la teneur en silicium est voisine de 1 %; on sait que cette teneur entraîne une corrosion intergranulaire maximale [(2), (3)].

Nous avons trouvé que le silicium modifie également l'angle θ du sillon intergranulaire apparu après attaque thermique. Le tableau II montre l'évolution des valeurs moyennes $\bar{\theta}$ en fonction de la teneur en silicium. Nous avons fait figurer également sur ce tableau le nombre n de mesures réalisées pour chaque nuance d'acier et les intervalles de confiance $\Delta\bar{\theta}$ à 5 %.

TABLEAU II.

	Teneur en silicium (%).								
	0,06.	0,12.	0,41.	0,94.	1,32.	1,99.	3,30.	4,35.	5,72.
Angle du sillon intergranulaire $\bar{\theta}$ (degrés)	156	151	152	149	141	153	157	160	162
Nombre de mesures n	19	35	38	37	27	30	15	15	18
Intervalle de confiance à 5 % $\Delta\bar{\theta}$ (degrés)	6	5	4	4	5	4	5	4	4

Ces données montrent que l'angle $\bar{\theta}$ passe par un minimum pour une teneur en silicium de 1,32 %. Or, l'angle dièdre θ du sillon d'attaque thermique dépend de l'énergie des joints E_j suivant la relation :

$$2\cos\frac{\theta}{2} = \frac{E_j}{E_s},$$

où E_s est l'énergie superficielle [8].

Des expériences complémentaires ont montré que le silicium ne doit pas modifier l'énergie superficielle E_s.

Le silicium n'aurait alors une influence que sur l'énergie des joints E_j; cette dernière serait maximale au voisinage de 1 % de silicium, comme le montre la figure 2 où sont portées les valeurs de $2\cos(\bar{\theta}/2)$ calculées à partir des résultats du tableau II.

La figure 2 montre également que les valeurs du rapport E_j/E_s sont les plus faibles vers les teneurs élevées en silicium. Ceci expliquerait pourquoi les nuances d'aciers contenant plus de 2 % de silicium ne présentent plus de pénétration intergranulaire, après des maintiens dans les mélanges nitriques contenant du chrome hexavalent; au contraire, les nuances d'aciers d'une teneur inférieure à 1 % restent sensibles à ce type de corrosion [3].

(*) Séance du 23 janvier 1967.

(¹) I. Épelboin, M. Froment et Ph. Morel, *Corrosion Anticorrosion*, 8, 1960, p. 383.

(²) A. Desestret, *Thèse*, Paris, 1964, Éditions du Cercle d'Études des Métaux de Saint-Étienne.

(³) H. Coriou, A. Desestret, C. Grall et J. Hochmann, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4467 et *Mém. scient. Rev. Mét.*, 61, 1964, p. 177.

(⁴) A. Desestret et M. Froment, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 62, 1965, p. 135.

(⁵) M. A. Streicher, *J. Electrochem. Soc.*, 103, 1956, p. 375.

(⁶) A. Marraud, *Bull. Soc. franç. de Photogrammétrie*, n° 7, p. 7.

(⁷) A. Camus, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1966.

(⁸) C. Herring, *Structure and Properties of Solid Surfaces*, Chicago Press, 1952.

(*Laboratoire de Physique des Liquides et d'Électrochimie,*
Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e
et *Centre de Recherches de la Compagnie des Ateliers et Forges de la Loire,*
Unieux, Loire.)

CHIMIE MÉTALLURGIQUE. — *Détermination du coefficient d'activité, à 1600°C, de l'uranium, en solution infiniment diluée dans le fer liquide, par l'étude d'un équilibre hétérogène.* Note (*) de MM. **Christian Gatellier**, **Michel Allibert** et **Michel Olette**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude de l'équilibre hétérogène, à 1600°C, entre l'aluminium et l'uranium dissous dans le fer liquide et les oxydes de ces deux éléments a permis de déterminer le coefficient d'activité en solution infiniment diluée γ_U^0, les coefficients d'interaction ε_U^U et ε_U^{Al} et l'enthalpie libre de dissolution ΔG_U^0 de l'uranium dans le fer à cette température.

Dans le but de prévoir les réactions qui peuvent se produire entre l'uranium et divers métalloïdes lors de l'introduction de cet élément dans un bain d'acier liquide, il est intéressant de connaître la valeur du coefficient d'activité γ_U^0 de l'uranium en solution infiniment diluée dans le fer.

L'utilisation des méthodes habituelles de détermination des activités thermodynamiques (mesures de pression de vapeur ou de forces électromotices; étude du partage entre deux liquides métalliques non miscibles) était rendue difficile par l'insuffisance de notre connaissance des propriétés des systèmes contenant de l'uranium et par la grande réactivité de cet élément à haute température vis-à-vis des oxydes courants.

En profitant de la réactivité de l'uranium vis-à-vis de l'alumine et de la faible pression de vapeur de l'uranium et de l'aluminium en solution diluée dans le fer, notre choix s'est porté sur l'étude de l'équilibre hétérogène suivant :



$$2Al_2O_3 + 3(U)_{Fe} = 4(Al)_{Fe} + 3UO_2.$$

Une charge de 1000 g de fer pur (99,98 %) est fondue par induction sous atmosphère neutre d'argon dans un creuset en alumine pure poreuse dont le fond est tapissé de morceaux de bioxyde d'uranium. La température est contrôlée en continu à l'aide d'un couple Pt-Rh(10 %) - Pt-Rh (40 %) placé dans une gaine en alumine située au fond du creuset, les additions d'uranium ou d'aluminium sont effectuées lorsque la température est stabilisée à 1600°C. La fréquence (10 kHz) du courant d'induction assure un brassage vigoureux du bain et, par conséquent, une homogénéisation rapide du métal liquide. L'évolution de la réaction, en partant, soit d'un excès d'uranium, soit d'un excès d'aluminium, est suivie par des prélèvements effectués à intervalles de temps réguliers, à l'aide de godets en alumine pure poreuse. Ce mode opératoire a pour principal avantage de ne mettre en présence que les différents constituants de la réaction.

L'examen des résultats expérimentaux montre que, à l'équilibre, log(% Al) est une fonction linéaire de log(% U) (voir *figure*) dans le domaine de concentration exploré (0,4 % < Al < 4 % ; 0,04 % < U < 0,8 %) et que pour ce domaine on a

$$\frac{(\%\,\mathrm{Al})^4}{(\%\,\mathrm{U})^3} = 520 \pm 150$$

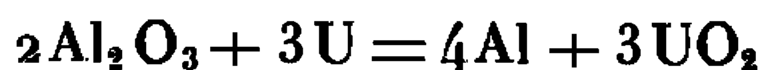
ou, en fraction molaire,

$$\frac{(N_{\mathrm{Al}})^4}{(N_{\mathrm{U}})^3} = 7\,400 \pm 2\,100.$$

D'où :

$$\text{(A)} \qquad 4 \ln N_{\mathrm{Al}} - 3 \ln N_{\mathrm{U}} = \mathrm{Cte}.$$

L'enthalpie libre ΔG^0_{1873} de la réaction



$$2\,\mathrm{Al_2O_3} + 3\,\mathrm{U} = 4\,\mathrm{Al} + 3\,\mathrm{UO_2}$$

peut être calculée à partir des enthalpies libres de formation des deux oxydes participant à l'équilibre :

$$\begin{cases} \Delta G^0_{1873}(\mathrm{Al_2O_3}) = -\,257\,500\ \text{cal/mole}\ (^1), \\ \Delta G^0_{1873}(\mathrm{UO_2}) = -\,182\,100\ \text{cal/mole}, \end{cases}$$

[cette dernière valeur a été obtenue en utilisant l'enthalpie libre de formation de UO_2 à 298°K indiquée par Coughlin [2] et les variations d'enthalpie et d'entropie de l'oxyde et de ses constituants, proposées par Kelley [3]].

Dans le fer liquide à 1600°C, la constante d'équilibre de la réaction Ka peut être explicitée en fonction des activités des constituants ($a_{\mathrm{UO_2}} = a_{\mathrm{Al_2O_3}} = 1$) :

$$\text{(B)} \qquad \Delta G^0_{1873} = -\,RT \ln Ka = -\,RT \ln \frac{a^4_{\mathrm{Al}}}{a^3_{\mathrm{U}}} = -\,RT \ln \frac{\gamma^4_{\mathrm{Al}}}{\gamma^3_{\mathrm{U}}} \frac{N^4_{\mathrm{Al}}}{N^3_{\mathrm{U}}} = -\,31\,300\ \text{cal},$$

où γ_{Al} et γ_{U} représentent les coefficients d'activités dans le ternaire fer-aluminium-uranium. L'introduction des coefficients d'interaction de Wagner [4] dans la réaction (B), conduit à l'équation

$$\text{(C)} \quad \ln Ka = 4(\ln \gamma^0_{\mathrm{Al}} + \varepsilon^{\mathrm{Al}}_{\mathrm{Al}} N_{\mathrm{Al}} + \varepsilon^{\mathrm{U}}_{\mathrm{Al}} N_{\mathrm{U}} + \ln N_{\mathrm{Al}}) - 3(\ln \gamma^0_{\mathrm{U}} + \varepsilon^{\mathrm{U}}_{\mathrm{U}} N_{\mathrm{U}} + \varepsilon^{\mathrm{Al}}_{\mathrm{U}} N_{\mathrm{Al}} + \ln N_{\mathrm{U}}) = \mathrm{Cte}.$$

En différenciant les expressions (A) et (C) et en les combinant on obtient l'égalité suivante :

$$(4\,\varepsilon^{\mathrm{Al}}_{\mathrm{Al}} - 3\,\varepsilon^{\mathrm{Al}}_{\mathrm{U}}) \frac{3 N_{\mathrm{Al}}}{4 N_{\mathrm{U}}} = 3\,\varepsilon^{\mathrm{U}}_{\mathrm{U}} - 4\,\varepsilon^{\mathrm{U}}_{\mathrm{Al}}.$$

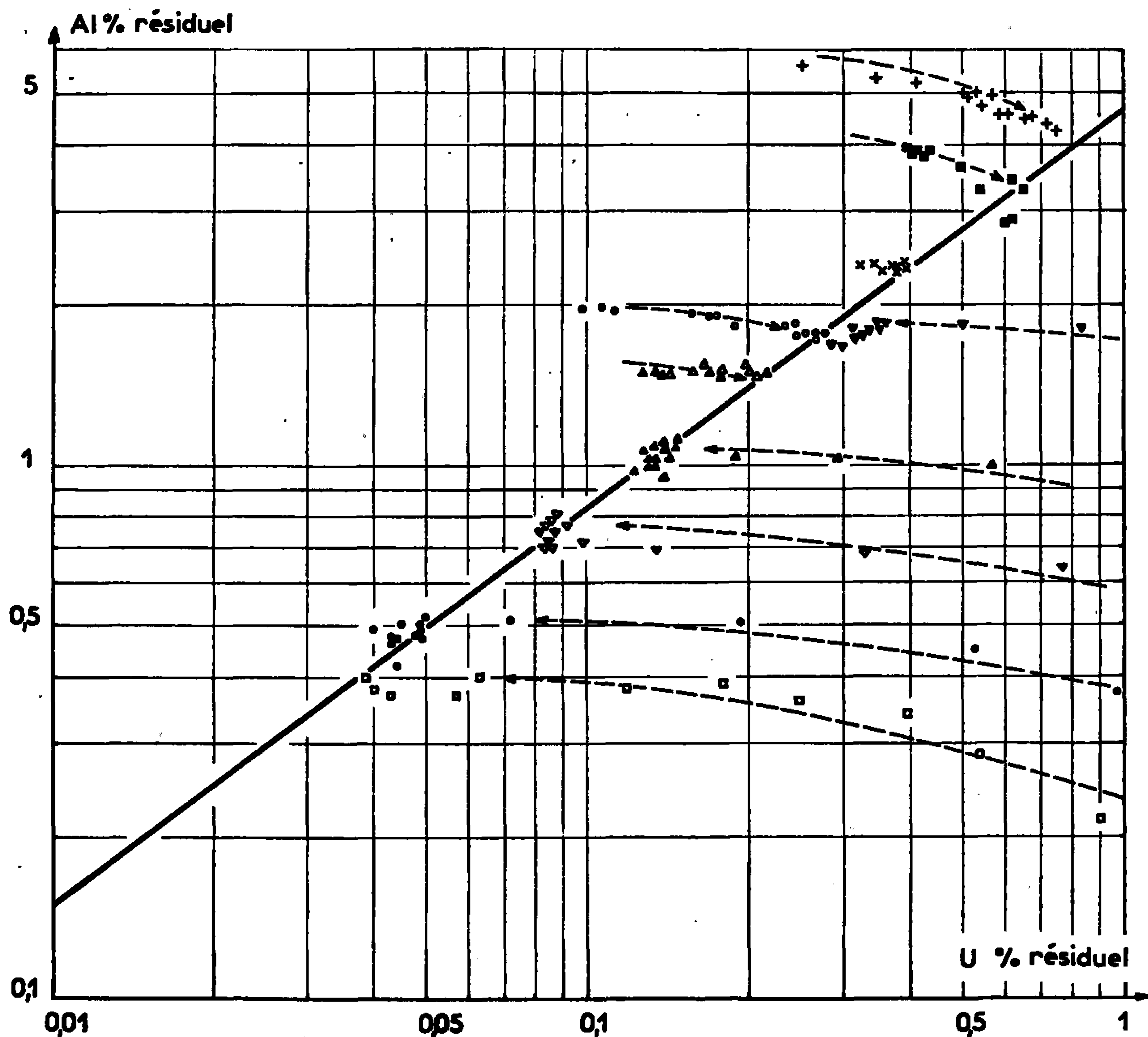
Puisque le rapport $N_{\mathrm{Al}}/N_{\mathrm{U}}$ varie avec les concentrations d'uranium et d'aluminium en équilibre, cette relation ne peut être satisfaite que lorsque les deux conditions suivantes sont remplies simultanément :

$$4\,\varepsilon^{\mathrm{Al}}_{\mathrm{Al}} - 3\,\varepsilon^{\mathrm{Al}}_{\mathrm{U}} = 0,$$
$$3\,\varepsilon^{\mathrm{U}}_{\mathrm{U}} - 4\,\varepsilon^{\mathrm{U}}_{\mathrm{Al}} = 0.$$

La valeur de ε_{Al}^{Al} ayant été déterminée par Wilder et Elliott ([5]) $\varepsilon_{Al}^{Al} = 5,3$, le calcul donne

$$\varepsilon_{Al}^{U} = \varepsilon_{U}^{Al} = 7,1,$$
$$\varepsilon_{U}^{U} = 9,4.$$

A dilution infinie en uranium et en aluminium, d'une part les termes faisant intervenir les coefficients d'interaction aluminium-uranium deviendront très faibles et pourront être négligés, et, d'autre part, il est raison-



nable de penser que l'expression N_{Al}^{4}/N_{U}^{3} qui, expérimentalement, a été trouvée constante dans le domaine de concentrations exploré, gardera la même valeur. Par conséquent, le rapport des coefficients d'activité $\gamma_{Al}^{4}/\gamma_{U}^{3}$ dans le ternaire Fe-Al-U devient égal à celui des coefficients d'activité en solution infiniment diluée dans les binaires Fe-Al et Fe-U, soit $(\gamma_{Al}^{0})^{4}/(\gamma_{U}^{0})^{3}$ qui sera lui aussi constant.

La valeur de Chipman et Elliott pour le coefficient d'activité γ_{Al}^{0} de l'aluminium dans le fer à 1600°C $\gamma_{Al}^{0} = 0,063$ ([1]) permet de calculer

$$\gamma_{U}^{0} = 0,029.$$

Cette déviation négative par rapport à l'idéalité est due à une attraction mutuelle des atomes, ce qui est confirmé par la présence de deux composés intermétalliques, à l'état solide, entre le fer et l'uranium (UFe_2 et U_6Fe).

A partir de cette valeur, il est possible de calculer l'enthalpie libre partielle molaire d'excès de dissolution de l'uranium dans le fer :

$$\overline{\Delta G}_U^{xs} = RT \ln \gamma_0 = -13\,200 \pm 3\,200 \text{ cal/at-g}.$$

(*) Séance du 16 janvier 1967.

(1) J. F. Elliott et M. Gleiser, *Thermochemistrg for Stcelmaking*, I, Addison Wesley Publishing Cy Reading, U. S. A., 1960.

(2) J. P. Coughlin, *Contributions to the data on theoretical metallurgy.* XII : *Heat and free energies of formation of inorganic oxides, Bull.* 542, Bureau of Mines, Washington, 1954.

(3) K. K. Kelley, *Contributions to the data on theoretical metallurgy.* XIII : *High temperature heat content, heat capacity and entropy data for the elements and inorganic compounds, Bull.* 584, Bureau of Mines, Washington, 1960.

(4) C. Wagner, *Thermodynamics of alloys*, Addison Wesley Press, Cambridge, 42, U. S. A., 1952.

(5) T. C. Wilder et J. F. Elliott, *J. Electrochem. Soc.*, 107, 1960, p. 628.

(*Département Chimie, Institut de Recherches de la Sidérurgie française, 185, rue du Président-Roosevelt, Saint-Germain-en-Laye, Yvelines* et *Laboratoire de Thermodynamique et Physicochimie métallurgique, associé au C. N. R. S., E. N. S. Électrochimie et Électrométallurgie, Grenoble, Isère.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure de la p-bromo-m-nitro-N-méthyl-aniline.* Note (*) de M[lle] ANGÈLE CHIARONI, MM. GÉRARD DAUPHIN, ALAIN KERGOMARD, M[me] BERTHE RERAT et M. CLAUDE RERAT, présentée par M. Jean Wyart.

Les cristaux de *p*-bromo-*m*-nitro-N-méthyl-aniline $BrC_6H_3(NO_2)NHCH_3$ appartiennent au groupe de symétrie monoclinique n° 14 : P $2_1/c$. La maille a pour paramètres :

$$a = 13,18 \pm 0,05; \quad b = 4,04 \pm 0,01; \quad c = 15,81 \pm 0,03 \text{ Å};$$
$$\beta = 99° \pm 1°; \quad Z = 4.$$

La structure a été déterminée par la méthode de l'atome lourd à partir de sections de Patterson et de densité électronique parallèles au plan (001). Les positions atomiques ont été affinées par la méthode des moindres carrés au moyen des réflexions observées dans tout l'espace réciproque. La molécule est plane.

L'étude de la *p*-bromo-*m*-nitro-N-méthyl-aniline a été entreprise dans le but d'apporter des données expérimentales nouvelles sur la structure de l'atome d'azote dans la molécule d'aniline.

On a obtenu les cristaux par évaporation lente de leur solution dans l'alcool à température ordinaire.

L'analyse complète du réseau réciproque a été effectuée par diagrammes de Weissenberg en équi-inclinaison. La maille cristalline appartient au système monoclinique, groupe de symétrie n° 14 : P $2_1/c$, et a pour paramètres :

$$a = 13,18 \pm 0,05; \quad b = 4,04 \pm 0,01; \quad c = 15,81 \pm 0,03 \text{ Å};$$
$$\beta = 99° \pm 1°$$
$$(\lambda \text{Cu } K_\alpha = 1,5405 \text{ Å}).$$

La valeur de la densité mesurée par flottation $D_m = 1,82 \pm 0,02 \text{ g.cm}^{-3}$ est en accord avec celle de la densité théorique $D_x = 1,84 \pm 0,02 \text{ g.cm}^{-3}$ calculée en supposant 4 molécules par maille.

Le diagramme de Patterson calculé dans l'espace à trois dimensions a permis de placer l'atome de brome. Les sections de densité électronique effectuées en utilisant les phases imposées par l'atome de brome ont fait apparaître les atomes d'oxygène, d'azote et de carbone.

La structure a été ensuite affinée par la méthode des moindres carrés sur machine « Pallas N 32 » avec approximation diagonale de la matrice des coefficients.

Les paramètres atomiques de position et d'agitation thermique isotrope sont donnés dans le tableau I. Ils correspondent à un facteur résiduel $R = 0,23$ pour 1540 réflexions indépendantes observées.

L'angle C-N-CH_3 est de 119° et, aux erreurs expérimentales près, la molécule est plane. Ces résultats seraient donc en désaccord avec ceux de Julg et Carles (1), qui trouvent pour l'atome d'azote de l'aniline une structure tétraédrique avec des angles de valence de 109°. Toutefois il est

TABLEAU I.

	$x.10^3$.	$y.10^3$.	$z.10^3$.	B ($Å^2$).
Br	452	324	153	3,8
C_1	350	125	65	2,6
C_2	369	153	— 13	3,8
C_3	300	34	— 83	2,9
C_4	207	—110	— 66	2,5
C_5	190	—135	15	3,0
C_6	262	— 15	83	2,3
N_1	240	— 48	167	3,5
O_1	299	21	232	10,8
O_2	160	—176	177	11,0
N_2	141	—236	—137	4,0
C_7	45	—423	—121	4,7

difficile d'en tirer des conclusions définitives sans connaître la position de l'atome d'hydrogène fixé à l'azote et sans avoir étudié l'influence des déformations éventuelles provoquées par les contacts de Van der Waals du groupement méthylique.

(*) Séance du 23 janvier 1967.

(1) A. JULG et P. CARLES, *J. Chim. phys.*, 62, 1965, p. 1134-1140.

(*Laboratoire de Cristallographie, C. N. R. S.,*
1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine*
et *Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences,*
17 *ter, rue Paul-Collomp, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le système* $CdO-V_2O_5$.

Note (*) de M. **Jacques Angenault**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le système $CdO-V_2O_5$ nous a donné par cristallisation des mixtes fondus trois composés : CdV_2O_6, $Cd_2V_2O_7$ et $Cd_4V_2O_9$, $Cd_2V_2O_7$ étant seul à fusion congruente à 978°. La volatilité de CdO limite l'étude à 78 % CdO avec le mode opératoire utilisé. On a mis en évidence une transformation cristalline réversible de $Cd_2V_2O_7$ à 858°.

Le composé $Cd_2V_2O_7$ a été obtenu par cristallisation en milieu aqueux. Ces phases sont identifiées par les diagrammes de poudre.

L'étude du système a été effectuée par analyse thermique à l'échauffement des mixtes cristallisés après fusion. A partir d'une teneur en V_2O_5 supérieure à 50 %, on a utilisé un courant d'oxygène afin d'éviter la formation de bronzes qui perturberait le système.

Le diagramme d'équilibre entre solides et liquides a été établi depuis V_2O_5 jusqu'à 78 moles % CdO (*fig.*); au-delà, on ne peut atteindre le liquidus du fait de la volatilité de l'oxyde de cadmium perceptible dès 950° dans les conditions opératoires adoptées. Quatre paliers d'invariance apparaissent, correspondant à deux péritectiques et deux eutectiques :

	Eutectiques.		Péritectiques.	
Température (°C)	670	864	800	952
Moles CdO (%)	17	75,5	45	78

Trois composés se manifestent, rapports respectifs CdO/V_2O_5, en moles : 1/1, 2/1 et 4/1. Seul, le composé 2/1, $Cd_2V_2O_7$ est à fusion congruente, à 978°. On remarque sur le diagramme la brusque chute des températures de fusion entre 78 et 75,5 moles % CdO et leur relèvement aussi marqué entre 75,5 et 71.

Le composé 4/1, $Cd_4V_2O_9$ présente une transformation réversible marquée à 858° par un faible effet thermique : l'analyse thermique différentielle nous a permis de préciser cette température. On observe un brutal abaissement de cette dernière de part et d'autre du composé pur; le retard présenté à la transformation est important; la phase « haute température » se conserve métastable par trempe et se transforme par recuit.

Le graphique de Tammann confirme, sur des mélanges étudiés dans les mêmes conditions, après recuit, la composition de l'eutectique correspondant au palier de 864° et la limite du palier péritectiquc à 800°.

Les trois composés rencontrés dans ce système ont été par ailleurs obtenus par réaction entre les deux oxydes solides, à 600°, pour une durée de chauffe n'excédant pas 24 h.

$Cd_4V_2O_9$, haute temp.		$Cd_4V_2O_9$, basse temp.	$\frac{I}{I_0}$.	$Cd_2V_2O_7$.		CdV_2O_6.	
4,96	m	8,02	16	5,45	F	6,46	m
4,48	f	7,57	16	4,84	F	4,46	F
3,74	tf	6,94	12	4,46	tf	4,34	tf
3,44	tf	6,74	12	3,44	f	3,30	TF
3,10	F	6,19	12	3,34	F	3,23	TF
3,00	F	5,96	7	3,29	TF	3,17	tf
2,87	m	5,64	9	3,17	TF	3,10	F
2,84	F	5,47	9	2,75	F	2,78	TF
2,76	f	5,04	18	2,73	F	2,73	tf
2,71	f	4,81	25	2,59	tf	2,49	F
2,64	f	4,52	9	2,55	m	2,34	F
2,51	m	4,46	9	2,49	m	2,30	f
2,21	tf	4,21	8	2,42	m	2,24	m
2,15	tf	4,13	9	2,38	f	2,16	m
1,99	tf	4,04	8	2,30	F	2,14	m
1,97	tf	3,80	6	2,25	tf	1,95	f
1,92	tf	3,77	8	2,24	f	1,93	F
1,83	tf	3,58	6	2,21	m	1,78	TF
1,72	tf	3,48	11	2,13	f	1,77	m
1,70	tf	3,40	30	2,04	tf	1,69	F
1,61	tf	3,33	16	2,00	F	1,65	tf
1,57	tf	3,31	22	1,90	f	1,65	tf
1,54	tf	3,29	35	1,83	f	1,63	tf
1,51	tf	3,23	10	1,82	m	1,62	tf
		3,17	31	1,80	m	1,56	F
		3,13	16	1,75	tf	1,55	m
		2,99	100	1,74	F	1,54	m
		2,93	94	1,72	m	1,53	m
		2,92	14	1,68	tf	1,48	tf
		2,87	58	1,66	m	1,44	tf
		2,85	71	1,64	tf	1,42	tf
		2,81	9	1,63	m	1,41	tf
		2,78	50	1,61	F	1,38	tf
		2,77	74	1,60	f	1,37	m
		2,75	26	1,58	f	1,35	tf
		2,73	26	1,51	m	1,31	m
		2,72	70	1,50	f	1,26	m
		2,71	70	1,48	tf (flou)	1,25	f
		2,69	16	1,45	m	1,24	f
		2,66	7	1,44	f	1,21	tf
		2,63	12	1,41	m	1,20	tf
		2,61	11	1,37	tf	1,18	tf
		2,59	8	1,35	f	1,17	f
		2,57	9	1,34	tf		
		2,54	9	1,32	tf		
		2,51	25	1,31	tf		
		2,49	16	1,30	tf		
		2,47	12	1,29	tf		
		2,42	6	1,29	tf		
		2,40	8	1,29	f		

d est exprimée en angströms.

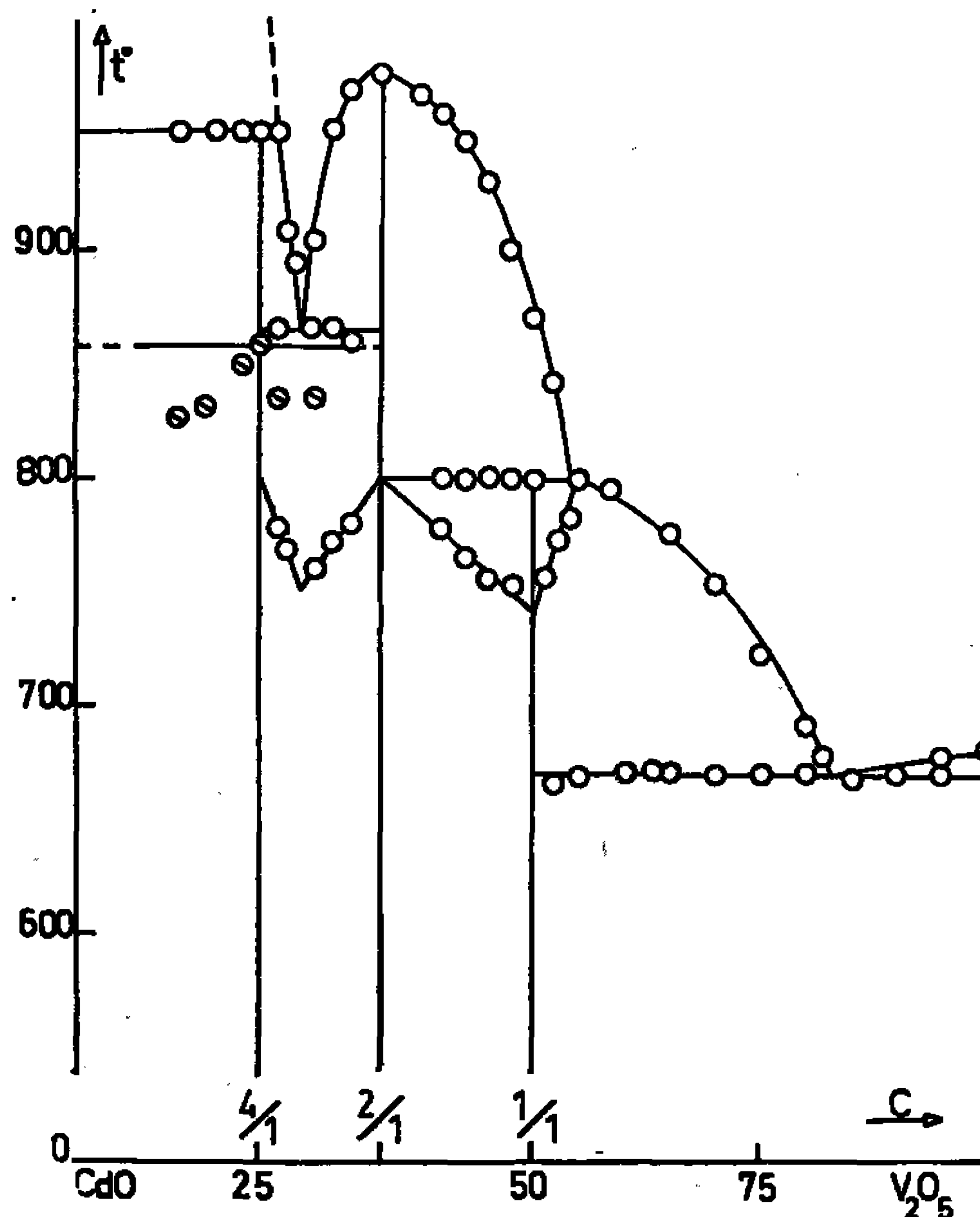
$Cd_4V_2O_9$, basse temp.	$\frac{I}{I_0}$.
1,45	8
1,43	8
1,42	7
1,41	6
1,40	7
1,39	7
1,37	8
1,36	6
1,34	5

$Cd_4V_2O_9$, basse temp.	$\frac{I}{I_0}$.
2,35	9
2,32	7
2,30	12
2,27	12
2,26	20
2,23	16
2,22	19
2,21	16
2,18	8
2,17	6
2,13	8
2,09	22
2,06	12
2,03	6
2,02	6
2,00	12
1,98	9
1,95	12
1,95	12
1,94	9
1,92	6
1,88	7
1,87	11
1,84	7
1,82	8
1,80	6
1,78	6
1,77	8
1,75	16
1,75	11
1,74	25
1,73	9
1,72	12
1,71	14
1,69	7
1,68	11
1,67	16
1,66	11
1,66	11
1,64	21
1,62	14
1,61	22
1,60	14
1,58	6
1,56	8
1,56	8
1,54	11
1,51	12
1,50	9
1,50	7
1,47	8
1,46	8

$Cd_2V_2O_7$.	
1,27	tf
1,26	tf
1,25	f
1,24	tf
1,23	tf
1,22	tf
1,21	tf
1,18	tf

Les deux composés $Cd_4V_2O_9$ et $Cd_2V_2O_7$ [1] ont été obtenus par voie aqueuse, de même que le composé CdV_2O_6 [2].

Les résultats de notre étude en solution aqueuse sont différents : par conversion entre Cd $(CH_3CO_2)_2$ et $NaVO_3$, nous avons retrouvé $Cd_2V_2O_7$ et, par réaction entre Cd $(NO_3)_2$ et $NaVO_3$, nous avons obtenu un précipité jaune cristallin qui, par chauffage à 700°, donne CdV_2O_6, souillé de traces de $Cd_2V_2O_7$. En opérant en milieu fortement ammoniacal, nous avons



également mis en évidence un sel qui conduit par chauffage vers 600° à $Cd_2V_2O_7$. Nous n'avons pas retrouvé le composé $Cd_4V_2O_9$.

Le tableau rassemble les données des spectres Debye-Scherrer pour les quatre espèces cristallines rencontrées ici. Notons que, malgré un long recuit, le cliché de la forme « haute température » de $Cd_4V_2O_9$ présente des raies peu nettes et peu intenses.

(*) Séance du 9 janvier 1967.

(1) GUITER, *Ann. Chim.*, 15, 1941, p. 5-32.

(2) ZOLOTAVIN, *Zhur. Anal. Khim.*, 2, 1947, p. 364-372.

(*Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences, Sorbonne, Paris,* 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le sulfate double* $Na_2Mn(SO_4)_2$ *anhydre et sur ses hydrates*. Note (*) de MM. **Louis Cot** et **Pierre Silber**, présentée par M. Georges Champetier.

Thermogravimétrie, analyse thermique, tensiométrie, diffractométrie X permettent de caractériser les deux hydrates $Na_2Mn(SO_4)_2$, 2 H_2O et $Na_2Mn(SO_4)_2$, H_2O, ainsi que deux variétés cristallines du sel anhydre avec transformation irréversible. Il n'y a pas isomorphisme entre ces sels de manganèse II et ceux de cuivre II de formule identique.

Les deux systèmes Na_2SO_4-$MnSO_4$-H_2O et Na_2SO_4-$CuSO_4$-H_2O se ressemblent : apparition comme phases solides, dans chacun d'eux, à côté des sulfates simples plus ou moins hydratés, d'un sel double de formule $Na_2M_n(SO_4)_2$, $2H_2O$. Ces sels doubles possèdent la solubilité congruente et des domaines de cristallisation d'étendue comparable à une température donnée [(1), (2)]. On peut se demander si l'analogie des systèmes de solubilité s'étend à d'autres propriétés des deux sulfates doubles. Solubilité dans l'eau mise à part, il semble qu'on ignore à peu près tout des propriétés du sel double de manganèse. Nous avons donc étudié sa thermolyse et ses produits de décomposition de manière à rendre possible une comparaison avec le sel double de cuivre qui a fait l'objet d'une Note précédente (3). Les techniques utilisées sont : thermogravimétrie à l'air et sous vide (montée de température de 10°/h), analyse thermique différentielle, tensiométrie dans le système $Na_2Mn(SO_4)_2$-H_2O_{vap} et diffractométrie X. Voici nos conclusions.

A. Sous vide entretenu (10 mm^{-4} de mercure), l'hydrate $Na_2Mn(SO_4)_2$, $2H_2O$ perd son eau entre 90 et 135°C et donne l'espèce cristalline $Na_2Mn(SO_4)_2$ stable jusque vers 570°C. Au-dessus, la réaction suivante est stœchiométrique et laisse un résidu pulvérulent :

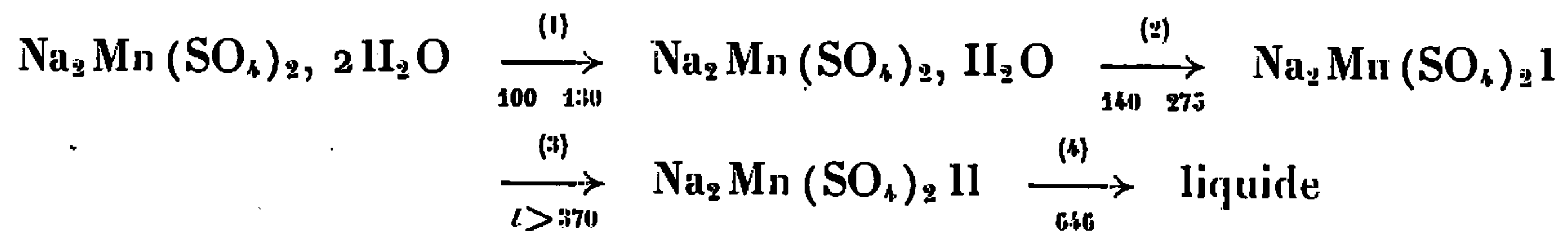


$$3Na_2Mn(SO_4)_2 \rightarrow 3Na_2SO_4 + Mn_3O_4 + 3SO_2\nearrow + O_2\nearrow$$

Sous vide entretenu moins poussé (5.10^{-1} mm de mercure), la décomposition du sel anhydre ne débute que vers 620°C, donc pratiquement comme l'air. Une opération de thermogravimétrie se solde alors par une perte de poids totale très supérieure, jusqu'à 10 %, à celle correspondant à la réaction ci-dessus. Le résidu est une masse vitreuse de composition variable et de constitution non définie; aucune phase n'y est identifiable aux rayons X.

Sous vide, la stabilité thermique du sel double anhydre de manganèse est remarquable si l'on se rappelle la fragilité du sel correspondant du cuivre qui commence à perdre de l'anhydride sulfurique dès la température à laquelle il est formé à partir de son dihydrate.

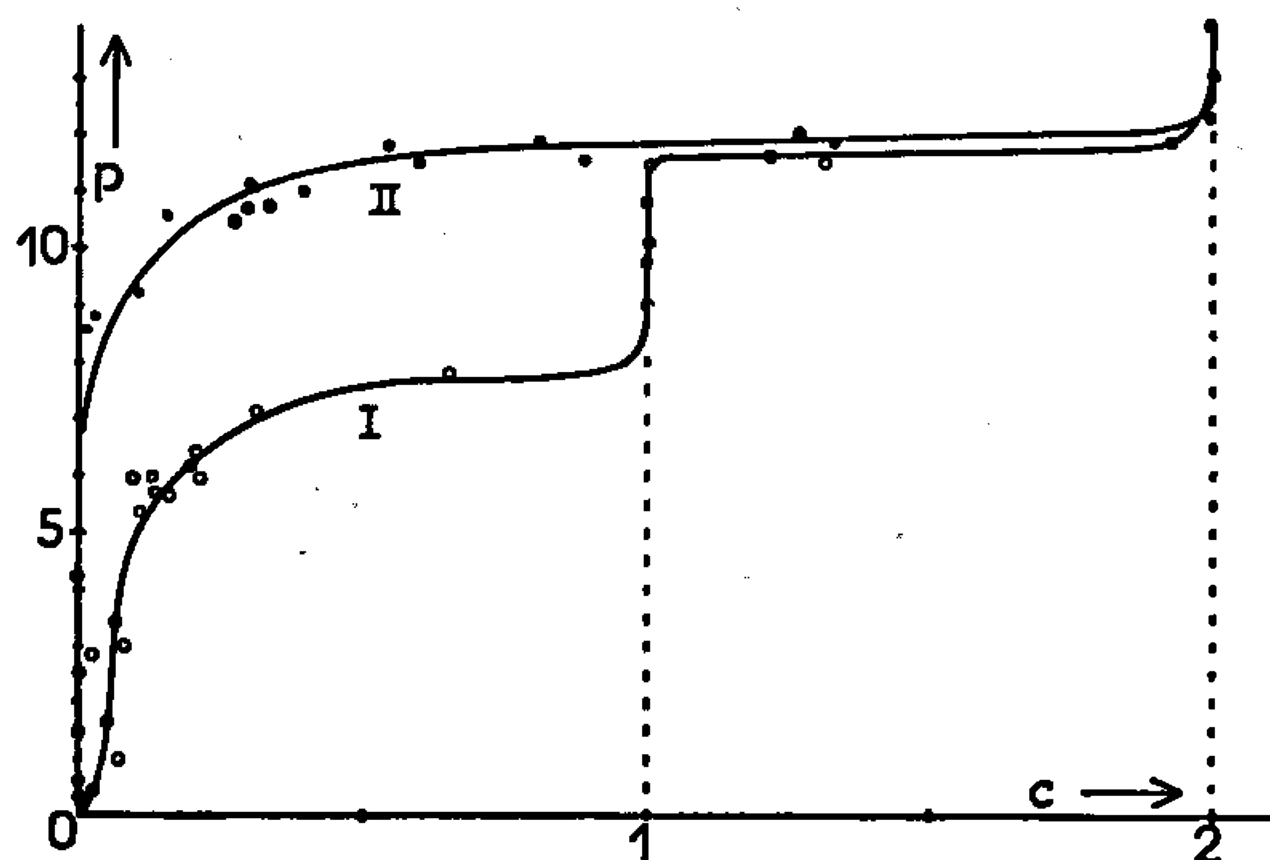
B. A l'air, la formation des phases suivantes a été mise en évidence par élévation de température :



$$Na_2Mn(SO_4)_2, 2H_2O \xrightarrow[100\ 130]{(1)} Na_2Mn(SO_4)_2, H_2O \xrightarrow[140\ 275]{(2)} Na_2Mn(SO_4)_2 I \xrightarrow[t>370]{(3)} Na_2Mn(SO_4)_2 II \xrightarrow[646]{(4)} \text{liquide}$$

1° Le dihydrate perd son eau en deux temps, donnant d'abord un monohydrate de domaine d'existence très petit. Ce monohydrate peut être isolé en chauffant du dihydrate entre 100 et 110°C jusqu'à poids constant.

On ne connaît pas de monohydrate pour le sulfate double de cuivre $Na_2Cu(SO_4)_2$.



Tensions d'hydratation *p*, en millimètres de mercure, en fonction du nombre *c* de molécules d'eau par mole de sel double anhydre. I : forme cristalline I; II : forme cristalline II.

2° La déshydratation du monohydrate est commencée à 140° et se termine vers 275° dans les conditions expérimentales utilisées. Elle s'opère en deux étapes : perte assez rapide de 0,8 mole d'eau en moyenne avec production d'un résidu amorphe aux rayons X, puis élimination lente du restant d'eau au-dessus de 175°. Le début de chacune des deux étapes est marqué par un effet endothermique reproductible. La température où intervient le ralentissement de la déshydratation dépend quelque peu des conditions expérimentales (vitesse de chauffe, géométrie de l'échantillon, état de division). Mais en variant ces facteurs, le phénomène a toujours été retrouvé pour une teneur résiduelle de 0,16 à 0,20 mole d'eau par $Na_2Mn(SO_4)_2$. Ce phénomène ne traduit pas la formation, même transitoire, d'un composé défini de degré d'hydratation inférieur à 1. Il correspond à des conditions cinétiques particulières qui se manifestent pour une teneur en eau à peu près fixe du résidu solide. Il semble de nature comparable à celui rencontré avec l'hydrate $MnSO_4$, H_2O et qui est discuté ailleurs ([4]).

3° L'espèce anhydre $Na_2Mn(SO_4)_2$ se maintient, sans se décomposer en sulfates simples, et pratiquement sans perdre d'anhydride sulfurique, jusqu'à la fusion qui se produit à 646°C. Elle subit une transformation cristalline irréversible au-dessus de 370°C.

Lors de l'obtention des solides anhydres à partir du dihydrate, la cristallinité des échantillons n'apparaît satisfaisante qu'après traitement à 300°C pendant 24 h pour la variété I, à 400°C pendant 48 h pour la variété II.

Une fois la variété II formée, le retour à la variété I n'a pu être opéré que par voie indirecte : passage par le dihydrate dont la déshydratation fournit toujours la variété I.

Deux variétés cristallines avaient aussi été signalées pour le sel $Na_2Cu(SO_4)_2$, mais avec transformation réversible ([3]).

C. L'hydratation des deux formes cristallines du sel $Na_2Mn(SO_4)_2$ a été étudiée par voie isotherme en vase clos. La figure donne un exemple de résultats à 20°C.

L'existence d'un monohydrate est confirmée; un domaine de stabilité est apparemment mis en évidence entre 8,5 et 11,4 mm de mercure, mais par hydratation de la forme anhydre I seulement. Le monohydrate passe inaperçu lors de l'hydratation de la forme anhydre II qui donne finalement le même dihydrate que la variété I.

Pour ce qui est de l'ensemble de notre étude tensiométrique, tout donne à craindre que des états d'équilibre définis ne sont atteints qu'avec difficulté : lenteur avec laquelle des tensions apparemment fixes s'établissent; reproductibilité peu satisfaisante des mesures, particulièrement pour les degrés d'hydratation faibles; mauvaise cristallinité des produits d'hydratation. Cette remarque vaut pour la région de compositions où l'aspect de l'isotherme paraît compatible avec l'existence d'équilibres définis entre les deux hydrates du sulfate double et la vapeur d'eau ($1 \leqq c \leqq 2$). En effet, s'il y avait véritablement équilibre, le dihydrate devrait perdre de l'eau sous des tensions inférieures à 11,4 mm de mercure à 20°C. Or il n'en est rien. Le dihydrate se maintient, même sous vide et en présence d'anhydride phosphorique. La réversibilité de l'hydratation ne s'observe qu'à la suite d'une élévation de température. Le domaine de stabilité du monohydrate révélé par hydratation du sel anhydre ne peut donc être considéré que comme un domaine de stabilité apparent.

D. Les diagrammes Debye-Scherrer des différentes phases définies rencontrées ont été établis au diffractomètre à compteur avec le rayonnement monochromatique K_α du fer. Voici les distances interréticulaires

et les intensités relatives correspondantes qui permettent leur identification :

$Na_2Mn(SO_4)_2, 2H_2O$: 6,47 (45), 5,57 (30), 5,11 (100), 4,22 (45), 3,69 (40), 3,41 (65), 3,34 (65), 3,282 (50), 3,236 (50), 3,124 (45), 3,003 (100), 2,796 (10), 2,744 (50), 2,688 (35), 2,635 (15), 2,578 (30), 2,567 (30), 2,352 (35), 2,248 (25), 2,220 (5), 2,161 (15), 2,117 (10), 2,068 (10), 2,055 (10), 2,015 (10), 1,978 (15), 1,847 (15), 1,824 (10), 1,765 (15), 1,709 (60), 1,696 (10), 1,683 (5),....

$Na_2Mn(SO_4)_2, H_2O$: 6,15 (25), 4,08 (10), 3,76 (10), 3,31 (100), 3,17 (5), 3,14 (5), 3,07 (5), 3,00 (80), 2,92 (30), 2,73 (10), 2,623 (20), 2,606 (15), 2,508 (10), 2,477 (5), 2,265 (5), 2,192 (15), 2,143 (5), 2,110 (10), 2,089 (5), 2,035 (5), 2,003 (5),....

$Na_2Mn(SO_4)_2$ I : 5,74 (35), 3,94 (15), 3,68 (45), 3,59 (30), 3,44 (35), 3,22 (15), 3,15 (95), 2,98 (50), 2,94 (30), 2,87 (60), 2,816 (100), 2,738 (20), 2,617 (10), 2,595 (5), 2,578 (30), 2,551 (20), 2,477 (25), 2,379 (10), 2,260 (20), 2,228 (15), 2,177 (10), 2,146 (25), 2,089 (15), 2,015 (10), 1,978 (10),....

$Na_2Mn(SO_4)_2$ II : 4,58(25), 4,38 (20), 3,84 (100), 3,74 (100), 3,53 (10), 3,27 (10), 3,21(25) 3,18 (5), 3,10 (25), 2,92 (20), 2,89 (50), 2,85 (40), 2,796 (50), 2,567 (50), 2,534 (45), 2,256 (10), 2,232 (10), 2,204 (10), 2,169 (15), 2,096 (10), 1,987 (10), 1,953 (10), 1,915 (10), 1,871 (30),...

Les systèmes cristallins de ces solides restent indéterminés. Mais un isomorphisme entre dihydrates, ou entre formes anhydres des sels doubles de manganèse et de cuivre, respectivement, est exclu.

En résumé, des différences de propriété importantes sont manifestées entre composés de formules identiques des deux familles de sulfates doubles étudiés. On remarque notamment que les deux hydrates $Na_2Mn(SO_4)_3 2H_2O$ et $Na_2Cu(SO_4)_2, 2H_2O$ possèdent des structures cristallines distinctes. Cette absence d'isomorphisme peut surprendre à première vue. Car on connait par ailleurs des sels doubles de manganèse et de cuivre de formule $M^I_2M^{II}(SO_4)_2, 6H_2O$, qui font partie de la série des schoenites, ou sels de Tutton, dont l'isomorphisme est remarquable. Dans ces schoenites, M^I est un cation volumineux; dans nos deux hydrates, le cation monovalent est un alcalin de petit rayon. Il s'ensuit que des différences entre cations divalents, qui sont secondaires dans des sulfates doubles lorsque le cation monovalent est volumineux, peuvent devenir prépondérantes dans ceux de cation monovalent de petit rayon. Des essais sont en cours pour vérifier et pour préciser l'influence du rayon du cation monovalent dans d'autres sulfates doubles de cations divalents.

(*) Séance du 23 janvier 1967.

(1) CAVEN et JOHNSTON, *J. Chem. Soc.*, 130, 1927, p. 2358.
(2) CAVEN et JOHNSTON, *J. Chem. Soc.*, 131, 1928, p. 2506.
(3) SILBER et COT, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 312.
(4) COT, *Thèse*, Montpellier, 1966; *Revue de Chimie minérale*, 4, 1967, p. 27.

(Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie minérale C, rue P. Parguel, Montpellier, Hérault.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'existence d'une nouvelle phase dans le système chrome-soufre : le polysulfure de chrome* Cr_2S_5. Note (*) de MM. **Alain Noël**, **Joseph Tudo** et **Gabriel Tridot**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans le système chrome-soufre une nouvelle phase sulfurée Cr_2S_5 a été mise en évidence par étude en tube scellé et par examen thermogravimétrique : cette phase, peu stable, caractérisée par son spectre X, est un polysulfure de chrome trivalent.

La grande réactivité du sesquisulfure de chrome obtenu à 500°C par action de l'hydrogène sulfuré sur le sulfate de chrome anhydre nous a fait rechercher la possibilité de préparer des sulfures de chrome supérieurs.

Des mélanges constitués de ce sesquisulfure et de soufre dans des compositions comprises entre $CrS_{1,5}$ et CrS_{10} sont chauffés à 250°C pendant

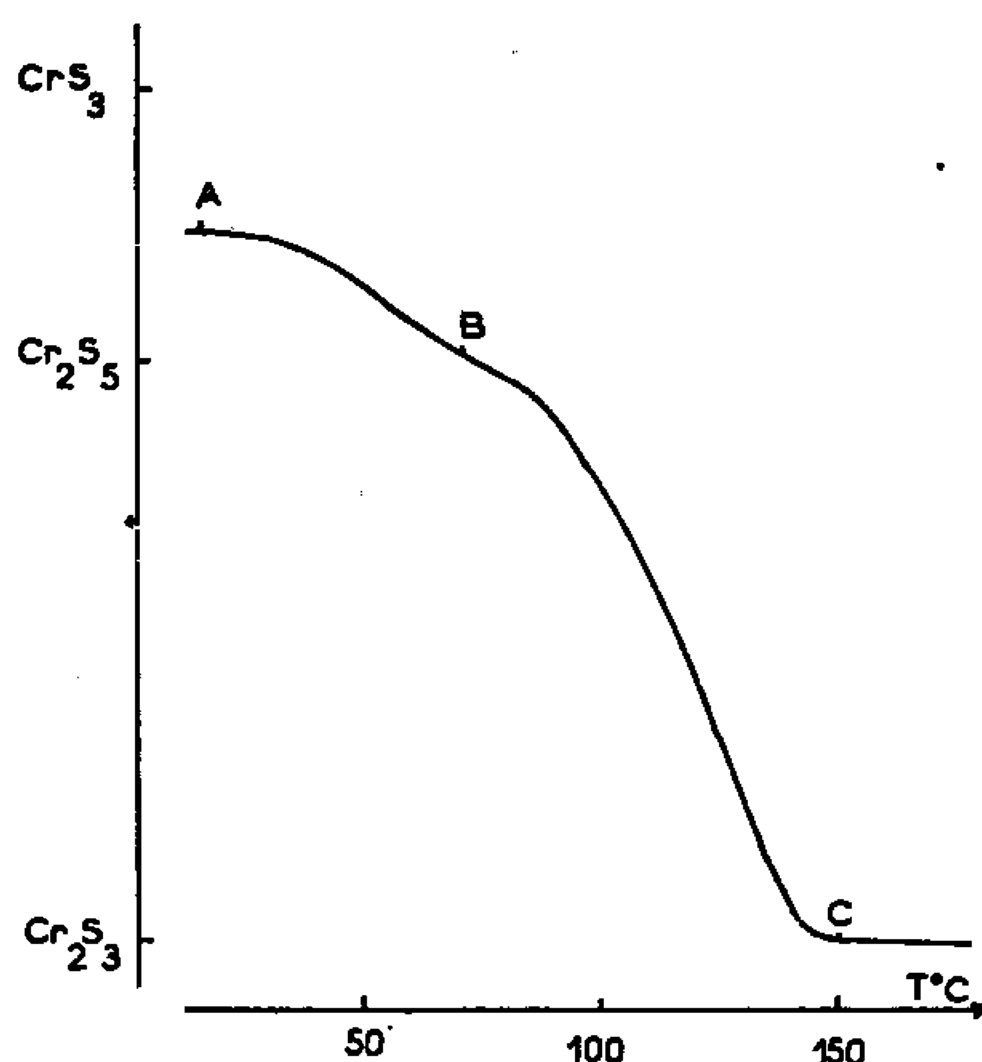


Fig. 1.

10 jours en tubes de verre scellés sous vide. L'examen radiocristallographique des divers résidus formés après trempe révèle des raies nouvelles dès la composition CrS_2 et la présence du soufre orthorhombique au-delà de CrS_3.

Pour préciser cette nouvelle phase nous avons effectué une étude thermogravimétrique sous vide sur un résidu précédent de composition voisine de CrS_3. Sur la courbe (*fig.* 1) obtenue lors d'un chauffage à 40°C/h sous vide entretenu de 10^{-2} mm de mercure, un départ de soufre libre s'observe dès 40°C, et un court palier apparaît vers 70°C (B). L'analyse cristallographique indique la présence à 150°C de la phase Cr_2S_3 et identifie le produit B à celui observé dans l'étude en tubes scellés. L'analyse chimique lui attribue la formule globale $CrS_{2,50}$ confirmant l'interprétation de la courbe thermopondérale. Une étude identique effectuée sur un composé de formule $CrS_{2,50}$

obtenu en tube scellé montre que la dégradation ne débute qu'à 70°. Le tableau I, reproduit le spectre X de Cr_2S_5 ; les raies de Cr_2S_3 se retrouvent partiellement ce qui est fréquent dans le système chrome-soufre car le soufre forme la charpente de la structure cristalline.

La phase Cr_2S_5 ne s'obtient plus avec Cr_2S_3, bien cristallisé, préparé à 900°C par action d'H_2S sur le sulfate de chrome : la combinaison du soufre avec le sesquisulfure n'est possible que si celui-ci est très réactif.

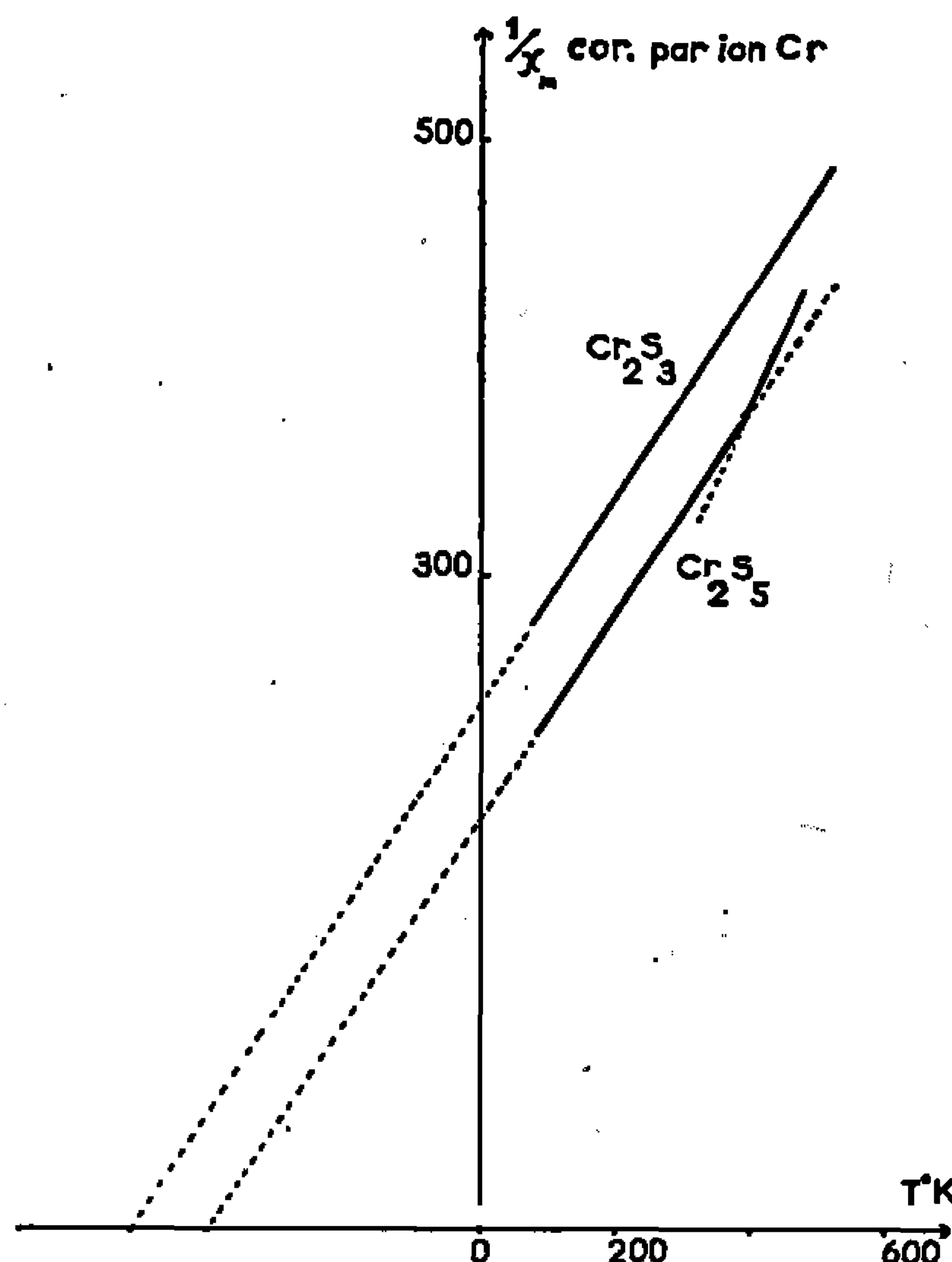


Fig. 2.

Ce produit doit être considéré comme un polysulfure puisque l'étude magnétique indique que le chrome est au degré d'oxydation 3 :

$$\mu_{eff} \text{ pour } Cr_2S_3 = 4,15\,\mu_B \quad \text{et} \quad \mu_{eff} \text{ pour } Cr_2S_5 = 4,17\,\mu_B.$$

La figure 2 représente, pour Cr_2S_3 et Cr_2S_5, les variations de l'inverse de la susceptibilité moléculaire corrigée du diamagnétisme des ions en fonction de la température. Une cassure vers 390°K s'observe dans l'étude de Cr_2S_5 sous vide et caractérise sa décomposition en Cr_2S_3 et S qui se condense sur les parois froides. Cr_2S_5 suit la loi de Curie-Weiss jusqu'à sa dégradation (la constante de Weiss déterminée par extrapolation est de 428° ± 3).

Ce sulfure est peu stable, il ne se forme plus si les tubes scellés sont chauffés au-dessus de 300°C comme le confirme un examen radiocristallographique après trempe.

A l'air et à la température ordinaire. le composé évolue pour donner après 15 jours un mélange de Cr_2S_3 et de soufre α. Un lavage au sulfure de carbone le détruit pour ne laisser qu'un résidu de Cr_2S_3.

TABLEAU I.

θ	d(Å).	$\frac{I}{I_0}$.	θ.	d(Å).	$\frac{I}{I_0}$.
6,785	6,48	5	14,54	3,07	10
7,275	6,08	10	15,10	2,96	10
7,97	5,55	40	17,12	2,62	100
10,15	4,37	25	22,35	2,02	50
11,87	3,74	20	26,77	1,71	100
12,18	3,65	20	29,35	1,57	15
12,87	3,46	10	32,54	1,43	15
14,07	3,17	15	33,64	1,39	15

Par thermogravimétrie sous oxygène, Cr_2S_5 perd du soufre à partir de 180°C pour donner à 260°C la phase Cr_2S_3 qui s'oxyde ensuite.

En conclusion, la combinaison en tube scellé à 250°C, du soufre au sesquisulfure de chrome préparé à 500°C par action de l'hydrogène sulfuré sur le sulfate de chrome, nous a permis d'isoler une nouvelle phase polysulfurée Cr_2S_5 caractérisée par son spectre de diffraction X et appartenant au degré d'oxydation 3 du chrome. C'est un composé peu stable : le soufre, en excès sur la composition Cr_2S_3, peut être facilement éliminé, le produit de dégradation étant toujours le sesquisulfure.

(*) Séance du 23 janvier 1967.

(*Laboratoire de Chimie minérale appliquée,*
Faculté des Sciences, 104, *rue Jeanne-d'Arc, Lille, Nord.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Le bromosulfate de potassium.* Note (*) de MM. **Serge Noël, Michel Wartel** et **Joseph Heubel**, présentée par M. Georges Champetier.

Le bromosulfate de potassium est obtenu par action d'une solution de SO_3 sur une solution de KBr dans SO_2 liquide vers —30°. La décomposition thermique en a été étudiée.

L'hydrolyse donne du sulfate acide et HBr, l'ammonolyse conduit à un mélange d'imidodisulfate et de bromure d'ammonium avec peut-être de l'amidosulfate.

Si les données sur des chlorosulfates, en particulier le chlorosulfate de sodium sont assez nombreuses, il semble que les bromosulfates ne soient pas connus quoique l'acide correspondant ait été préparé ([1]). Cela est dû au caractère réducteur des bromures.

En 1940 en effet, Fioretti et Croatto ([2]) faisant réagir SO_3 anhydre, gaz ou liquide *en excès* sur KBr à température ambiante, obtiennent du trisulfate de potassium, du brome et de l'anhydride sulfureux suivant :



$$2\,KBr + 4\,SO_3 \rightarrow K_2S_3O_{10} + Br_2 + SO_2$$

Afin de minimiser l'action réductrice du bromure nous avons réalisé la même réaction à température plus basse et, profitant de la solubilité de KBr dans SO_2, nous avons utilisé l'anhydride sulfureux comme solvant comme l'a fait Weinreich pour des réactions analogues ([3]). *Voir* aussi ([4]).

Le bromure de potassium broyé est séché à 400° au four électrique, puis introduit dans un tube d'Allihn. On condense ensuite SO_2 à — 50° jusqu'à dissolution complète, favorisée par une agitation magnétique. La solution est maintenue sur la fritte par une légère surpression d'azote sec. SO_3 obtenu par distillation d'oléum est introduit dans une ampoule à brome dans laquelle on condense SO_2. Les deux solutions sont maintenues aux environs de — 30° grâce à deux jaquettes thermostatées en série. On introduit alors la solution de SO_3 par petites fractions dans la solution de KBr. Il se produit aussitôt une précipitation avec léger jaunissement de la solution. On s'arrange pour avoir un excès de solution de KBr, puis on filtre et lave à SO_2 pour éliminer le réactif en excès. Le résidu solide est maintenu pendant quelques minutes sous pression réduite. A la suite de cette opération, on obtient un solide blanc parfaitement pulvérulent, qui semble relativement stable même à température ordinaire en l'absence rigoureuse d'humidité. Néanmoins nous le conservons à — 78°.

Voici à titre d'exemple trois résultats d'analyse :

	Trouvé (moles $\times 10^3$).					Bilan	Bilan en moles $\times 10^3$.		
Masse (g).	S.	Br.	K.	H^+ trouvé.	H^+ calculé.	pondéral (masse en g).	KSO_3Br.	$KHSO_4$.	KBr.
1,000...	4,82	4,82	5,19	9,6	9,3	0,980	4,45	0,37	0,37
1,000...	4,88	4,63	5,07	9,5	9,3	0,967	4,44	0,44	0,19
1,000...	4,86	4,80	5,06	9,4	9,46	0,976	4,60	0,26	0,20

On voit que les rapports S/Br et K/S sont voisins de 1 tout en étant en règle générale légèrement supérieurs à cette valeur. L'interprétation la plus logique, compte tenu des résultats actuels, consiste à admettre que le produit obtenu avec un excès de KBr en entraîne lors de la précipitation et que l'hydrolyse consécutive aux manipulations forme $KHSO_4$ avec libération de HBr comme nous le verrons plus loin. D'ailleurs le produit fume abondamment à l'air humide, ce qui n'est pas le cas en atmosphère sèche.

Avec cette hypothèse le pourcentage moléculaire de KSO_3Br avant hydrolyse serait de l'ordre de 95 %.

Acidité et bilan pondéral coïncident avec la théorie à environ 3 % près ou mieux. Nous nous efforçons actuellement d'améliorer le dispositif expérimental en vue d'atteindre le produit pur.

Le thermogramme obtenu avec un programme de chauffe de 150°/h montre que la perte de poids s'amorce dès la température ordinaire. Elle devient importante entre 120 et 160°. Puis on observe un palier légèrement incliné entre 160 et 260°, suivi d'une deuxième perte rapide entre 260 et 340°. A 500° on atteint la constance de poids.

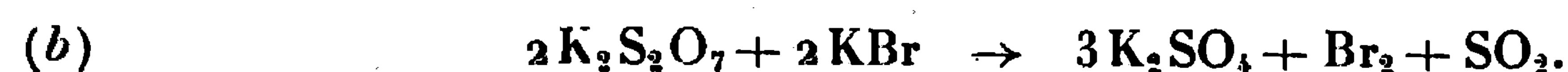
Le résidu solide obtenu à 160° est soumis à une extraction au Soxleth par SO_2 liquide. Cette extraction laisse un insoluble caractérisé par son diffractogramme et par son dosage comme étant $K_2S_2O_7$ pur. Dans le filtrat, après évaporation, on met en évidence KBr totalement exempt de S^{6+}. Le rapport moléculaire $KBr/K_2S_2O_7$ est voisin de 1 compte tenu de l'imprécision sur la pesée de KBr extrait et du fait que le soufre est excédentaire par rapport au brome dans l'échantillon initial. Par ailleurs, on constate que la phase insoluble contient aux erreurs expérimentales près les 2/3 du S^{6+} initial.

Il est donc à peu près certain que la première phase de la décomposition est analogue à celle de $NaSO_3Cl$ ([4]) et s'écrit :



$$(a) \qquad 6KSO_3Br \rightarrow 2K_2S_2O_7 + 2KBr + 2Br_2 + 2SO_2.$$

Après la deuxième perte on montre que le résidu final est totalement exempt de brome et neutre. Le bilan pondéral fait à partir des dosages de SO_4^{--} et K^+ prouve que ce résidu est du sulfate de potassium pur, on a donc



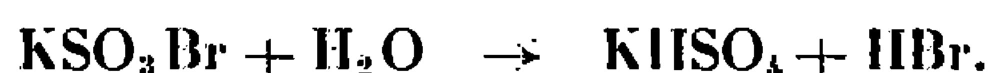
$$(b) \qquad 2K_2S_2O_7 + 2KBr \rightarrow 3K_2SO_4 + Br_2 + SO_2.$$

Cette partie de courbe a la même allure que celle qu'on obtient avec du disulfate et du bromure en proportions stœchiométriques. Avec les schémas (*a*) et (*b*) le rapport des pertes devrait être de 2. En fait il est voisin de 1,7, le produit initial étant impur et l'hydrolyse partielle étant inévitable dans les manipulations thermogravimétriques.

Cette hydrolyse a été étudiée en faisant passer à travers KSO_3Br un courant d'azote vecteur chargé d'humidité, à température ambiante.

L'échantillon diminue de masse et en fin d'essai la perte totale est voisine de 63 mg par millimole de KSO_3Br. Par ailleurs, seul l'halogène est éliminé à l'exclusion de S^{6+}.

Le résidu solide contient de faibles quantités de brome. Son diffractogramme est superposable à celui de $KHSO_4$. L'hydrolyse se fait donc suivant :



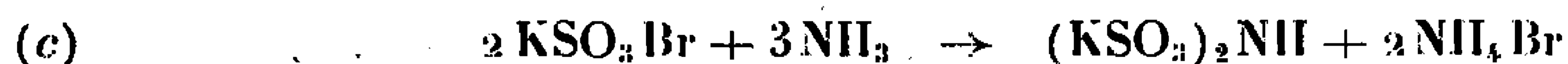
$$KSO_3Br + H_2O \rightarrow KHSO_4 + HBr.$$

Par action de NH_3 gaz dilué, suivie d'une extraction par l'ammoniac liquide, on obtient par évaporation du filtrat un solide dont le constituant principal est du bromure d'ammonium qui apparaît d'ailleurs nettement sur le cliché du mélange initial. La phase insoluble contient certainement de l'imidodisulfate de potassium et probablement de l'amidosulfate.

Les raies de l'imidodisulfate se retrouvent en effet dans le cliché X qui ne permet pas d'exclure *a priori* la possibilité d'existence d'amidosulfate en quantité plus faible. En fait l'imidodisulfate devrait être prépondérant en accord avec les observations de Sisler et Audrieth ([5]) qui pensent que la proportion d'imidodisulfate dans la réaction d'ammonolyse est inversement proportionnelle à la stabilité du dérivé de SO_3.

L'existence du groupement NH et peut-être NH_2 est prouvée aussi par la déflagration par chauffage avec NH_4NO_3 ([6]).

On a donc avec l'ammoniac au moins une réaction du type :



$$(c) \qquad 2\,KSO_3Br + 3\,NH_3 \rightarrow (KSO_3)_2NH + 2\,NH_4Br$$

Une telle réaction permet de considérer effectivement KSO_3Br comme un bromosulfate.

Signalons enfin que HCl gaz à température ordinaire est sans action sur KSO_3Br. Par contre, NOCl et $NOHSO_4$ réagissent.

D'autres essais sont en cours.

(*) Séance du 23 janvier 1967.

(1) Schmidt et Talsky, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 303, 1960, p. 210-216.
(2) Fioretti et Croatto, *Gazz. Acad. Ital.*, 70, 1940, p. 850.
(3) Weinreich, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2820.
(4) Hixon et Tenney, *Ind. and Eng. Chem.*, 33, nº 12, 1941, p. 1472.
(5) Sisler et Audrieth, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 3392.
(6) Canis et Heubel, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 708 et travaux inédits.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences de Lille, B. P. nº 36, Lille-Distribution, Nord.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude structurale d'un nouveau séléniure de titane,* Ti_9Se_4. Note (*) de Mme SIMONE BRUNIE et M. MAURICE CHEVRETON, transmise par M. Louis Néel.

On prépare une nouvelle phase titane-sélénium, caractérisée par son diagramme de diffraction X et dont la composition est proche de Ti_9Se_4. On trouve une maille orthorhombique simple : pour un composé $Ti_{2,21}Se$, $a = 3{,}43$; $b = 11{,}68$; $c = 14{,}47$ Å. Le groupe spatial probable est P *nn* 2 (C_{2v}^{10}) ou P *nnm* (D_{2h}^{12}).

Les études générales des séléniures de titane [(1) à (5)] se sont avérées délicates pour deux sortes de raisons; d'une part, le titane attaquant l'enceinte réactionnelle, il est difficile d'obtenir des produits purs et de composition définie; d'autre part, certaines structures rencontrées dépendent non seulement de la composition précise mais encore de l'histoire thermique des produits. Nous avons entrepris une étude systématique de ces composés titane-sélénium. Nous partons de sélénium en poudre et de titane en éponge. Les préparations (6) en tubes de silice scellés, à parois épaisses, revêtus intérieurement d'un mince film de carbone, conduisent à des produits purs dont la composition peut être vérifiée alors par grillage oxydant. Nous avons déjà décrit Ti_3Se_4 (7) et Ti_5Se_8 (8) à structures lacunaires ordonnées dérivées du type B 8. En faisant varier les compositions et les traitements thermiques, nous avons décelé plusieurs phases nouvelles et isolé certaines d'entre elles dont l'étude est en cours.

Nous décrivons ici un composé caractérisant une phase dont le domaine homogène s'étend au moins entre $Ti_{2,12}Se$ et $Ti_{2,43}Se$. Cette phase, que nous désignons provisoirement par Ti_9Se_4, apparaît fréquemment aux limites des grains de titane dans des étapes intermédiaires de réaction. Il s'agit probablement du « sous-séléniure » hypothétique de Grønvold et Langmyhr (4). Nos préparations comportant deux traitements thermiques entre 500 et 900°C, avec broyage intermédiaire, donnent des résultats reproductibles contrôlés par diffraction X. Des poudres obtenues, de couleur gris clair, nous n'avons pu isoler, jusqu'ici, aucun échantillon monocristallin.

Étude aux rayons X. — Les diagrammes en chambre de Guinier ($\lambda = Cu\ K_{\alpha_1}$) s'interprètent à l'aide d'une maille orthorhombique. Pour un composé $Ti_{2,21}Se$, les paramètres approchés sont : $a = 3{,}43$; $b = 11{,}68$; $c = 14{,}47$ Å. Les indices trouvés (tableau I) correspondent à une maille P. On observe en outre les règles suivantes : *a.* raies $hk0$: $h + k = 2n$; *b.* raies $h0l$: $l + h = 2n$. Il faut exclure alors les raies 100, 140 et 201 qui, *a priori*, pourraient être superposées aux raies 032, 052 et 154. Le symbole de diffraction est *mmm* P *nn*.; les groupes spatiaux possibles P *nn* 2 (C_{2v}^{10}) et P *nnm* (D_{2h}^{12}). Toutefois, la règle (*a*) ne repose que sur deux raies observées, 110 et 130, et l'absence de 120. On ne peut donc

TABLEAU I.

Diagramme de $Ti_{2,21}Se$. *Chambre de Guinier*; $\lambda(Cu K\alpha_1) = 1,54051$ Å.

Iobs	$10^5 \sin^2 \theta$ obs.	$10^5 \sin^2 \theta$ cal.	h k l
f	1135 ± 8	1134	002
f	1738 ± 8	1741	020
f+	2872 ± 11	2875	022
f	4204 ± 13	4200	031
f	4291 ± 13	4292	023
tf	4527 ± 13	4536	004
f+	4964 ± 14	4971	014
f+	5041 ± 14	5035	100
		5051	032
f+	5308 ± 14	5318	101
f+	5471 ± 15	5470	110
tf	5741 ± 15	5753	111
f-	6267 ± 16	6277	024
f	6474 ± 16	6468	033
f-	6604 ± 16	6604	112
m	7063 ± 17	7059	121
f	7235 ± 17	7247	041
f	7582 ± 17	7586	103
m	8953 ± 19	8952	130
m	9236 ± 19	9235	131
tf	9331 ± 19	9327	123
tf	9500 ± 19	9515	043
m	10004 ± 19	10006	114
f	10201 ± 19	10206	006
f	10621 ± 20	10641	016
m	11004 ± 20	11004	035
f	11168 ± 20	11164	051
tF	11312 ± 20	11312	124
tF	11500 ± 21	11500	044
		11503	133
f	12012 ± 21	11995	140
		12015	052
m+	12121 ± 21	12122	105
f+	12292 ± 21	12282	141
f+	12551 + 21	12557	115
m	13139 ± 21	13133	142
m	13458 ± 44	13432	053
		13488	134
tf	13854 ± 45	13863	125
f+	14089 ± 46	14051	045
		14123	036
m	14317 ± 46	14326	017
tf	14581 ± 46	14550	143
f+	15417 ± 47	15417	054
m	16225 ± 48	16220	063
tf	16505 ± 49	16535	144
tf	17141 ± 50	17170	046
tf	17817 ± 50	17808	037
f+	18574 ± 50	18579	018
tf	18917 ± 52	18926	107
f-	19149 ± 52	19158	136
f-	19381 ± 52	19361	117
F	20141 ± 53	20141	200
tf	20441 ± 53	20424	201
		20452	154
tf	20865 ± 53	20855	047
		20859	211
tf	21089 ± 54	21087	056
tf	21610 ± 54	21610	071
f	21837 ± 55	21838	162
tf	22036 ± 55	22061	038
f	22217 ± 55	22205	146
tf	22812 ± 55	22843	137
f	23254 ± 56	23255	163
f+	24706 ± 56	24704	029
f -	25107 ± 56	25108	048
		25112	214
f+	25900 ± 58	25875	066
		25890	147

Intensités : F, forte; m, moyenne; f, faible; t, très.
Forme quadratique : $10^5 \sin^2\theta = 5\,035,25\, h^2 + 435,25\, k^2 + 283,5\, l^2$.

pas éliminer en toute certitude le symbole de diffraction *mmm* P *n*.., c'est-à-dire, les groupes spatiaux P *mn* 2_1 (C_{2v}^7) et P *mmn* (D_{2h}^{13}). Nous essayons maintenant d'obtenir des monocristaux.

Parmi les autres produits préparés, nous avons observé, pour des compositions voisines de $Ti_{0,90}Se$, une structure lacunaire ordonnée dérivée du type B 8, différente des variétés connues, mais, qui devrait relever des schémas généraux simples déjà établis [(6), (9)]. Il semble nécessaire par contre de compléter ces mêmes schémas pour les relier à une structure lacunaire nouvelle, également dérivée de B 8, qui apparaît au voisinage de $Ti_{0,70}Se$. Les monocristaux recueillis doivent nous permettre une étude détaillée de ces deux structures.

(*) Séance du 4 janvier 1967.

(1) P. Ehrlich, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 260, 1949, p. 1.
(2) F. K. Mc Taggart et A. D. Wadsley, *Austral. J. Chem.*, 11, 1958, p. 445.
(3) H. Hahn et P. Ness, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 302, 1959, p. 17.
(4) F. Grønvold et F. J. Langmyhr, *Acta Chem. scand.*, 15, 1961, p. 1949.
(5) P. Bernusset, *Thèse*, Paris, 1965.
(6) S. Brunie, *Thèse de 3e cycle*, Lyon, 1964.
(7) M. Chevreton et F. Bertaut, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1275.
(8) M. Chevreton et S. Brunie, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 87, 1964, p. 277.
(9) M. Chevreton, E. F. Bertaut et S. Brunie, *Colloque*, 1965, Assoc. franç. Crist.; *Bull. Soc. scient. Bretagne*, 9, 1964, p. 77.

(*Institut National des Sciences appliquées,*
20, *avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses et étude de quelques propriétés chimiques du disulfure de bis-(triphénylsilyle).* Note ([*]) de MM. **Bernard Martel** et **Norbert Duffaut**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Les auteurs ont synthétisé de deux manières différentes le disulfure de bis-(triphénylsilyle). Ils ont étudié l'action de divers composés organiques, organométalloïdiques et organosiliciés sur ce dérivé et ont mis en évidence deux types de réactions faisant intervenir dans un premier stade une scission, soit de la liaison Si-S, soit de la liaison S-S.

1. Synthèses. — Aucune préparation de disulfures organosiliciés de formule $R_3Si-S-S-SiR_3$ n'a jamais, à notre connaissance, été mentionnée jusqu'à ce jour. Nous avons synthétisé le disulfure de triphénylsilyle de deux manières.

La première méthode consiste à introduire, lentement, sous agitation de l'iode dissous dans l'éther dans une solution éthérée et refroidie à — 10°, de triphénylsilanethiolate de sodium. Après élimination du solvant et extraction puis cristallisation dans le benzène, nous isolons le disulfure de bis-(triphénylsilyle); Rdt 73 %; F 184°; $C_{36}H_{30}S_2Si_2$: calculé %, C 74,22, H 5,15; S 11,00; Si 9,62; trouvé %, C 74,22; H 5,18; S 11,02; Si 9,73.

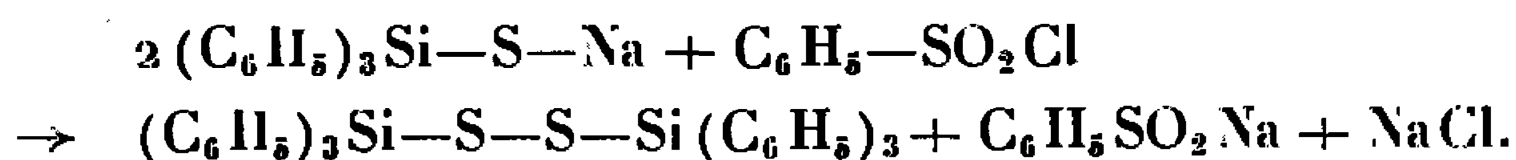
L'équation de la réaction est la suivante :



$$2\,(C_6H_5)_3SiSNa + I_2 \rightarrow (C_6H_5)_3Si-S-S-Si\,(C_6H_5)_3 + 2\,NaI.$$

Dans la deuxième méthode, nous faisons réagir le chlorure de benzènesulfonyle sur le triphénylsilanethiolate de sodium en solution dans l'éther, et obtenons, après élimination du solvant, extraction puis cristallisation dans le benzène, le disulfure de bis-(triphénylsilyle) (I), Rdt 88 %, F 184°, dont le spectre infrarouge est identique à celui du composé obtenu par la première méthode.

L'équation de la réaction est la suivante :



$$2\,(C_6H_5)_3Si-S-Na + C_6H_5-SO_2Cl$$
$$\rightarrow (C_6H_5)_3Si-S-S-Si\,(C_6H_5)_3 + C_6H_5SO_2Na + NaCl.$$

2. Propriétés. — Éthanolyse. — Par chauffage, au reflux, d'un mélange de 2,6 g de (I) et de 50 ml d'éthanol absolu, pendant 40 mn, nous recueillons, après refroidissement, 0,11 g de soufre, F 112° (Rdt 78 %) et 2,55 g d'éthoxytriphénylsilane, F 64° (Rdt 94 %).

L'équation de la réaction est la suivante (A) :



$$(C_6H_5)_3Si-S-S-Si\,(C_6H_5)_3 + 2\,C_2H_5OH \rightarrow 2\,C_2H_5OSi\,(C_6H_5)_3 + S + H_2S.$$

Kharasch avait indiqué ([1]) que la scission de la liaison S—S des disulfures organiques par les alcools n'est pas possible en raison du faible caractère nucléophile de ces composés vis-à-vis du soufre. Dans notre cas, il

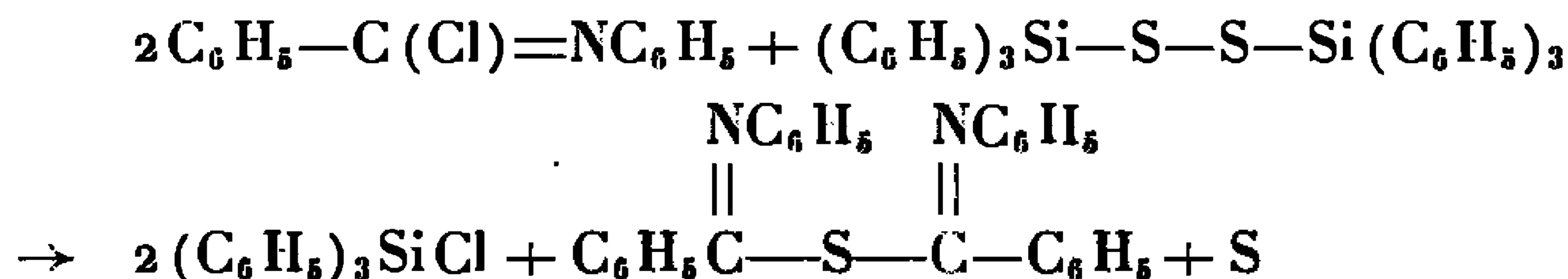
est logique de penser que la première étape de la réaction (A) est une attaque nucléophile du silicium par $C_2H_5O^-$, qui entraîne la scission des liaisons S—Si avec formation de H_2S_2 qui se décompose ensuite en donnant le soufre et l'hydrogène sulfuré.

Action du chlorure de bis-(N-phénylbenzimidoyle). — Un mélange de 22,4 g de disulfure (I) et de 16,5 g de chlorure de N-phénylbenzimidoyle dissous dans le xylène anhydre, est chauffé pendant 14 h au reflux du solvant. Nous obtenons, après élimination du xylène, 12 g de sulfure de bis-(N-phénylbenzimidoyle) (Rdt 75 %), 15 g de triphénylchlorosilane (Rdt 67 %) et 0,95 g de soufre, F 112° (Rdt 77 %).

Sulfure de bis-(N-phénylbenzimidoyle), F 209°; $C_{26}H_{20}N_2S$: calculé %, C 79,50; H 5,10; S 8,16; N 7,14; trouvé %, C 79,75; H 5,25; S 8,20; N 6,92.

Triphénylchlorosilane, F 94°; $C_{18}H_{15}ClSi$: calculé %, C 73,40; H 5,10; trouvé %, C 73,50; H 5,21.

L'équation de la réaction est la suivante (B) :

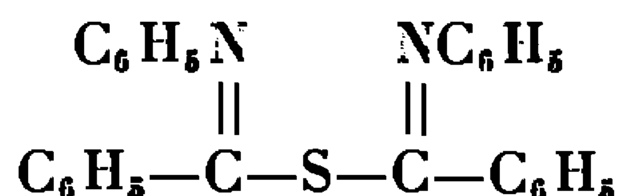


En Chimie organique, aucune réaction de ce type n'a jamais été mentionnée à notre connaissance. Pour les mêmes raisons que précédemment (A), la première étape de la réaction (B) est vraisemblablement une attaque nucléophile du silicium par Cl^-.

D'autre part, Hodosan [2] a montré que le dérivé disulfuré



se transforme très aisément en monosulfure :



Dans notre cas nous avons constaté que, chauffé dans les conditions expérimentales précédentes, le disulfure (II) donne très rapidement ce même monosulfure.

Action de la triphénylphosphine. — Par action de la triphénylphosphine sur le disulfure de bis-(triphénylsilyle) (I), au reflux du benzène, pendant 14 h, nous obtenons le sulfure de bis-(triphénylsilyle), (Rdt 72 %) et le sulfure de triphénylphosphine, F 158° (Rdt 84 %).

Sulfure de bis-(triphénylsilyle), F 141°; $C_{36}H_{30}SSi_2$; calculé %, C 78,50; H 5,45; S 5,82; trouvé %, C 78,35; H 5,39; S 5,33.

L'équation de la réaction est la suivante (C) :



Précisons qu'en Chimie organique ([3]), il a été montré que lors de l'action de la triphénylphosphine sur divers disulfures, il y aurait après attaque nucléophile, scission de la liaison S—S et formation d'un composé intermédiaire donnant le monosulfure symétrique correspondant et le sulfure de triphénylphosphine.

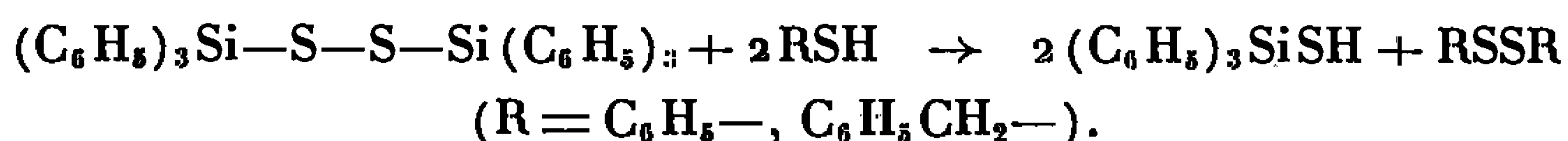
Action de thiols non siliciés. — Par action sur (I) au reflux de la décaline pendant 48 h du benzènethiol d'une part et du phénylméthanethiol d'autre part, nous obtenons, dans le premier cas :

— triphénylsilanethiol, F 103° (Rdt 72 %); disulfure de bis-(phényle), F 59° (Rdt 67 %);

dans le deuxième cas :

— triphénylsilanethiol, F 103° (Rdt 65 %); disulfure de bis-(phénylméthyle), F 71° (Rdt 71 %).

L'équation de la réaction est la suivante (D) :

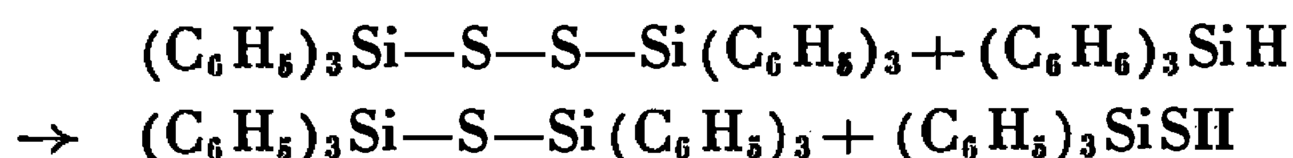


$$(C_6H_5)_3Si—S—S—Si(C_6H_5)_3 + 2RSH \rightarrow 2(C_6H_5)_3SiSH + RSSR$$
$$(R = C_6H_5—, C_6H_5CH_2—).$$

En Chimie organique, il a été montré ([1]) que lorsqu'un thiol RSH réagit sur un disulfure R'SSR' le mécanisme de la réaction est un déplacement du groupement R'S le moins nucléophile par le groupement le plus nucléophile. Notons, toutefois, que cette réaction s'effectue généralement à température ordinaire. Dans notre cas, au contraire, il est nécessaire de chauffer à une température beaucoup plus élevée.

Action du triphénylsilane. — Par chauffage au reflux de la décaline pendant 3 h d'un mélange de 15 g de disulfure (I) et 6,7 g de triphénylsilane, nous obtenons 9 g (Rdt 65 %) de sulfure de bis-(triphénylsilyle) et 6,5 g de triphénylsilanethiol.

L'équation de la réaction est la suivante (E) :



$$(C_6H_5)_3Si—S—S—Si(C_6H_5)_3 + (C_6H_6)_3SiH$$
$$\rightarrow (C_6H_5)_3Si—S—Si(C_6H_5)_3 + (C_6H_5)_3SiSH$$

Notons que, comme dans les deux cas précédents, le premier stade de la réaction est une scission de la liaison S—S.

En résumé, nous avons pu mettre en évidence deux types de réactions faisant intervenir dans le premier stade une scission soit de la liaison Si—S, soit de la liaison S—S. Ces résultats sont à rapprocher de ceux que nous avons obtenus avec le disulfure de benzoyle ([4]).

(*) Séance du 23 janvier 1967.

([1]) A. J. Parker et N. Kharasch, *Chem. Rev.*, 1959, p. 583.
([2]) J. Hodosan, *Bull. Soc. ehim. Fr.*, 1959, p. 507.
([3]) P. D. Bartlett et G. Meguerian, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 3710.
([4]) B. Martel et N. Duffaut, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 74.

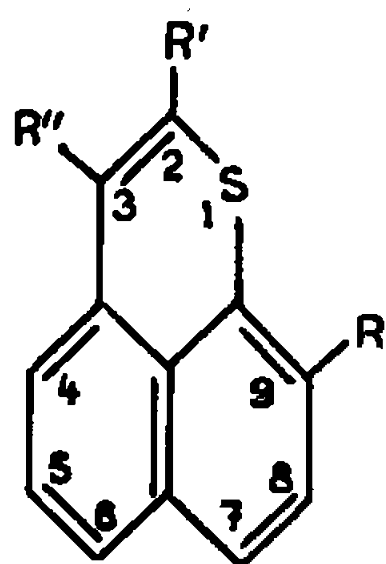
(Laboratoire de Chimie organique et
Laboratoire des Composés organiques du silicium et de l'étain, associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences de Bordeaux,
351, *cours de la Libération, Talence, Gironde.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude des dérivés du naphto-*[1.8-*bc*] *thiopyranne*. Note (*) de MM. **Jean-François Muller** et **Paul Cagniant**, présentée par M. Georges Champetier.

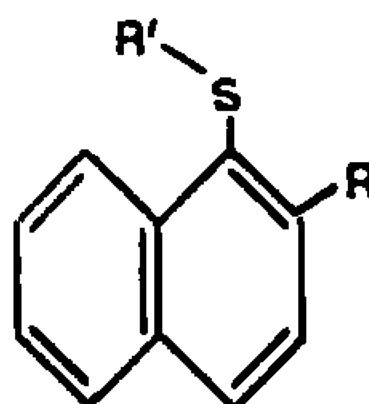
Les auteurs ont effectué la synthèse du triméthyl-2.3.9 naphto-[1.8-*bc*] thiopyranne; à côté de ce composé a été isolé son isomère, le triméthyl-2.3.8 naphto-[1.2-*b*] thiophène.

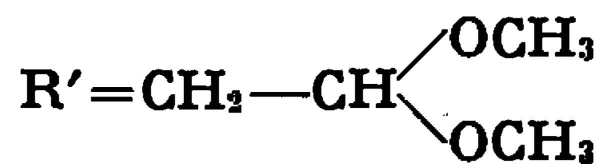
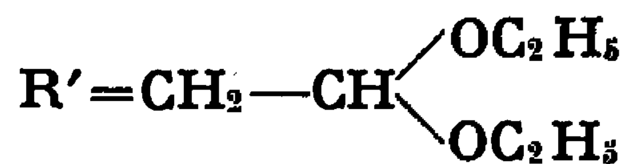
Le naphto-[1.8-*bc*] thiopyranne (I) et ses dérivés ont été assez peu étudiés vu la difficulté des synthèses en péri. Seul a été préparé de façon univoque avec 11 % de rendement le dérivé chloré en -9 (II), par cyclodéshydratation ménagée ([1]) du diméthoxy-2.2 (chloro-2 naphtyl-1 thio)-éthane (IV). Le composé hétérocyclique (I) est encore inconnu.

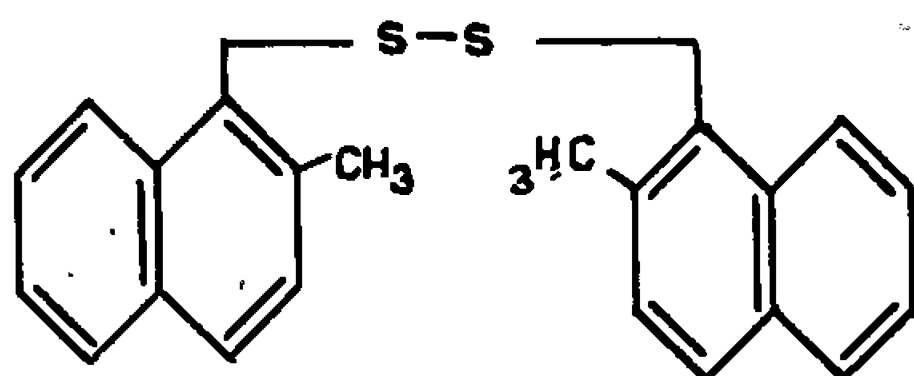
Dans le présent travail, en partant du méthyl-2 naphtalène-1 thiol (V) (obtenu par action du soufre sur le magnésien du bromo-1 méthyl-2 naphtalène), nous avons préparé dans les conditions indiqués par Werner ([2]) : le diéthoxy-2.2 (méthyl-2 naphtyl-1 thio)-éthane (VI), la (méthyl-2 naphtyl-1 thio)-propanone (VII) et la (méthyl-2 naphtyl-1 thio)-3 butanone-2 (VIII).



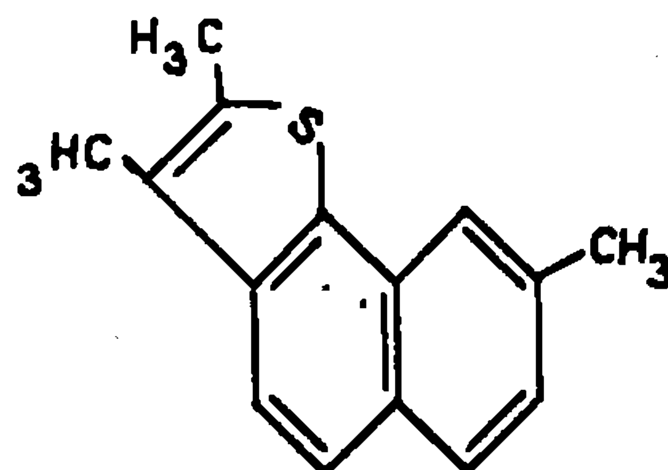
(I) R=R'=R''=H
(II) R=Cl, R'=R''=H
(III) R=R'=R''=CH_3



(IV) R=Cl, R'=CH_2—CH$(OCH_3)_2$
(V) R=CH_3, R'=SH
(VI) R=CH_3, R'=CH_2—CH$(OC_2H_5)_2$
(VII) R=CH_3, R'=CH_2—$COCH_3$
(VIII) R=CH_3, R'=CH(CH_3)—$COCH_3$



X



IX

La cyclodéshydratation ménagée, au moyen de l'acide polyphosphorique ([1]) de ces trois produits ne nous a donné des résultats jusqu'à présent

qu'avec la thiocétone (VIII) : nous avons isolé des produits résineux de la réaction, par chromatographie sur colonne d'alumine et avec un faible rendement, le triméthyl-2.3.9 naphto-[1.8-*bc*] thiopyranne (III) et un composé isomère le triméthyl-2.3.8 naphto-[1.2-*b*] thiophène (IX), dont la synthèse est en cours. La structure des composés (III) et (IX) a été confirmée par étude spectrographique ultraviolette, infrarouge et surtout de R. M. N., dont les résultats seront publiés ultérieurement.

La présence de (IX) ne peut s'expliquer que par une réaction de coupure et de transfert de la chaîne sulfurée avec cyclisation en 1.2 en concurrence avec la réaction normale de cyclisation en péri. Nous avons vérifié en effet que le bromo-1 méthyl-2 naphtalène préparé selon [3], est unitaire et non en mélange avec son isomère possible, le méthyl-2 bromo-8 naphtalène (ce qui expliquerait normalement la production ultérieure du composé (IX).

Description des corps nouveaux obtenus :

(V) $C_{11}H_{10}S$, obtenu avec 54 % de rendement, $É_{17}$ 167°, d_4^{23} 1,140, n_D^{21} 1,6666, huile peu colorée. On isole, comme sous produit de la préparation de ce thiol, le disulfure (X) $C_{22}H_{18}S_2$, cristaux jaune pâle (alcool-benzène), F 133°,5, ne donnant pas de picrate stable.

(VI) $C_{17}H_{22}O_2S$, obtenu avec 82 % de rendement, $É_{0,5}$ 163°, d_4^{20} 1,100, n_D^{20} 1,6174, huile jaune pâle; dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{19}H_{16}O_4N_4S$, cristaux orangés (alcool), F_{inst} 179°,5.

(VII) $C_{14}H_{14}OS$, obtenue avec 75 % de rendement, $É_{0,5}$ 161-162°, d_4^{20} 1,148, $n_D^{19,9}$ 1,6333, huile jaune; dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{20}H_{18}O_4N_4S$, paillettes orangées (alcool), F_{inst} 227°.

(VIII) $C_{15}H_{16}OS$, obtenue avec 77 % de rendement, $É_{0,5}$ 162°, d_D^{20} 1,133, n_D^{20} 1,6220, huile jaune; dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{21}H_{20}O_4N_4S$, paillettes orangées (alcool), F_{inst} 176°.

(III) $C_{15}H_{16}S$, F 76-77°, paillettes jaune pâle (benzène-éther de pétrole); picrate $C_{21}H_{17}O_7N_3S$, F 200°, paillettes brun noir (alcool absolu); complexe avec la trinitro-2.4.7, fluorénone $C_{28}H_{10}O_7N_3S$, F 189°, aiguilles brun noir (alcool absolu).

(IX) $C_{15}H_{14}S$, F 140°, cristaux incolores (benzène-éther de pétrole); picrate $C_{21}H_{17}O_7N_3S$, F 177°, cristaux jaune orangé (alcool absolu); complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone $C_{28}H_{19}O_7N_3S$; F 199°, aiguilles rouge orangé (alcool absolu).

(*) Séance du 16 janvier 1966.

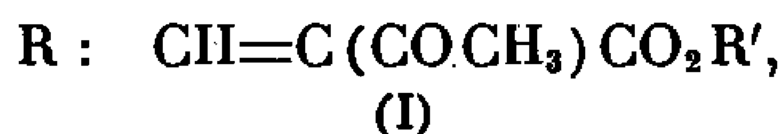
(1) V. K. Dikshit et B. D. Tilak, *Proc. Indian Acad. Sci.*, 33 A, 1951, p. 78.
(2) E. G. G. Werner, *Rec. Trav. Chim.*, 68, 1949, p. 509.
(3) D. Muriel et R. K. Mitchell, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 1375.

(Laboratoire de Chimie organique, C. S. U. de Metz, Ile du Saulcy, Metz, Moselle.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure de quelques α-acétylacrylates monosubstitués en β. Addition du diazométhane à ces composés.* Note (*) de Mme **Renée Danion-Bougot** et M. **Robert Carrié**, transmise par M. Max Mousseron.

La R. M. N. montre que la synthèse des α-acétylacrylates monosubstitués en β, à partir des aldéhydes et de l'acétylacétate de méthyle ou d'éthyle, conduit au mélange des deux isomères géométriques. Le diazométhane s'additionne sur la double liaison de ces composés pour conduire aux pyrazolines-1 attendues.

Dans le cadre de recherches concernant les cycloadditions dipolaires 1-3 sur les composés éthyléniques portant, sur le même carbone, une double substitution activante, nous avons étudié l'addition du diazométhane aux α-acétylacrylates monosubstitués en β de formule générale



$$R:\ CH{=}C(CO.CH_3)CO_2R', \quad (I)$$

avec $R = CH_3$, C_2H_5, n-C_3H_7, C_6H_5; $R' = CH_3$ et $R = n$-C_3H_7, C_6H_5; $R' = C_2H_5$.

La synthèse des composés (I) a été réalisée précédemment par différentes méthodes [(1) à (5)], mais aucune étude structurale des produits obtenus ne semble avoir été faite.

1. La condensation des aldéhydes sur les acétoacétates d'éthyle ou de méthyle, suivant la technique de Cope et Hofmann (4) lorsque R est aliphatique, ou suivant la méthode décrite par Brandon et Gardner (6) lorsque R est aromatique, conduit aux composés (I). Les caractéristiques physiques de ces composés et les rendements observés sont indiqués au tableau I.

Tableau I.

R.....	CH_3.	C_2H_5.	n-C_3H_7.	n-C_3H_7.	C_6H_5.	C_6H_5.	p-$NO_2C_6H_4$.
R'.....	CH_3.	CH_3.	CH_3.	C_2H_5.	CH_3.	C_2H_5.	C_2H_5.
É (°C/mmHg)..	86-89/15	92-94/20	106-108/15	118/18	109-111/2	140-144/6	F 74-76
Rdt (%)......	52	20	70	70	61	65	11

La R.M.N. montre que le produit obtenu est un mélange des deux isomères géométriques que laisse prévoir la formule (I). En solution dans CCl_4 et à 60 MHz (7) on observe un dédoublement systématique de tous les signaux. Dans le tableau II figurent, outre la position du centre de gravité des signaux relatifs aux divers protons, le pourcentage des deux isomères A et B déterminé par intégration. Les déplacements chimiques sont exprimés en $\delta.10^{-6}$ (référence interne TMS).

TABLEAU II.

R	CH_3.		n-C_3H_7.		n-C_3H_7.		C_6H_5 (*).	C_6H_5.		p-$NO_2C_6H_4$.
R'	CH_3.		CH_3.		C_2H_5.		CH_3.	C_2H_5.		C_2H_5.
Isomère	A.	B.	A.	B.	A.	B.		A.	B.	
% ou F (°C)	40	60	33	66	33	66		F 46	F 60	
$COC\underline{H}_3$	2,28	2,22	2,26	2,21	2,28	2,23	2,28	2,27	2,30	2,12
$CO_2C\underline{H}_3$	3,76	3,80	3,68	3,76	–	–	3,70	–	–	–
ou ($CO_2C\underline{H}_2CH_3$)	–	–	–	–	(4,21)	(4,25)	–	(4,23)	(4,26)	(4,02)
H—C=	6,95	6,87	6,83	6,79	6,83	6,80	7,55	7,55	7,46	–

(*) Le spectre de R. M. N. enregistré seulement à 25 MHz ne permet pas de conclure à l'existence d'un ou de deux isomères.

Les spectres ultraviolets (solution dans l'éthanol à 95°) confirment la structure cétone-ester α-éthylénique. Les résultats figurent au tableau III.

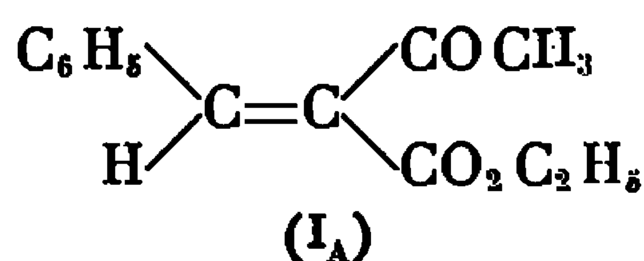
TABLEAU III.

R	CH_3.	C_2H_5.	n-C_3H_7.	n-C_3H_7.	C_6H_5.	C_6H_5.	C_6H_5.	p-$NO_2C_6H_4$.
R'	CH_3.	CH_3.	CH_3.	C_2H_5.	CH_3	C_2H_5. F 46°.	C_2H_5. F 60°.	C_2H_5.
λ_M (mμ)	218	221	218	220	281	278	286,5	295
$\varepsilon_M \cdot 10^{-3}$	7,8	6,2	7,9	7,5	18,5	18,5	20,1	20,1

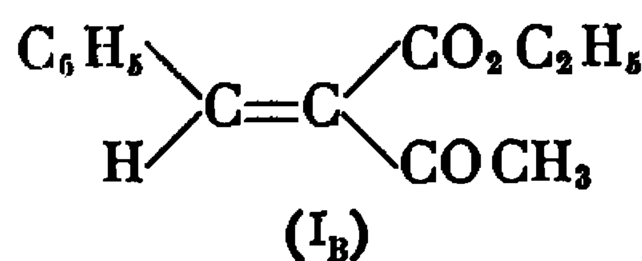
Les deux isomères A et B ont été séparés dans un seul cas ($R = C_6H_5$, $R' = C_2H_5$) en utilisant leur différence de solubilité dans l'éther de pétrole; A fond à 46° et B à 60°. L'examen des spectres infrarouges de A et de B en solution dans l'acétonitrile permet de leur attribuer les structures (I_A) et (I_B) respectivement car l'inhibition stérique de résonance entraîne une élévation de la fréquence $\nu_{C=O}$ du groupement ester ou cétone en *cis* du noyau aromatique. Les résultats figurent au tableau IV.

TABLEAU IV.

	F 46°.	F 60°.
$\nu_{C=O}$ (ester) (cm^{-1})	1721	1732
$\nu_{C=O}$ (cétone) (cm^{-1})	1699	1664

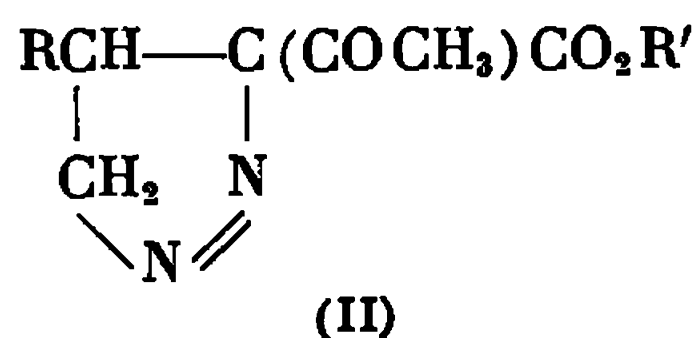


(I_A)



(I_B)

2. L'addition d'une quantité équimoléculaire de diazométhane aux α-acétylacrylates (I), en solution éthérée et à la température ambiante, conduit aux pyrazolines-1 de formule (II) avec des rendements pratiquement quantitatifs. Durée de la réaction : 1 h.



(II)

Les pyrazolines sont en général des huiles. Lorsqu'elles sont solides, elles sont purifiées par recristallisation à froid dans le mélange éther-éther de pétrole : $R' = C_2H_5$, $R = C_6H_5$, F 62°, provenant du composé (I_B) et $R' = C_2H_5$, $R = p\text{-}NO_2C_6H_4$, F 104-105°.

L'addition de CH_2N_2 est bien stéréospécifique. Lorsque les deux isomères (I) sont séparés [isomères (I_A) et (I_B)], l'un d'eux conduit à une pyrazoline-1 et l'autre donne la pyrazoline-1 isomère. Dans le cas où les deux isomères géométriques (I) ne peuvent être séparés CH_2N_2 conduit au mélange des deux pyrazolines isomères comme le montre la R.M.N.

Les résultats relatifs aux propriétés spectroscopiques figurent au tableau V et confirment la structure (II) proposée.

Les composés étudiés présentent tous dans l'ultraviolet (solution chloroformique) une absorption correspondante à une transition $n \rightarrow \pi^*$. Le spectre infrarouge (nujol) montre une bande attribuable à une vibration $\nu_{N=N}$. On n'observe pas de bande attribuable à une vibration ν_{N-H}, ce qui exclut une structure pyrazoline-2.

TABLEAU V.

R...... R'.....	CH_3. CH_3.	C_2H_5. CH_3.	n-C_3H_7. CH_3.	n-C_3H_7. C_2H_5.	C_6H_5. CH_3.	C_6H_5. C_2H_5.	p-$NO_2C_6H_4$. C_2H_6.
Ultraviolet :							
λ_M (mμ)..........	330	324,5	327,5	320	327	320 (*)	332
ε_M..............	205	160	190	340	160	270 (*)	780
Infrarouge (cm^{-1}) :							
$\nu_{C=O}$ (ester).......	1741	1741	1742	1740	1745	1754 (*)	1739
$\nu_{C=O}$ cétone)......	1722	1723	1724	1722	1725	1727 (*)	1714
$\nu_{N=N}$..............	1546	1549	1549	1547	1549	1553 (*)	1559
R. M. N. ($\delta . 10^{-6}$) :							
$COC\underline{H}_3$..........	{ 2,33 { 2,52	– –	2,40 2,55	2,24 2,55	– –	2,34 (*) } 2,51 }	2,59
$CO_2C\underline{H}_3$.........	3,76	–	3,74	–			–
ou							
$CO_2C\underline{H}_2CH_3$......	–	–	–	4,23	–	{ 4,10 } { 3,71 (*) }	4,04

(*) Pyrazoline, F 62° provenant du composé (I_B).

Les spectres de R.M.N. (CCl_4) sont enregistrés à 25 MHz. A cette fréquence, seuls les signaux des protons du groupement acétyle sont dédoublés. Ce dédoublement met en évidence l'existence des deux isomères attendus.

La pyrazoline $R = C_6H_5$, $R' = C_2H_5$, F 62°, a été étudiée à 60 MHz [7]. La structure pyrazoline-1 (II) est confirmée car les protons portés par les carbones 4 et 5 forment un système ABX (2 signaux à 4,76 et $4,90 . 10^{-6}$, intensité 2 protons et 3 signaux 3,88, 4,01 et $4,14 . 10^{-6}$, intensité 1 proton.

Conclusion. — La préparation des composés (I) conduit au mélange des deux isomères géométriques. L'addition du diazométhane conduit aux pyrazolines-1 attendues dont l'étude est actuellement poursuivie.

(*) Séance du 23 janvier 1967.

(1) N. Andric, *Ann. Chimie*, 5, 1960, p. 1373 et références citées.

(2) A. Sakurai, H. Midorikawa et S. Aoyama, *J. Sc. Res. Inst. Tokyo*, 52, 1958, p. 112 et références citées.

(3) A. Sakurai, *Sc. Papers Inst. Phys. Chem. Res.* (Tokyo), 53, 1959, p. 250.

(4) A. C. Cope et C. M. Hofmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 3456.

(5) P. Mastagli, C. Gnanadickam et P. Lambert, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1295.

(6) P. D. Gardner et R. L. Brandon, *J. org. Chem.*, 22, 1957, p. 1704.

(7) Les spectres ont été enregistrés à 60 MHz grâce à M. le Professeur Martin, Faculté des Sciences de Nantes.

(*Groupe de Recherches de Physicochimie structurale, Faculté des Sciences, avenue du Général-Leclerc, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Effet isotopique de diffusion des ions lithium dans des sels fondus.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Apercé**, **Frédéric Lantelme** et **Marius Chemla**, présentée par M. Georges Chaudron.

Un dispositif est décrit pour mesurer l'effet isotopique de diffusion $\Delta D/D$ des ions ^6Li et ^7Li dans des mélanges KNO_3-$NaNO_3$ fondus. La valeur moyenne de cet effet est 0,75 % à 350°C; elle augmente sensiblement lorsque la température diminue.

L'étude systématique des mobilités ioniques dans des électrolytes fondus nous a conduits récemment [1] à interpréter les variations des coefficients de diffusion D et des vitesses de migration *u*, par un mécanisme faisant intervenir des déplacements polyioniques; c'est-à-dire que les constituants de l'électrolyte peuvent se déplacer soit à l'état d'ions libres, soit sous forme de groupements provoqués par les interactions électrostatiques. Un tel mécanisme a déjà permis de rendre compte des variations de la conductibilité équivalente en fonction de la composition [2] et d'apporter une explication satisfaisante au renversement des mobilités cationiques observé [3] dans des systèmes de sels alcalins fondus.

L'une des applications de ce modèle est de permettre une interprétation simple des effets isotopiques de diffusion dans les liquides; car ceux-ci ne devraient donc pas dépendre directement des masses atomiques des éléments envisagés, mais des masses effectives des groupements dans lesquels ceux-ci se trouvent engagés.

C'est pourquoi le but de notre travail est de comparer les coefficients de diffusion des deux isotopes ^6Li et ^7Li, car nos techniques de spectrométrie de masse permettent une mesure précise (à 0,5 % près) de leur rapport d'abondance dans un échantillon donné. Le milieu de diffusion choisi est constitué par des systèmes de nitrates alcalins fondus pour lesquels notre étude antérieure [1] avait permis de déterminer la nature et les proportions des groupements participant à la diffusion.

Le principe de la méthode expérimentale utilisée consiste essentiellement à faire diffuser une petite quantité de $LiNO_3$ dans un capillaire rempli de nitrates alcalins exempts de lithium. A la fin de l'expérience, la répartition de l'élément lithium en fonction de la distance à l'origine permet de calculer le coefficient de diffusion moyen D_{Li}. Puis, en mesurant avec précision les variations du rapport $^7Li/^6Li$ le long du capillaire, on déduit l'effet isotopique de diffusion $\Delta D/D$ dans le liquide étudié.

Les expériences sont effectuées dans de longs capillaires en silice transparente, chacun d'eux étant relié à un réservoir également en silice.

Initialement l'ensemble est rempli d'un mélange $NaNO_3$-KNO_3 rigoureusement exempt de lithium. Puis, après dégazage sous vide, une petite quantité de $LiNO_3$ préalablement fondu est introduite dans le réservoir de façon à obtenir une concentration pondérale d'environ 10 % en $LiNO_3$. Le volume du réservoir est choisi suffisamment grand pour que la concentration c_{0Li} y reste pratiquement constante pendant toute la durée de l'expérience. D'autre part, le capillaire est assez long (15 cm) pour que la quantité de lithium apportée par diffusion à son extrémité inférieure soit toujours négligeable. Dans ce cas, la concentration c_{Li} du lithium en un point d'abscisse x à l'instant t est donnée par la relation [4] :

$$c_{Li} = c_{0Li}\left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right].$$

Le sigle erf représente la fonction d'erreur de Gauss.

$$\operatorname{erf} Y = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^Y \exp - z^2\, dz.$$

Dans le cas du lithium, les répartitions individuelles c_6 et c_7 des deux isotopes obéissent à cette même équation en sorte qu'on peut déduire

$$\frac{\Delta D}{D} = \left[\frac{c_{07}}{c_{06}}\frac{c_6}{c_7} - 1\right]\frac{\sqrt{\pi}}{X}\frac{c_{Li}}{c_{0Li}}\exp(X^2), \qquad \text{avec} \quad X = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}.$$

Cette expression montre que la mesure de l'effet isotopique $\Delta D/D$ par notre méthode ne nécessite que la connaissance du rapport des concentrations totales en lithium $c_{Li}/c_{0Li} = 1 - \operatorname{erf}(X)$, ce qui permet de calculer X, et des rapports isotopiques c_7/c_6 et c_{07}/c_{06}. En particulier, le coefficient de diffusion D et l'abscisse x n'interviennent pas dans nos calculs, ce qui élimine des risques d'erreurs.

Une objection de principe peut être soulevée à propos de cette méthode de mesure : en effet pour pouvoir déterminer les variations du rapport $^7Li/^6Li$, nous devons faire diffuser un sel de lithium dans un autre sel exempt de cet élément, il y a donc nécessairement un gradient de composition chimique qui risque de perturber le phénomène élémentaire. En réalité, nous opérons avec des solutions diluées en $LiNO_3$ de façon à nous trouver dans des conditions aussi proches que possible de l'autodiffusion. En effet, pour chaque expérience, la mesure du gradient de concentration en lithium total permet de mesurer le coefficient de diffusion D_{Li} dans le système envisagé, et nous avons vérifié que cette valeur est identique au coefficient d'autodiffusion déterminé dans le même système au moyen de ^6Li comme indicateur. Remarquons à ce propos que la mesure de D_{Li} nécessite la connaissance de l'abscisse x dans le tube capillaire et, dans ce but, il faut tenir compte de la contraction intervenant lors du refroidissement [5]. Enfin nous avons également vérifié, dans nos expériences préliminaires, que les phénomènes de ségré-

gation pouvant se produire lors de la solidification ne perturbaient pratiquement pas la distribution du lithium dans le tube.

Les figures 1 et 2 décrivent l'évolution de la concentration et du rapport isotopique du lithium en fonction de la distance dans le capillaire pour une expérience réalisée dans un mélange KNO_3-$NaNO_3$ à 350°C, le temps de diffusion étant de 93 h. Dans cette expérience, le lithium utilisé était naturel : $^7Li/^6Li = 11,8$. Nous avons également vérifié, dans d'autres essais, que l'emploi de lithium enrichi à 50 % de ^6Li conduisait au même résultat.

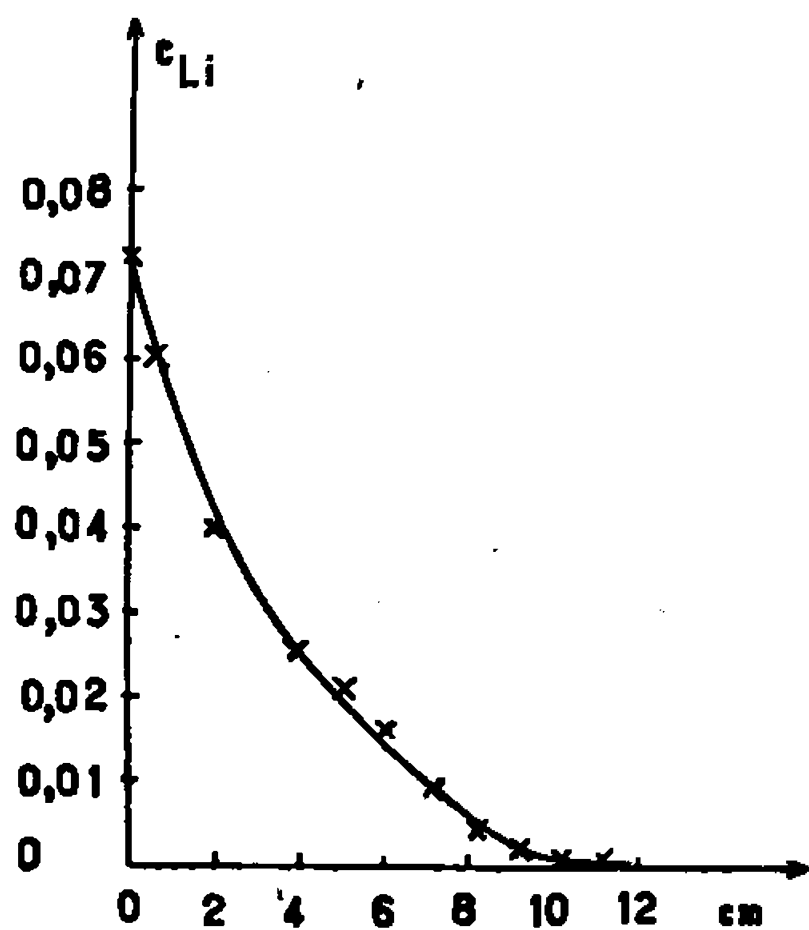


Fig. 1.

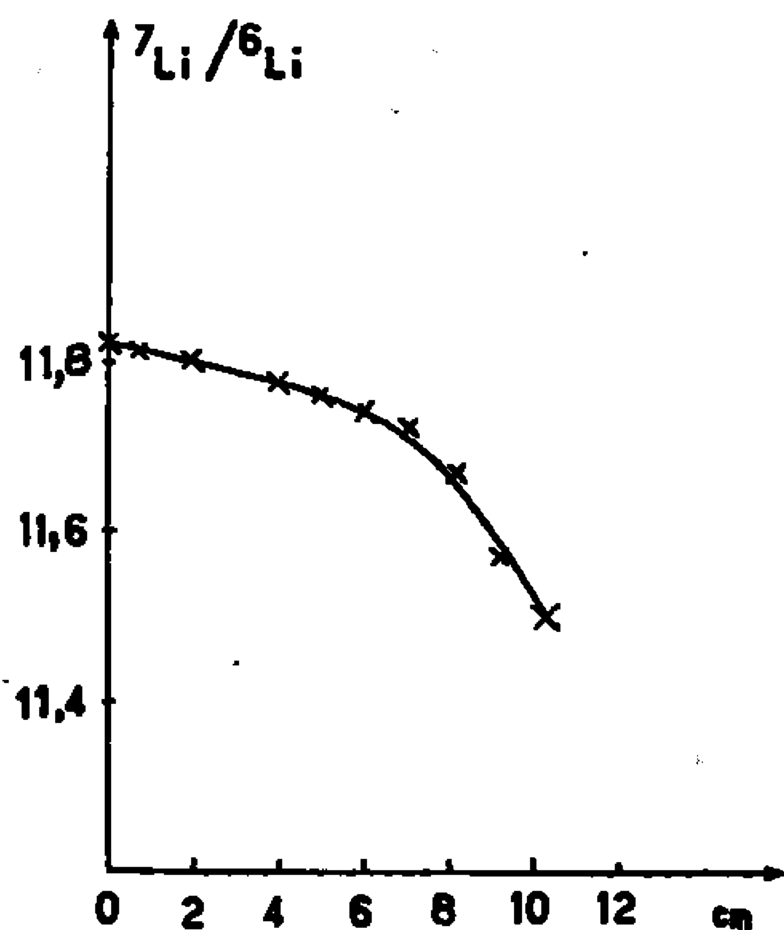


Fig. 2.

Les résultats de nos expériences rassemblés dans le tableau ci-dessous indiquent l'existence d'un léger effet isotopique de l'ordre de 0,75 %. Cette valeur est donc très nettement inférieure aux prévisions déduites d'une théorie cinétique appliquée directement aux ions $^6Li^+$ et $^7Li^+$, même en tenant compte des corrections de corrélations éventuelles ([6]). Cette faible séparation des isotopes par diffusion dans les liquides est attribuée au mécanisme même des déplacements ioniques, c'est-à-dire à l'existence de mouvements associés anions-cations. La masse des particules dans lesquelles se trouvent engagés les isotopes du lithium peut être atteinte, tout au moins approximativement, par nos expériences. En effet, si l'on admet que les coefficients de diffusion sont inversement propor-

Milieu de diffusion.	Température (°C).	D_{Li} (10^{-5} $cm^2.s^{-1}$).	$\frac{\Delta D}{D}$ (10^{-2}).
KNO_3	348	2,2	0,75 ± 0,10
	352	2,2	0,75 ± 0,10
	372	2,6	0,75 ± 0,10
KNO_3-$NaNO_3$ (55-45 % pondéral)	237	0,9	1,10 ± 0,15
	249	1,1	1,20 ± 0,15
	346	2,2	0,85 ± 0,15
	402	3,2	0,65 ± 0,15

tionnels à la racine carrée de la masse M des particules en mouvement, la valeur de l'effet isotopique, $\Delta D/D = 0{,}0075$ nous conduit à admettre que les ions lithium sont transportés par des groupements de masse moléculaire égale à 67.

Cette valeur est en bon accord avec nos précédentes déterminations ([1]) qui indiquaient la présence d'une forte proportion d'associations neutres $(LiNO_3)^0$ dans le nitrate de potassium. Remarquons ici que la mesure de $\Delta D/D$ ne permet d'obtenir qu'une masse apparente : par exemple, dans notre cas, la valeur trouvée peut également être la résultante du mouvement d'ions libres et de groupes plus lourds tels que $[Li(NO_3)_2]^-$ ou $[KLi(NO_3)]^+$ dont l'existence en faible proportion a d'ailleurs été suggérée par nos expériences antérieures.

En outre, lorsque la température s'abaisse, l'augmentation des valeurs de $\Delta D/D$ indique, d'après nos hypothèses, une diminution de la masse apparente des particules, c'est-à-dire que la participation des ions libres au transport devient plus importante. Ce résultat confirme également nos précédentes conclusions : au voisinage du point de fusion, l'arrangement du cristal étant détruit, il subsiste cependant un ordre local qui empêche le déplacement d'associations volumineuses. A mesure que la température s'élève, cette influence s'estompe permettant ainsi la formation des associations anions-cations dont la présence se traduit par une diminution de l'effet isotopique.

(*) Séance du 16 janvier 1967.

([1]) F. Lantelme et M. Chemla, *Electrochimica Acta*, 11, 1966, p. 1023.
([2]) E. R. Van Artsdalen et I. S. Yaffe, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 118.
([3]) F. Lantelme et M. Chemla, *Electrochimica Acta*, 10, 1965, p. 663.
([4]) J. O' M. Bockris et G. W. Hooper, *Disc. Faraday Soc.*, 32, 1961, p. 218.
([5]) L. E. Wallin, *Z. Naturforsch.*, 17 *a*, 1962, p. 191.
([6]) L. W. Barr et J. N. Mundy, Rapport A. E. R. E., R 5049, 1965.

(*Laboratoire de Chimie isotopique*, Bâtiment 492,
Faculté des Sciences d'Orsay, Essonne.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la relation théorique entre constantes de vitesse et fonctions d'acidité en milieu concentré de méthoxyde de sodium dans le méthanol.* Note (*) de MM. **François Terrier** et **Robert Schaal**, présentée par M. Georges Champetier.

Les applications cinétiques des fonctions d'acidité établies en milieu basique sont assez récentes. Il ressort des travaux effectués par Rochester, Yagil et Anbar, dans les solutions concentrées de soude et de potasse, par Schaal, Ridd et O'Ferrall dans les méthoxydes alcalins qu'il existe une corrélation indiscutable $\log k = f(H)$ [([1]) à ([4])], mais la pente unité attendue du calcul théorique effectué n'est que rarement obtenue. La prolongation récente de H_M ([5]) jusqu'aux milieux les plus concentrés nous a incité à reprendre avec détail ce problème, à la fois sous l'angle expérimental à l'aide de nombreuses dégradations et sous l'angle théorique en approfondissant le calcul initialement effectué.

Partie théorique. — Le mécanisme global des réactions étudiées est le suivant :

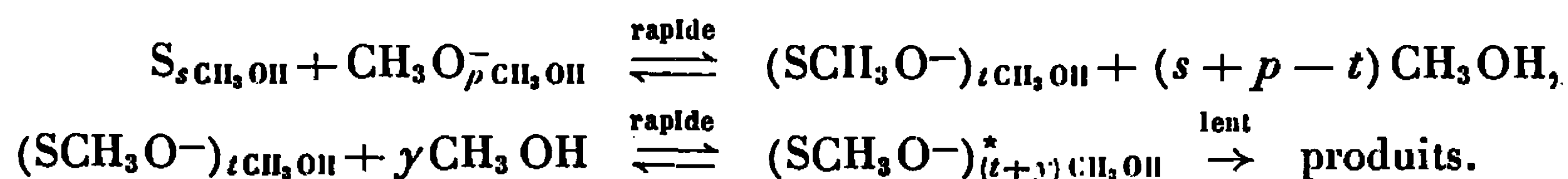


$$S + CH_3O^- \overset{\text{rapide}}{\rightleftharpoons} (SCH_3O^-) \overset{\text{lent}}{\rightarrow} \text{produits.}$$

Il est constitué d'un prééquilibre rapide du substrat avec sa base conjuguée, laquelle après passage à l'état de transition se dégrade suivant une étape lente qui imprime la vitesse à la réaction. Dans tous les cas considérés ici, la concentration de la base conjuguée est toujours négligeable devant celle du substrat : $[SCH_3O^-] \ll [S]$. Le calcul relatif à ce mécanisme omettait jusqu'à présent deux considérations essentielles :

1° Le rôle des molécules de solvant dans le passage de la base conjuguée à l'état de transition dont Bunnett et Yates ont récemment montré l'importance en milieu acide [([6]), ([7])].

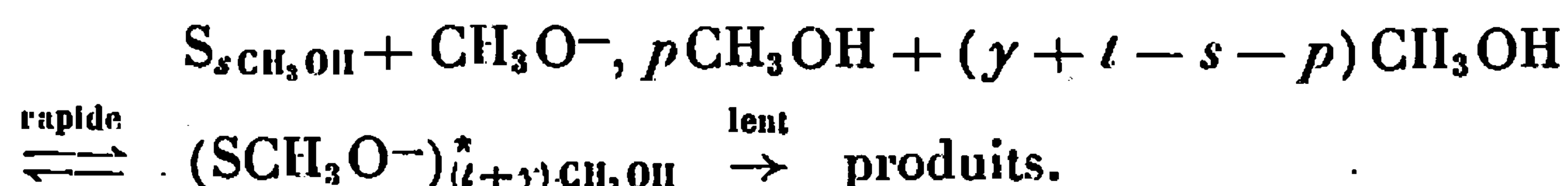
2° La fonction d'acidité utilisée pour établir la corrélation $\log k = f(H_M)$ n'était pas déterminée à l'aide d'indicateurs de même structure que les substrats utilisés en cinétique. Le schéma réel s'écrit donc en considérant les indices de solvatation des diverses particules :



$$S_{s\,CH_3OH} + CH_3O^-_{p\,CH_3OH} \overset{\text{rapide}}{\rightleftharpoons} (SCH_3O^-)_{t\,CH_3OH} + (s + p - t)\,CH_3OH,$$

$$(SCH_3O^-)_{t\,CH_3OH} + y\,CH_3OH \overset{\text{rapide}}{\rightleftharpoons} (SCH_3O^-)^{\star}_{(t+y)\,CH_3OH} \overset{\text{lent}}{\rightarrow} \text{produits.}$$

L'addition de ces deux équilibres se ramène donc au suivant :

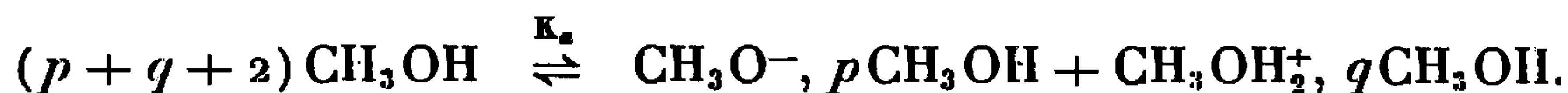


$$S_{s\,CH_3OH} + CH_3O^-,\ p\,CH_3OH + (y + t - s - p)\,CH_3OH \overset{\text{rapide}}{\rightleftharpoons} (SCH_3O^-)^{\star}_{(t+y)\,CH_3OH} \overset{\text{lent}}{\rightarrow} \text{produits.}$$

L'équation de vitesse s'écrit donc, si K est la constante d'équilibre et k_{obs} la constante pseudomonomoléculaire observée à cause du grand excès de méthoxyde, et compte tenu que $[SCH_3O^-] \ll [S]$:

$$(1)\qquad \frac{-d[S]}{dt} = k'[SCH_3O^-]^* = k'K\frac{\gamma_S}{\gamma^*_{SCH_3O^-}}(CH_3O^-)(CH_3OH)^{y+t-s-p}\,|S| = k_{obs}\,|S|,$$

les activités et coefficients d'activité référant aux espèces solvatées. Dans ces milieux le produit d'autoprotolyse s'écrit



$$(p+q+2)\,CH_3OH \overset{K_s}{\rightleftharpoons} CH_3O^-,\,p\,CH_3OH + CH_3OH_2^+,\,q\,CH_3OH.$$

De plus, la fonction d'acidité H_M est mesurée pour des indicateurs dont l'équilibre d'ionisation s'écrit



$$AH_{m\,CH_3OH} + (n-m+q+1)\,CH_3OH \overset{K_a}{\rightleftharpoons} A^-,\,n\,CH_3OH + CH_3OH_2^+,\,q\,CH_3OH$$

et correspond à

$$(2)\qquad H_M = -\log\frac{(CH_3OH_2^+)}{(CH_3OH)^{n-m+q+1}}\,\frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{AH}}.$$

En remplaçant dans (1), (CH_3O^-) par sa valeur en fonction de K_s puis en substituant dans l'expression obtenue $(CH_3OH_2^+)$ par sa valeur tirée de (2) on obtient

$$\frac{-d[S]}{dt} = k_{obs}\,|S| = k'K\frac{\gamma_S}{\gamma^*_{SCH_3O^-}}\,\frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{AH}}\,K_s.\,10^{H_M}(CH_3OH)^{(t-s)-(n-m)+y+1}\,|S|,$$

expression d'où l'on déduit

$$\boxed{\log k_{obs} = \log k_0 + H_M + x\log a_{CH_3OH} + \log\frac{\gamma_S}{\gamma^*_{SCH_3O^-}}\,\frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{AH}},}$$

en posant

$$k_0 = k'KK_s \qquad \text{et} \qquad x = (t-s)-(n-m)+y+1.$$

De l'examen de cette formule, il ressort qu'un tracé $\log k = f(H_M)$ est nettement insuffisant car si en milieu peu concentré l'activité du méthanol reste voisine de l'unité, il n'en est plus de même en milieu concentré comme le prouvent les mesures effectuées par Freeguard, Moodie et Smith (⁸) dans les solutions de méthoxyde de sodium. De plus x n'ayant aucune raison d'être toujours nul, ces considérations nous ont incité à tracer les courbes $\log k = f(H_M + x\log a_{CH_3OH})$ en donnant à x des valeurs entières positives ou négatives, l'hypothèse raisonnable que le rapport des coefficients d'activité reste peu différent de l'unité se trouvant justifiée *a posteriori* par les résultats expérimentaux. La linéarité des tracés $\log k = f(H_M)$ observée dans de nombreux cas avec des pentes variables serait due au fait que dans le domaine d'étude d'une cinétique, a_{CH_3OH} varie assez régulièrement mais il n'en reste pas moins qu'elle est fortuite. Nous avons d'ailleurs observé l'apparition très nette d'une déviation par

rapport à la pente unité normalement trouvée en milieu très dilué lors de cinétiques que nous avons pu suivre de 10^{-1} à 1,5 M environ.

Partie expérimentale. — Les résultats expérimentaux nous ont conduit à attribuer les valeurs suivantes de x pour lesquelles la pente des courbes $\log k = f(H_M + x \log a_{CH_3OH})$ est l'unité :

Dinitro-2.5 anisole...........	2	*fig.* 1
Dinitro-3.4 anisole...........	2	
Dinitro-1.4 naphtalène........	0	
p-chloronitrobenzène..........	4	*fig.* 2
o-chloronitrobenzène..........	2	
Chloro-2 nitro-3 pyridine......	0	

Les mesures de Schaal, Georgoulis et Barbaud sur le chloroforme dont le mécanisme quoique différent, revient aussi à considérer

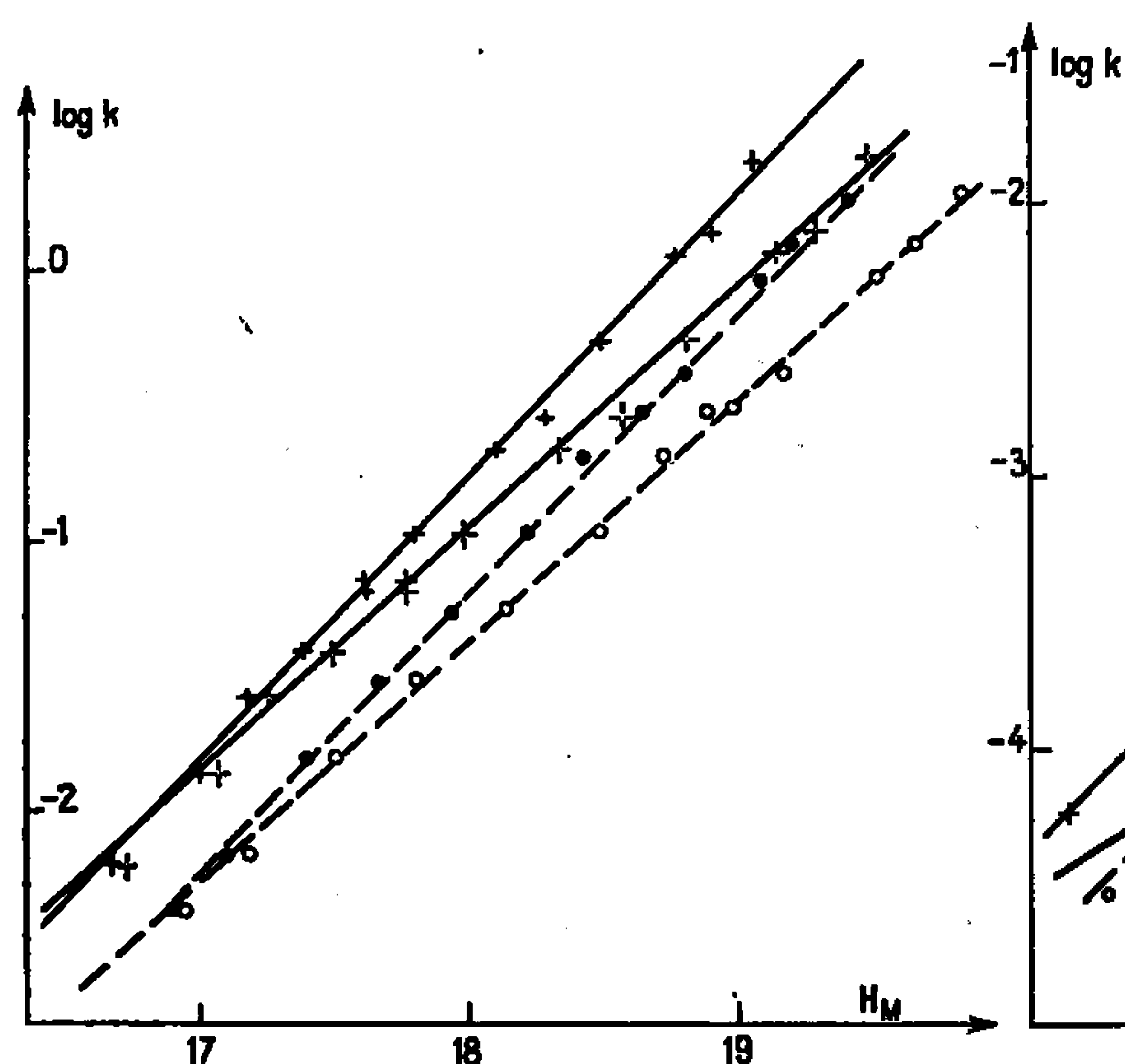


Fig. 1.

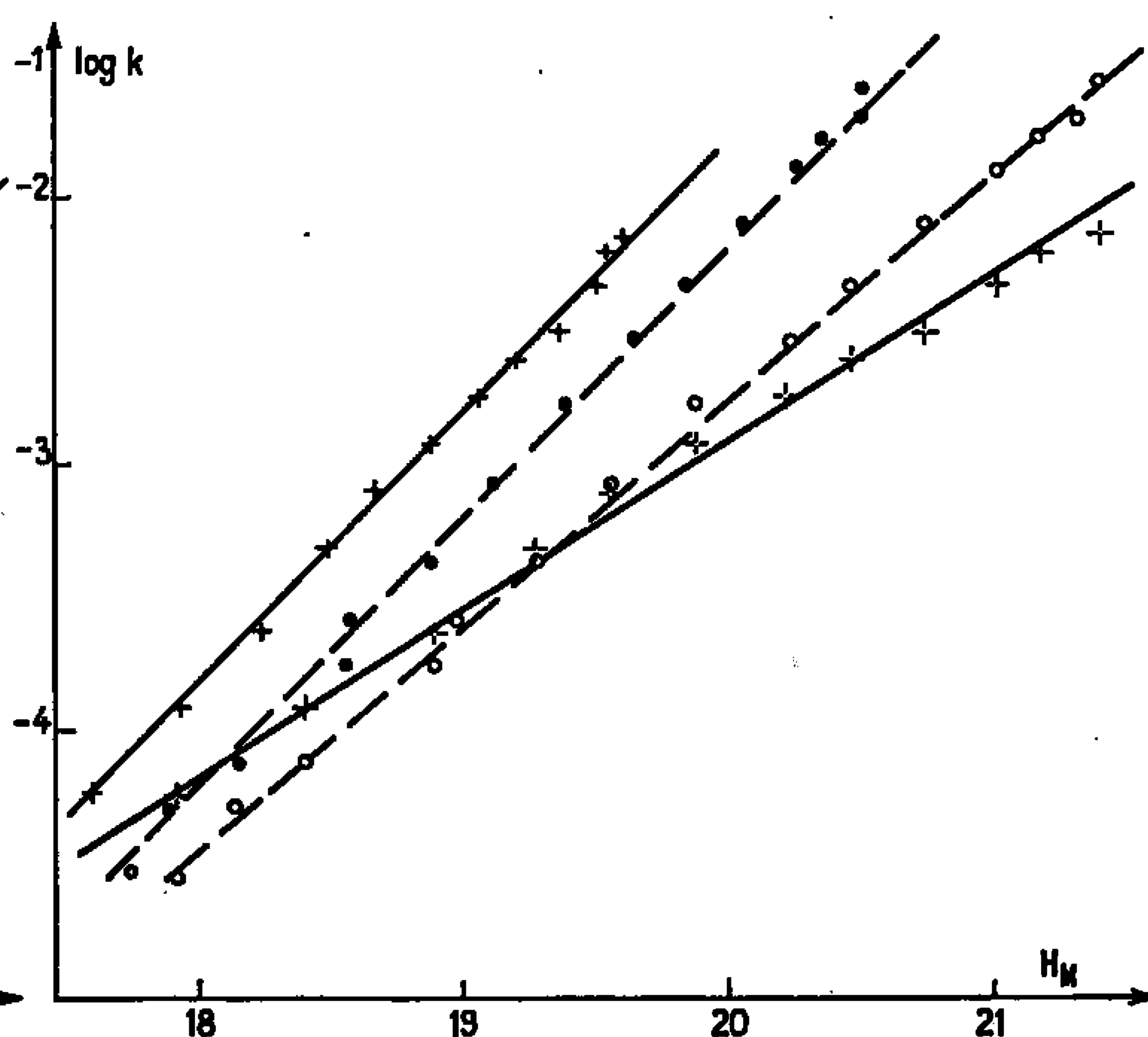


Fig. 2.

———	dinitro-3.4 anisole	+	$H_M + 2 \log (CH_3OH)$,
		┼	H_M ;
— — —	dinitro-2.5 anisole	●	$H_M + 2 \log (CH_3OH)$,
		○	H_M.
———	*p*-chloronitrobenzène	+	$H_M + 4 \log (CH_3OH)$,
		┼	H_M ;
— — —	o-chloronitrobenzène	●	$H_M + 2 \log (CH_3OH)$,
		○	H_M.

$\log k = f(H_M + x \log a_{CH_3OH})$ donnent $x = 4$ pour cette cinétique. Nous avons également étudié la chloro-2 nitro-5 pyridine et le chloro-1 dinitro-2.4 benzène mais ces cinétiques sont trop rapides pour atteindre des concentrations suffisantes où pourrait disparaître la pente unité trouvée en milieu peu concentré.

Nota. — Toutes ces mesures ont été faites dans les trois méthoxydes (Li, Na, K).

Discussion. — La signification de x ne serait simple que dans le cas idéal où les substrats utilisés en cinétique et les indicateurs ayant même structure, la différence $(t - s) - (n - m) = 0$ et $x = y + 1$. Nous aurions ainsi des renseignements précieux sur la solvatation nécessaire au passage de SCH_3O^- à l'état de transition. Toutefois la comparaison entre l'ortho et le parachloronitrobenzène pour lesquels $x = 2$ et $x = 4$ respectivement, est très intéressante. On peut raisonnablement supposer que pour ces deux substrats $(t - s) - (n - m)$ est identique, ce qui revient à admettre une différence de deux moles de méthanol dans l'état de transition. Cela justifie l'hypothèse que nous avions formulée lorsque nous avions constaté l'inversion du rapport k_0/k_p observé dans le tracé des courbes $\log k = f(H_M)$ (9). Cette inversion n'est donc qu'apparente puisque nous devons en réalité considérer $\log k_0 = f(H_M + 2 \log a_{CH_3OH})$ et $\log k_p = f(H_M + 4 \log a_{CH_3OH})$.

L'importance du rôle du solvant libre apparaît à nouveau lorsqu'on considère à une concentration donnée, donc à une activité du méthanol donnée, la différence $\Delta = J_M - H_M$ entre les fonctions d'acidité déterminées dans le méthoxyde de sodium à l'aide d'indicateurs antibasiques et protoniques respectivement. On constate que nous avons à peu près $J_M = H_M - 3 \log a_{CH_3OH}$, l'accord entre les valeurs de J_M déterminées expérimentalement et celles calculées à partir de H_M étant très satisfaisant. Des mesures effectuées au laboratoire laissent entendre la nécessité de définir une autre fonction d'acidité H_A (10) relative à des indicateurs du type amide, ce qui démontre à nouveau toute l'importance qu'on doit attribuer à l'activité du méthanol et à la solvatation des diverses espèces en solution, que ce soit dans la définition des fonctions d'acidité ou dans leurs applications cinétiques.

(*) Séance du 16 janvier 1967.

(1) C. H. Rochester, *Trans. Faraday Soc.*, 159, 1963, p. 2820.
(2) G. Yagil et M. Anbar, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2376-2380.
(3) R. Schaal, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2638 et 1964, p. 2177.
(4) R. A. More O'Ferrall et J. H. Ridd, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 5035.
(5) F. Terrier et R. Schaal, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5567 et 263, série C, 1966, p. 476.
(6) J. F. Bunnett, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 4973.
(7) K. Yates et J. B. Stevens, *Canad. J. Chem.*, 43, 1965, p. 529.
(8) G. F. Freeguard, R. B. Moodie et D. J. G. Smith, *J. Appl. Chem.*, 15, 1965, p. 179.
(9) F. Terrier, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1001.
(10) F. Terrier, Résultats non publiés.

(*Laboratoire Chimie IV, E. N. S. C. P.,
11, rue Pierre Curie, Paris, 5e.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Relaxations diélectrique et ultrasonore du tri-ortho-crésylphosphate.* Note (*) de MM. **Pierre Sixou**, **Jean Van de Walle** et **Pierre Dansas**, transmise par M. Gaston Dupouy.

On a étudié les spectres hertziens de relaxation diélectrique d'une substance « non associée », le tricrésylphosphate. A des températures inférieures à la température ambiante, on observe une absorption en basse fréquence. Les spectres d'absorption ultrasonore, tracés à température variable pour différentes fréquences fixes comprises entre 1 et 10 MHz, montrent aussi une absorption notable. On compare ensuite les variations, avec la température, de la viscosité et des temps de relaxation considérés ci-dessus.

Dans le cadre d'une étude concernant les phénomènes de relaxations diélectrique et ultrasonore dans les liquides polaires purs et dans les mélanges binaires de liquides polaires, nous avons examiné les propriétés du tri-ortho-crésylphosphate.

Ce corps est un plastifiant bien connu, notamment du chlorure de polyvinyle [1]. Les variations de sa permittivité en fonction de la température ont été étudiées, à la fréquence de 10 MHz, par Elliot, Jones et Lockhart [2]. Nous avons tracé les spectres hertziens d'absorption en opérant à fréquence variable, à différentes températures.

Relaxation diélectrique. — La bande de fréquence utilisée s'étend de 100 Hz à 100 MHz. Les déterminations de la permittivité complexe ont été effectuées à l'aide de ponts d'impédance. La gamme de température s'étend de la température ambiante à — 50°C. Les figures 1 et 2 représentent les diagrammes de Cole et Cole correspondant respectivement aux températures de + 15 et — 25°C. On voit nettement, dans le second cas, que la permittivité complexe est caractérisable par une distribution de Davidson et Cole [3] :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + j\omega\tau)^\beta}.$$

Dans la gamme de température (0 à — 50°C), dans laquelle il est possible de déterminer avec précision le facteur β, nous n'avons pas observé de variations sensibles de celui-ci ($\beta \simeq 0{,}60$). De même, la permittivité statique ε_s varie peu avec la température (variation relative inférieure à 10 % dans toute la gamme de température utilisée).

La courbe (*a*) de la figure 3 représente les variations de f_M (fréquence pour laquelle les pertes sont maximales) en fonction de l'inverse de la température absolue. On obtient souvent, dans ce type de diagramme, un segment de droite dont la pente permet de déterminer l'énergie d'activation du processus diélectrique. Dans le cas étudié, étant donné la gamme relativement large de température utilisée, il apparaît qu'on obtient plutôt une courbe à concavité négative (pouvant être confondue avec des segments de droites si l'on ne considère que de faibles intervalles de température). On obtient ainsi une énergie d'activation

« moyenne » de l'ordre de 40 kcal/mole (1,76 eV/mol) pour T < — 25°C, de 24 kcal/mole (1,05 eV/mol) pour — 25 < T < 0°C et de valeur encore inférieure pour T > 0°C. Il est connu que ce comportement (courbe à concavité négative) est observé pour beaucoup de liquides présentant une très grande viscosité (certains liquides surfondus et certains corps à l'état vitreux).

Relaxation ultrasonore. — La méthode de mesure, décrite dans une précédente publication (4), utilise la technique suivante :

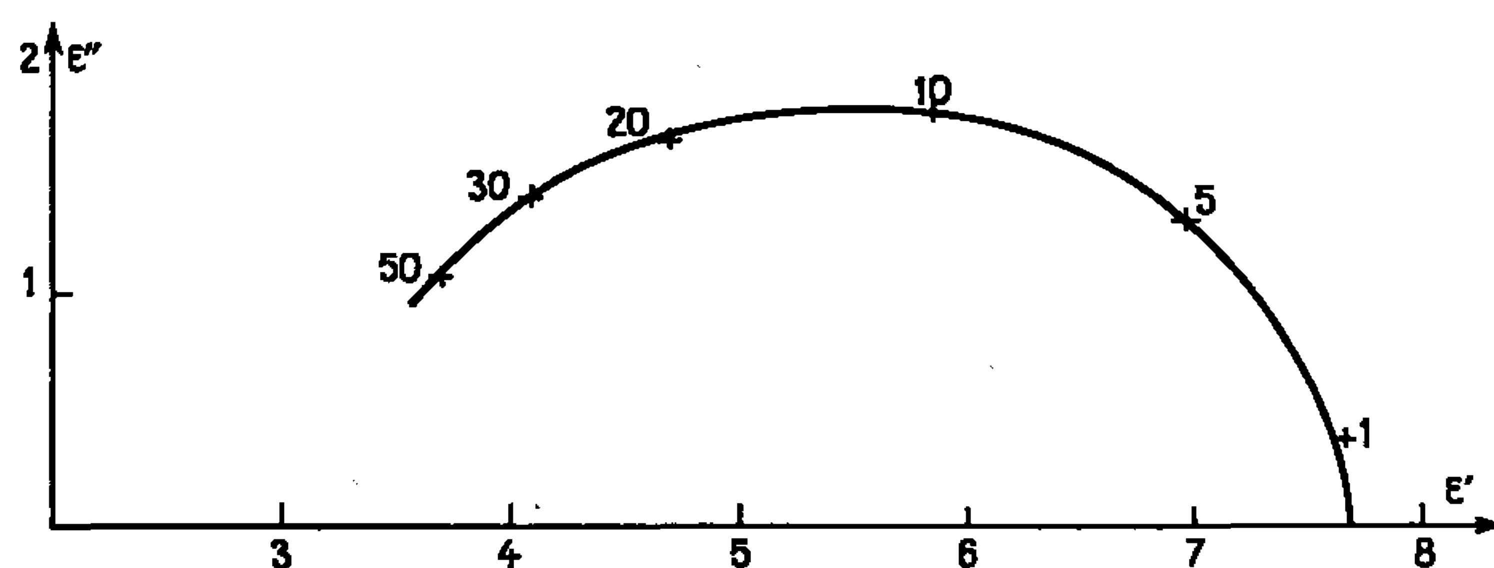


Fig. 1. — Diagramme de Cole et Cole du tri-ortho-crésylphosphate, $t = -25°C$; fréquences en kilohertz.

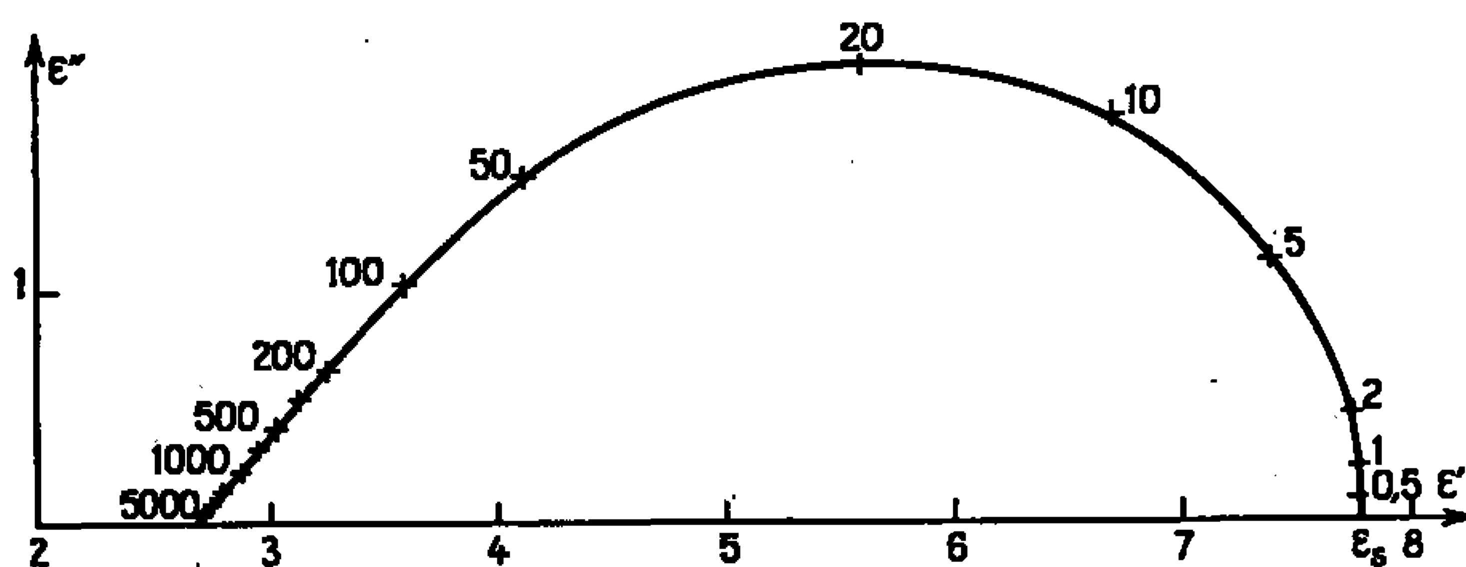
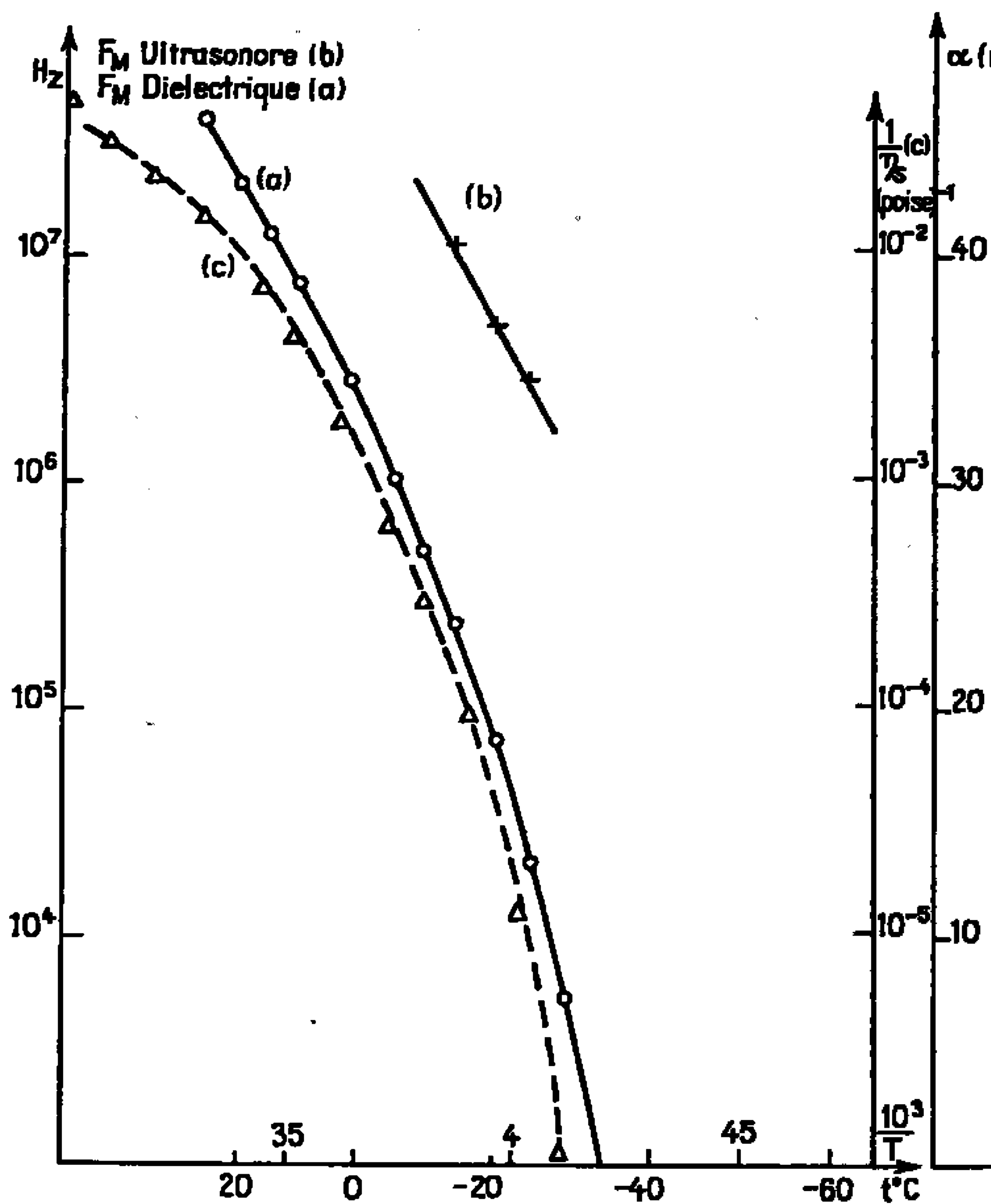


Fig. 2. — Diagramme de Cole et Cole du tri-ortho-crésylphosphate, $t = +15°C$; fréquences en mégahertz.

Des impulsions excitent un quartz qui se met à osciller sur sa fréquence propre; ces oscillations sont amorties par une substance placée contre la face du cristal qui n'est pas en contact avec le liquide étudié. Le signal, après traversée de l'échantillon et réflexion sur un miroir de position variable, est recueilli par le même quartz, puis amplifié. L'absorption est mesurée en déterminant l'atténuation entre deux échos successifs; la vitesse est obtenue par la mesure de la longueur d'onde dans le liquide, effectuée par déplacement du miroir.

Les mesures ont été effectuées à température variable (+ 30°C, — 40°C) pour différentes fréquences (0,95, 2,8, 4,75 et 11,6 MHz). Les courbes des figures 4 et 5 représentent respectivement les variations, en fonction de la température, du coefficient d'absorption ultrasonore et de la vitesse. Dans l'étude de plusieurs solutions polaires associées, différents auteurs (5)

ont admis que les temps de relaxation de volume et de cisaillement sont voisins; en supposant qu'il en est encore ainsi pour des substances ne présentant qu'une très faible tendance à l'autoassociation, il est possible d'obtenir les quantités M′ et M″ caractérisant la relaxation ultrasonore. (Rappelons que $M^* = M' - jM'' = K^* + 4/3\,G^*$, K^* désignant le module complexe de compression adiabatique et G^* le module complexe de cisaillement.)



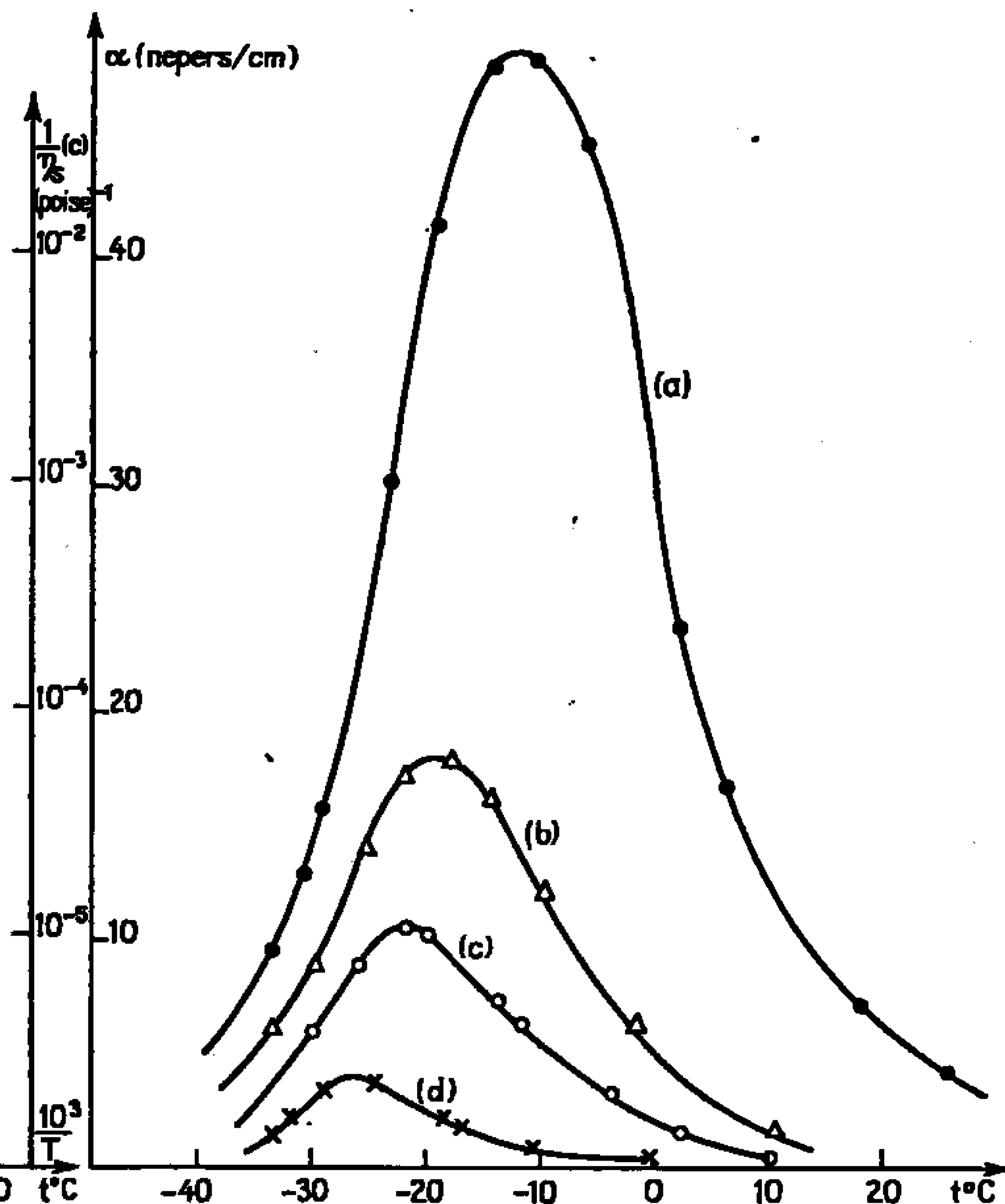
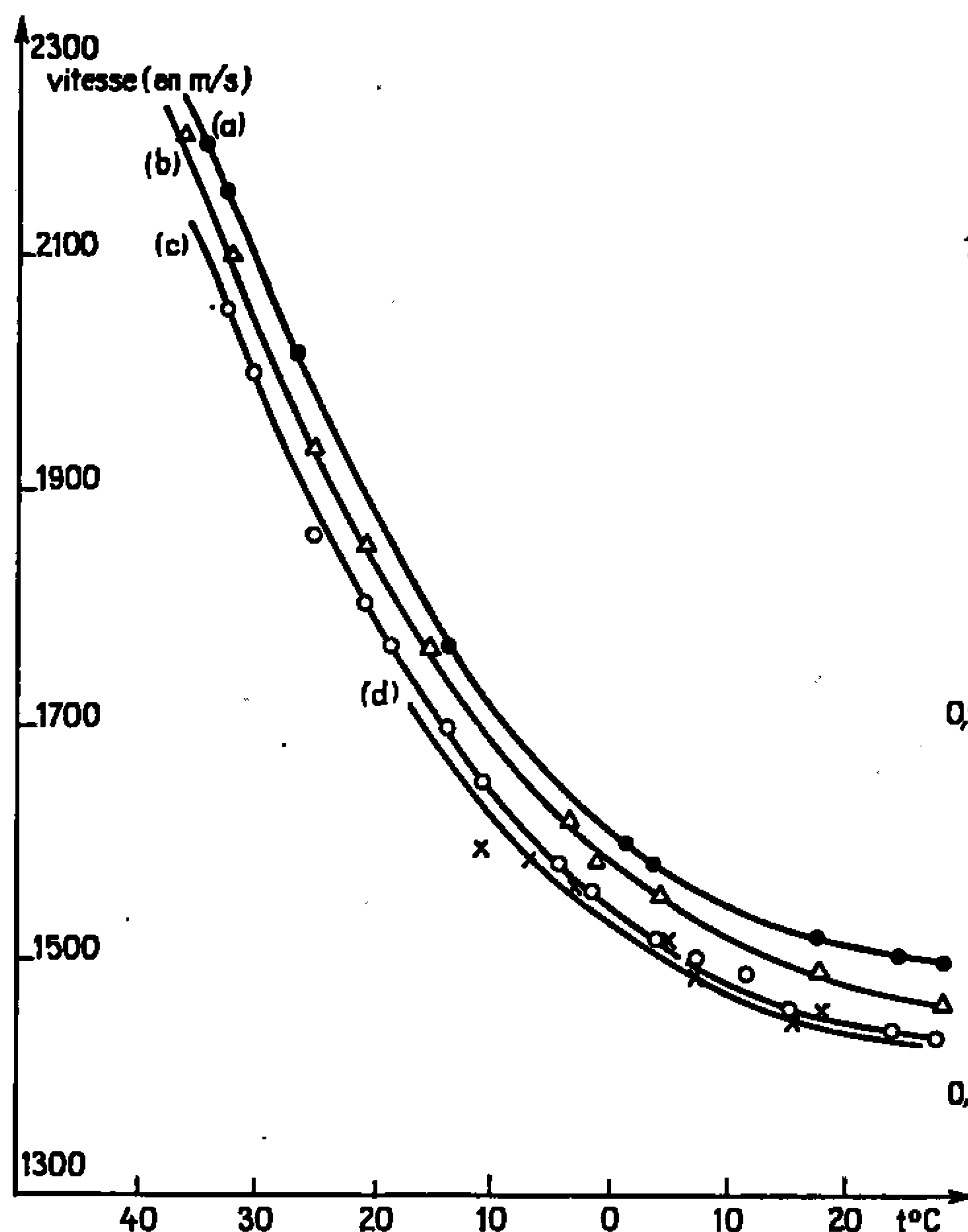


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Variations avec l'inverse de la température absolue, de l'inverse du coefficient de viscosité (courbe *c*) et des fréquences d'absorption maximale (courbe *a* : diélectrique; courbe *b* : ultrasonore).

Fig. 4. — Coefficient d'absorption ultrasonore du tri-ortho-crésylphosphate en fonction de la température. Fréquence des ultrasons utilisés : (*a*) : 11,6 MHz; (*b*) : 4,75 MHz; (*c*) : 2,8 MHz; (*d*) : 0,95 MHz.

Les courbes représentant M″ en fonction de la fréquence, à différentes températures, sont présentées sur la figure 6. La représentation (*fig.* 3, courbe *b*) des variations, en fonction de l'inverse de la température absolue, de la fréquence f_M correspondant au maximum de M″ permet de déterminer l'énergie d'activation du processus ultrasonore. La pente du segment de droite obtenu est voisine de celle correspondant à la relaxation diélectrique dans la partie « haute température ». Sur la figure 3 est tracée la courbe 3 *c* représentant les variations de $1/\eta_s$ en fonction de l'inverse de la température absolue. Le coefficient de viscosité η_s a été mesuré, à différentes températures, à l'aide d'un viscosimètre rotatif. Il est intéres-



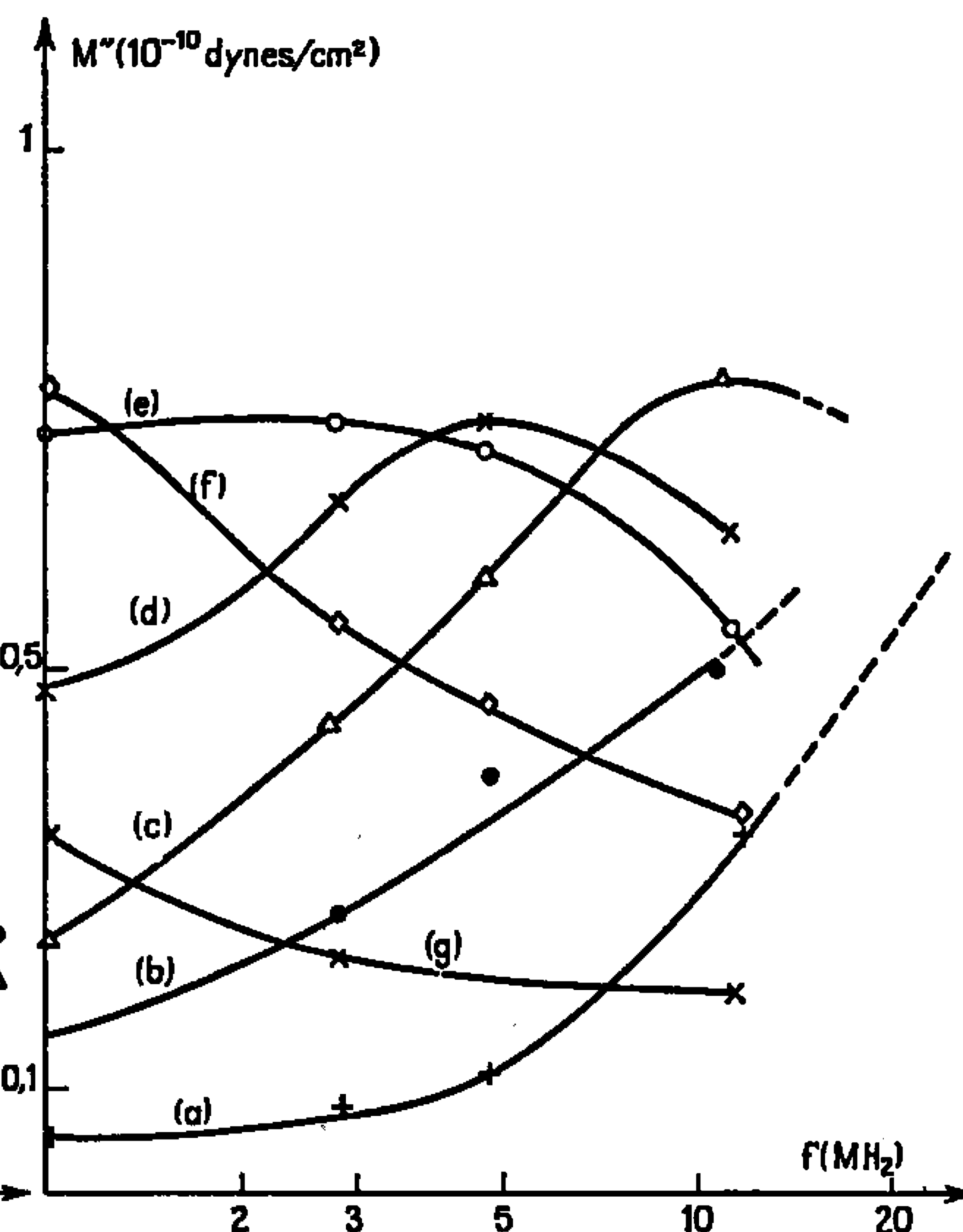


Fig. 5. Fig. 6.

Fig. 5. — Courbes représentant, dans le cas du tri-ortho-crésylphosphate, la vitesse en fonction de la température. Fréquence des ultrasons utilisés : (*a*) : 11,6 MHz; (*b*) : 4,75 MHz; (*c*) : 2,8 MHz; (*d*) : 0,95 MHz.

Fig. 6. — Partie imaginaire M″ du module longitudinal M* en fonction de la fréquence, à différentes températures. (*a*) $t = -5°C$; (*b*) $t = -10°C$; (*c*) $t = -15°C$; (*d*) $t = -20°C$; (*c*) $t = -25°C$; (*f*) $t = -30°C$; (*g*) $t = -35°C$.

sant de remarquer qu'on obtient encore une courbe sensiblement parallèle à celle obtenue en 3 *a*.

Conclusions. — L'étude des relaxations diélectrique et ultrasonore a montré que le tricrésylphosphate présente, dans la gamme de température utilisée, une absorption notable en (relativement) basse fréquence. Les énergies d'activation des deux processus sont comparables. Si l'on associe à la fréquence f_M correspondant aux pertes maximales, un temps de relaxation $\tau_M = 1/2\pi f_M$, on observe (*fig.* 3) que dans l'intervalle de température (— 5°C, — 30°C) où nous avons pu effectuer convenablement la comparaison, on a sensiblement $\tau_M = (\text{diél.}) = 15\,\tau_M(\text{ultras.})$.

(*) Séance du 4 janvier 1967.

(¹) Wurstlin, *Kolloïd Z.*, 18, 1949, p. 113.
(²) Elliott, Jones et Lockhart, *Ind. Eng. Chem. Anal. Chem.*, 19, 1947, p. 10.
(³) Davidson et Cole, *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 1484.
(⁴) Moriamez, *J. Chim. Phys.*, 1964, p. 298.
(⁵) Litovitz et Mac Duffie, *J. Chem. Phys.*, 39, nº 3, 1963, p. 729.

(*Laboratoire de Physique électronique,*
Faculté des Sciences, Bâtiment 220, *Orsay, Essonne*).

ÉLECTROCHIMIE. — *Interprétation physique des coefficients de transfert en surtension d'activation.* Note (*) de M. **Jean Brenet**, présentée par M. Louis de Broglie.

Des vues théoriques nouvelles sur le sens physique des coefficients de transfert en surtension d'activation permettent de relier ces coefficients à des grandeurs physiques ou physicochimiques des électrodes. Ces résultats peuvent conduire aussi à des vues nouvelles sur les processus réactionnels aux électrodes.

La surtension d'activation met en jeu un coefficient de transfert, soit anodique α, soit cathodique β dont, à ce jour, le sens physique est encore mal défini. Certains auteurs [1] tendent même à les considérer comme des sortes d'artifices mathématiques. Pour simplifier les raisonnements, mais sans leur enlever le caractère général, nous considérons une réaction électrochimique unique, avec transfert d'un seul électron entre espèces chimiques, oxydée de masse M_{ox}, espèce réduite de masse M_{red}. La vitesse de réaction, ou courant réactionnel, est définie par

$$(1)\qquad i = i_a - i_c = k_a (M_{red}) \exp - \frac{\Delta G_a^* - \alpha F U'_h}{RT} - k_c (M_{ox}) \exp - \frac{\Delta G_c^* - \beta F U'_h}{RT},$$

(M_{red}) et (M_{ox}) sont les activités des espèces chimiques, ΔG_a^* et ΔG_c^* les enthalpies libres d'activation des processus anodique et cathodique, U'_h la tension réactionnelle, F le faraday.

L'état d'équilibre correspond à

$$(2)\qquad i = 0,$$

donc

$$(3)\qquad i_a(0) = i_c(0) = i_0.$$

La tension réactionnelle à l'équilibre prend la valeur $U'_h(O)$ nécessairement égale à la tension redox U_h du système, calculable par la thermodynamique en fonction des potentiels chimiques $\mu_{M_{ox}}$ et $\mu_{M_{red}}$. D'après (1) et (2), nous avons

$$(4)\qquad U'_h(O) = \frac{RT}{(\alpha+\beta)F} \operatorname{Log} \frac{k_c}{k_a} - \frac{\Delta G_c^* - \Delta G_a^*}{(\alpha+\beta)F} + \frac{RT}{(\alpha+\beta)F} \operatorname{Log} \frac{(M_{ox})}{(M_{red})}.$$

Ceci conduit à

$$(5)\qquad \alpha + \beta = 1 \quad \text{pour que} \quad U'_h(O) = U_h.$$

(5) n'est pas un postulat *a priori*, mais résulte, à notre avis, des mécanismes mêmes des processus d'électrodes.

Pour donner alors un sens physique à α, donc à β, nous devons tenir compte du fait que ces coefficients sont inférieurs à l'unité et sont des nombres purs. Nous considérons comme Bonnemay [2] que l'ion et l'élec-

trode forment un « complexe ». Les espèces M_{ox} et M_{red}, au moment du transfert d'électron, sont *nécessairement* dans un état « sec » donc sans solvatation, quel que soit le milieu. Nous nous basons, ainsi que cela a été fait à diverses reprises [(3), (4)] sur le parallélisme existant entre les mécanismes de catalyse hétérogène et de chimisorption et les mécanismes aux électrodes. Nous allons considérer qu'au moment où il peut y avoir transfert d'électrons à l'électrode dans la réaction redox, nous avons N espèces par unité de volume qui sont dans la zone d'approche minimale de l'électrode. Le transfert d'électrons doit se faire en phase solide et seules N_e espèces chimisorbées dans la zone superficielle de l'électrode peuvent subir ce transfert. Ce dernier implique l'égalité des potentiels électrochimiques, au sens de Guggenheim (5), $\tilde{\mu}_e^{(M)}$ et $\tilde{\mu}_e^{(I)}$ des électrons dans la partie superficielle de l'électrode et dans la couche des N_e espèces. Si nous désignons par $\varphi^{(M)}$ et $\varphi^{(I)}$ les potentiels électriques intérieurs au sens de Lange (6), correspondant à ces deux zones, nous avons la condition

$$\mu_e^{(M)} - F\varphi^{(M)} = \mu_e^{(I)} - F\varphi^{(I)}, \tag{6}$$

$\mu_e^{(M)}$ et $\mu_e^{(I)}$ étant les potentiels chimiques des électrons dans ces deux zones. Or les énergies de Fermi correspondant respectivement : aux électrons dans la zone superficielle de l'électrode M qui comporte n électrons par unité de volume, aux espèces M_{ox} et M_{red} pouvant subir l'échange d'électrons, sont données respectivement par

$$W_M = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}}; \tag{7}$$

$$W_{ox} = \frac{h^2}{2M_{ox}}\left(\frac{3N_{ox}}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}}; \tag{8}$$

$$W_{red} = \frac{h^2}{2M_{red}}\left(\frac{3N_{red}}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}}. \tag{9}$$

Nous définissons α et β par

$$\alpha = \frac{N_{ox}}{N_e}; \tag{10}$$

$$\beta = 1 - \alpha = \frac{N_{red}}{N_e}, \tag{11}$$

avec

$$N_{ox} + N_{red} = N_e, \tag{12}$$

N_{ox}, nombre d'espèces pouvant s'oxyder et N_{red} se réduire.

De (8), (9), (10) et (11) nous tirons :

$$\alpha = \frac{n}{N_e}\left(\frac{M_{ox}W_{ox}}{mW_M}\right)^{\frac{3}{2}}; \tag{13}$$

$$\beta = 1 - \alpha = \frac{n}{N_e}\left(\frac{M_{red}W_{red}}{mW_M}\right)^{\frac{3}{2}} \tag{14}$$

et, d'après (5), nous en déduisons :

$$(15)\qquad (M_{ox}W_{ox})^{\frac{3}{2}} + (M_{red}W_{red})^{\frac{3}{2}} = \frac{N_e}{n}(mW_M)^{\frac{3}{2}}.$$

Remarquons que les énergies de Fermi W_{ox} et W_{red} sont nécessairement inférieures à W_M pour que l'échange d'électrons puisse se faire car dans l'électrode, tous les électrons, gaz dégénéré d'après la statistique de Fermi-Dirac, ont des énergies inférieures à W_M. A l'équilibre, la tension est définie ([6]) à partir des potentiels électriques internes par

$$(16)\qquad U_h = \varphi^{(M)} - \varphi^{(I)},$$

avec

$$(17)\qquad W_M = -e\varphi^{(M)};$$

$$(18)\qquad W_{I(\acute{e}q)} = -e\varphi^{(I)},$$

$W_{I(\acute{e}q)}$ désignant le niveau de Fermi des espèces soumises à la réaction pour l'état d'équilibre. Mais alors il y a autant d'espèces oxydées et réduites et, d'après (12), nous avons $N_{ox} = N_{red} = N_e/2$, donc α et β sont égaux à 0,5. Dans ces conditions (18) prend la forme

$$(19)\qquad W_{I(\acute{e}q)} = \frac{h^2}{M_{ox}+M_{red}}\left(\frac{3N_e}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}} = -e\varphi^{(I)}.$$

D'après (16), (17), (19) et (7), on tire aisément

$$(20)\qquad U_h = \frac{h^2}{e}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}}\left[\frac{N_e^{\frac{2}{3}}}{M_{ox}+M_{\acute{e}q}} - \frac{n^{\frac{2}{3}}}{2m}\right].$$

Pour une électrode donnée, N_e est théoriquement calculable à partir de (20).

Enfin, on peut imposer à l'électrode une tension réactionnelle telle qu'il ne subsiste que, soit le courant anodique, soit le courant cathodique, avec α égal à 1. Si, par exemple, on a un courant anodique seulement, on montre aisément, l'énergie W_{ox} prenant alors une valeur $W_{ox}^{(a)}$, qu'on a

$$(21)\qquad \frac{N_{ox}^{\frac{2}{3}}}{W_{ox}^{(a)}} = \frac{n^{\frac{2}{3}}M_{ox}}{mW_M},$$

U'_h est une valeur expérimentale imposée qui est donnée par

$$(22)\qquad U'_h = \frac{h^2}{2e}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}}\left[\frac{N_{ox}^{\frac{2}{3}}}{M_{ox}} - \frac{n^{\frac{2}{3}}}{m}\right].$$

D'après (21) et (22), on peut calculer $W_{ox}^{(a)}$.

Si α est différent de 1, et si la loi de Tafel est suivie, ceci signifie que les nombres d'espèces N_{ox} et N_{red} chimisorbées sont indépendantes du courant réactionnel. Lorsque la loi n'est pas suivie, il en résulte évidemment

que N_{ox} et N_{red} donc α d'après (10), dépendent de ce courant. Les conséquences de ces faits seront développées ultérieurement.

Tous ces résultats, nouveaux à notre connaissance, peuvent entraîner un certain nombre de conséquences importantes pour l'étude des cinétiques électrochimiques, et certaines interprétations de la couche d'Helmholtz. Ils permettent également, à notre avis, de relier quantitativement ces grandeurs cinétiques, tel que le courant d'échange d'une réaction redox, à des caractéristiques de l'électrode, telles que propriétés adsorbantes par l'intermédiaire du nombre N_e des espèces chimisorbées et à ses propriétés physiques par le niveau de Fermi W_M superficiel. Toutes ces caractéristiques jouent un rôle important en chimisorption et catalyse. Nous rejoignons bien ces vues sur le parallélisme qui existe entre [([3]), ([4])], propriétés électrochimiques et catalytiques de nombreux corps.

(*) Séance du 30 janvier 1967.

([1]) P. Delahay, *Double Layer and Electrode Kinetics*, J. Willey, Londres, New York, 1965.
([2]) M. Bonnemay, *J. Chim. Phys.*, 44, 1947, p. 187.
([3]) J. Brenet et A. M. Moussard, *Rev. gén. Électr.*, 61, 1952, p. 405.
([4]) J. E. Germain, Rapport Réunions Piles à Combustibles, D.G.R.S.T., Bellevue, 1964.
([5]) E. A. Guggenheim, *Thermodynamique*, Dunod, Paris, 1965.
([6]) F. Lange, *Thermodynamische Electrochemie*, A. Huthig, Heidelberg, 1962.

(Laboratoire d'Électrochimie et de Chimie physique du Corps solide, Faculté des Sciences, 1, rue Blaise-Pascal, Strasbourg, Bas-Rhin.)

PHOTOCHIMIE. — *Comportement comparé de molécules spiropyrannes en solution et adsorbées : photoréversibilité et inversion photochimique.* Note (*) de MM. **Claude Balny** et **Pierre Douzou**, transmise par M. Francis Perrin.

Adsorbées sur des particules de silice acide, des molécules de spiropyranne susceptibles de basculer réversiblement entre deux formes subissent une inversion de leur mécanisme normal.

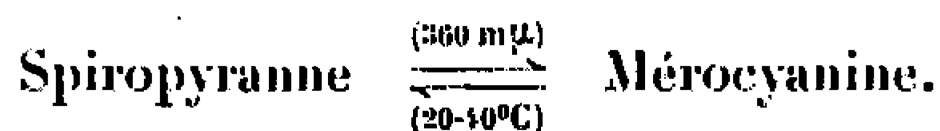
L'évidence de ce phénomène est fournie par quelques résultats préliminaires. Certains d'entre eux permettent d'entreprendre l'étude du mécanisme de la photoréversibilité de ces molécules.

La photoréversibilité des molécules organiques préalablement transformées par excitation optique est un processus dont l'interprétation est encore hypothétique. Pourtant nombre de molécules de caractère pigmentaire et d'intérêt photobiologique sont soumises à ce processus et se plient ainsi à un jeu de bascule sous l'effet consécutif de radiations ultraviolettes et visibles ([1]). La photoréactivation mettant en jeu des enzymes est un fait démontré mais difficilement interprétable ([2]).

L'expérimentation de substances modèles est une nécessité, et dans ce domaine, les molécules organiques photochromes sont apparues comme des exemples privilégiés ([3]).

Parmi elles, les dérivés de la famille des spiropyrannes ont été sans doute les plus étudiés : on sait que dispersées dans différents solvants, ces molécules changent réversiblement de « couleur » sous l'effet d'une excitation ultraviolette, puis d'une activation thermique ([4]).

La molécule de spiropyranne est transformée en mérocyanine puis retourne à l'état initial conformément au schéma suivant :



La transformation spiropyranne → mérocyanine peut s'opérer par chauffage modéré de certaines solutions (50-80°C), mais ce processus thermochrome n'est jamais très intense ce qui s'explique aisément, notamment par le schéma énergétique simplifié par lequel on traduit les réactions que nous venons de rappeler (*fig.* 1) :

A priori, les types de molécule et de réaction intramoléculaire étudiés devraient se prêter à l'investigation du processus de photorestauration $(B \xrightarrow{h\nu} A)$.

En fait il n'en est rien. La photoréversibilité n'atteint jamais un rendement comparable à celui de la réaction photochrome $(A \xrightarrow{h\nu} B)$, et qui est souvent voisin de l'unité.

Sous ce rapport, les spiropyrannes ne sont guère plus privilégiés que d'autres molécules photosensibles, comme par exemple des pigments d'intérêt photobiologique qui ne doivent la réversibilité qu'à des combi-

naisons préalables avec des macromolécules de nature protéique (carotènes fixés sur l'opsine pour constituer la rhodopsine ou pourpre rétinien, etc.).

Instruits par ces exemples, nous avons recherché un « support » éventuel pour les molécules de spiropyranne, et nous nous sommes adressés à des particules de silice finement divisées (60-100 Mesh). Les supports solides ont déjà été utilisés ne maintes circonstances, notamment par Kortüm en ce qui concerne les substances photochromes ([5]). Plus récemment, Yagi et coll. les ont utilisés vis-à-vis des flavines, ce qui leur a permis d'obtenir des réactions analogues à celles que l'on observe avec des flavoprotéines ([6]).

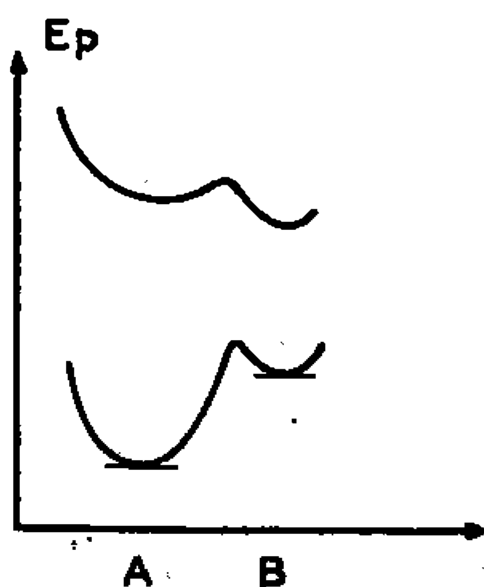


Fig. 1.

A, forme stable non colorée; B, forme instable, colorée.

En imprégnant des poudres de silice acide (Merk) avec des solutions éthérées du dérivé triméthyl-1.3.3 indoline-2 spiro-2′ nitro-6′ méthoxy-8′ benzo-(*b*) pyranne ([7]), puis en évaporant on observe les résultats suivants :

1° Les particules de silice acide adsorbent les molécules de spiropyranne. Ces dernières peuvent être désorbées par épuisement de la poudre par de l'éther, ou d'autres solvants organiques non polaires et polaires.

2° Les molécules de spiropyranne ainsi adsorbées sont thermochromes. Ou plus précisémment elles se colorent progressivement à l'obscurité et à 20°C. Un chauffage modéré (60-80°C) active ce processus.

Et désormais, la coloration développée est stable à 20°C à l'obscurité.

Si l'évaporation du solvant initial s'effectue à des températures inférieures à 0°C, aucune coloration n'apparaît à l'obscurité. Par contre, l'excitation ultraviolette des molécules de spiropyranne (365 mμ) provoque leur coloration, alors stable à toutes températures (entre 77 et 373°K).

Actuellement nous procédons au relevé des spectres et à l'enregistrement des cinétiques de coloration par spectrophotométrie, avec un dispositif de mesures par réflexion.

3° En expérimentant ces échantillons au-dessous de 0°C, c'est-à-dire dans des conditions où le spiropyranne adsorbé est quasi stable sous la forme A′ (non colorée), l'intervention consécutive de radiations ultra-violettes puis visibles entraîne le jeu de bascule $A' \underset{\text{visible}}{\overset{\text{ultraviolet}}{\rightleftharpoons}} B'$ et permet l'analyse de la photoréversibilité.

4° La photodécoloration présente un rendement élevé d'un ordre de grandeur semblable à celui de la photochromie des mêmes molécules de spiropyranne dispersées dans des solvants.

Les molécules de spiropyranne adsorbées ont un comportement inverse des molécules dispersées : leur forme non colorée (A') est désormais thermolabile et leur schéma énergétique est l'image dans un miroir de celui établi pour les mêmes dérivés en solution.

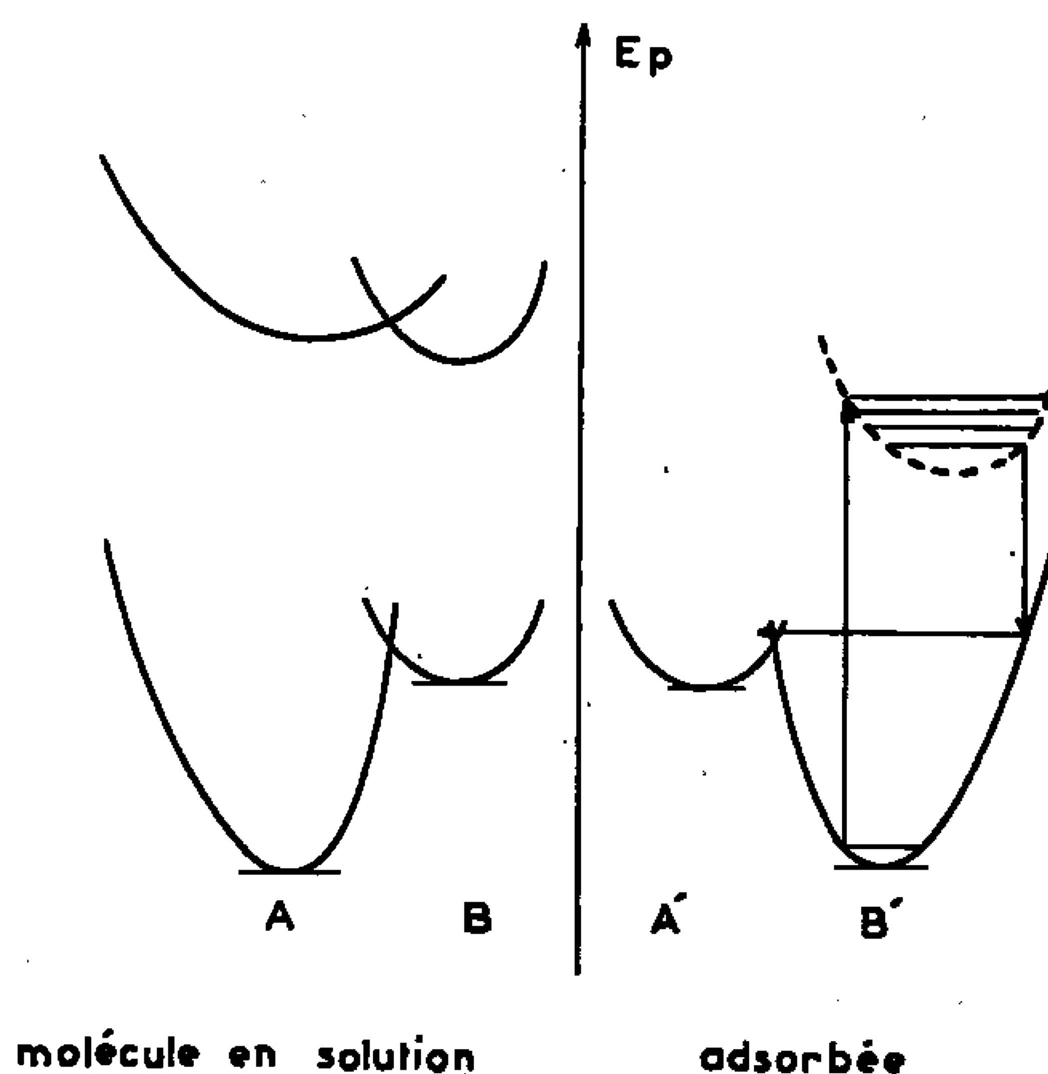


Fig. 2.

L'investigation spectroscopique destinée à situer les positions respectives des états électroniques excités des deux formes A' et B' est en cours. Mais il s'avère déjà que l'excitation optique de la forme B' et qui est responsable de la photodécoloration (transition B' → A') détermine une émission de fluorescence caractéristique de l'état excité singulet le plus bas de B'. Étant donnés le rendement de cette photodécoloration et l'intensité de la fluorescence émise, la transition B' → A' pourrait s'opérer lors de la désactivation de la forme B' excitée sur un niveau vibrationnel de B' dont l'énergie potentielle est supérieure à celle du « seuil » qui commande l'accès de la forme A'.

(*) Séance du 4 janvier 1967.

(1) P. Douzou, *Electronic Aspects of Biochemistry*, Academic Press, New York, 1964.

(2) Claud S. Ruppert, *Comparative effects of Radiation*, Ed. J. Wiley and Sons, Inc., New York-London, 1960.

(3) P. Douzou et C. Wippler, *J. Chim. Phys.*, 1963, p. 1409.

(4) R. Heiligman-Rim, Y. Hirshberg et E. Fischer, *J. Chem. Soc.*, 29, 1961, p. 156 et *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 2465.

(5) G. Kortum et G. Bayer, *Z. Physik Chem.* (Frankfurt-am-Mein), 33, 1962, p. 254.

(6) J. Okuda, K. Okamura et K. Yagi, *J. Biochem.*, 59, 1966, p. 320.

(7) Produit synthétisé par le Centre de Recherches de la Compagnie de Saint-Gobain, Antony.

(*Institut de Biologie physicochimique,*
13, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e)
et *Centre de Recherches du Service de Santé des Armées.*)

PHOTOCHIMIE. — *Étude magnétique et optique de l'état excité triplet de l'indole et des dérivés méthoxyindole* [1]. Note [*] de Mlle **Corinne Cailly** et M. **Alain Boukhors**, présentée par M. Francis Perrin.

L'excitation optique du noyau indole et de la plupart de ses dérivés s'accompagne d'une émission de phosphorescence due au peuplement d'un état triplet, par ailleurs paramagnétique.

Nous avons relevé ces deux propriétés sur l'indole et sur une série de dérivés méthoxyindole afin de déterminer l'influence qu'elles subissent du fait de la présence et de la position du radical méthoxy sur le noyau indole.

1. Expérimentation. — Les dérivés étudiés sont l'indole et les 4-, 5-, 6- et 7-méthoxyindole [2], en solution de 10^{-3} M environ dans l'éthanol.

1° *Étude optique.* — Les mesures de phosphorescence ont été faites à l'aide d'un spectrophosphorimètre « Aminco-Kcirs ». Nous avons en outre mesuré la durée de vie de phosphorescence.

2° *Étude de résonance paramagnétique électronique.* — Nous avons utilisé pour cette étude un spectromètre « Varian V-4502-13 », muni d'une cavité optique. Un dewar spécial permet de maintenir à 77°K la solution pendant l'irradiation aux ultraviolets au moyen d'une source « Osram HBO 200 W » focalisée sur la cavité; deux filtres chimiques sont interposés — mélange eau + acide acétique et solution saturée de $(SO_4)_2Ni$ — dans des cuves de 1,5 cm d'épaisseur. Il est nécessaire d'utiliser un gain important d'amplification pour observer les signaux de résonance correspondant aux transitions $\Delta m = \pm 1$ des niveaux d'énergie de l'état triplet.

2. Résultats. — 1° *Étude de phosphorescence.* — Le tableau I ci-dessous indique les maximums d'excitation et d'émission des dérivés étudiés, ainsi que la durée de vie de leur phosphorescence.

Tableau I.

Composé.	$\lambda_{excitation}$ (mμ).	$\lambda_{émission}$ (mμ).	Durée de vie (s).
Indole..................	305	435	$7,7 \pm 0,2$
4-méthoxyindole.........	300	465	3,8
5-méthoxyindole.........	310	440	4,8
6-méthoxyindole.........	300	460	5,2
7-méthoxyindole.........	295, 335	440	3,8

2° *Absorption de résonance de l'état triplet.* — *Relevé des signaux :* Le tableau II donne les valeurs du champs magnétique, relevées sur les quatre composés, correspondant à la transition $\Delta m = \pm 2$ et aux transitions $\Delta m = \pm 1$ que nous attribuons aux résonances $H//z$ et $H//y$. L'ensemble des signaux $\Delta m = \pm 1$ est assez difficile à observer du fait de la photosensibilité importante des solutions.

Ces mesures ont été faites à la fréquence de 9,115 Gc. Nous notons que le dérivé 5-méthoxy donne un signal $\Delta m = \pm 2$ composé de deux raies. Nous n'avons pas réussi à observer les signaux correspondant aux transitions $\Delta m = \pm 1$ pour le 7-méthoxyindole.

TABLEAU II.

Composé.	$\Delta m = \pm 1$, H//z.		$\Delta m = \pm 1$, H//y.		$\Delta m = \pm 2$, H_{min}.
Indole	2 030 ± 5 G,	4 460 G	2 130 G,	4 330 G	1426 G
4-méthoxyindole	1 950	, 4 550	2 140	, 4 300	1411,5
5-méthoxyindole	2 140	, 4 330	2 250	, 4 295	{ 1425 { 1510
6-méthoxyindole	2 010	, 4 510	2 210	, 4 250	1430
7-méthoxyindole	—		—		1460

A partir des valeurs du tableau II nous pouvons calculer les paramètres D et E [(3), (4)]. D'autre part les valeurs de H_{min} relatives aux transitions $\Delta m \pm 2$ nous permettent de calculer directement le facteur global D^* à partir de la formule $D^* = [3/4\,(h\nu)^2 - 3(g\beta H_{min})^2]^{1/2}$. Les résultats sont résumés dans le tableau III.

TABLEAU III.

Composé.	D.	E.	D*.
Indole	$0{,}1135 \pm 5.10^{-5}\ cm^{-1}$	$0{,}0306 \pm 10^{-5}\ cm^{-1}$	$0{,}126 \pm 2.10^{-3}\ cm^{-1}$
4-méthoxyindole	0,1220 »	0,0268 »	0,130 »
5-méthoxyindole	0,1025 »	0,0296 »	$\overline{D}^* = 0{,}112\ cm^{-1}$
6-méthoxyindole	0,1170 »	0,0278 »	$0{,}125 \pm 2.10^{-3}\ cm^{-1}$
7-méthoxyindole	—	—	0,115 »

Nous notons dans ce tableau que la formule liant D^* aux paramètres D et E : $D^* = (D^2 + 3E^2)^{1/2}$ est vérifiée à 1 % près, ce qui est compatible avec l'erreur systématique commise dans le calcul de D^* à partir de la mesure de H_{min}.

3. DISCUSSION. — Pour l'ensemble des dérivés les valeurs de la constante D, comprises entre 0,1 et 0,2 cm^{-1}, peuvent nous faire penser qu'on est en présence d'états triplets dus à une excitation (π, π^*) [(5), (6)]. Les valeurs de E sont sensiblement plus élevées que celle du naphtalène (6); cela est dû sans doute à la présence de l'hétéroatome N qui diminue la symétrie de la répartition des électrons dans l'état triplet. En effet la constante E, proportionnelle à $\langle (x^2 - y^2)/r^5 \rangle$ reflète bien cette symétrie dans le plan (x, y) de la molécule.

La substitution du radical méthoxy, donneur d'électron, réduit cette assymétrie comme le montrent les valeurs de E des 4-, 5- et 6-méthoxyindole sensiblement plus faibles pour ces composés que pour l'indole. La durée de vie de phosphorescence des dérivés substitués méthoxyindole est nettement inférieure à celle de l'indole. On peut probablement attribuer cette différence à l'influence de l'oxygène du radical méthoxy qui introduirait un couplage spin-orbite.

Enfin la position du radical de substitution dans la molécule a une influence sur la symétrie de la molécule. En effet les valeurs de la constante E croissent dans l'ordre suivant : 4-méthoxyindole $<$ 6- $<$ 5-.

(*) Séance du 23 janvier 1967.

(1) Ce travail a été exécuté dans le cadre de la convention n° 66-34-270-00-480-75-01, de la Direction de Recherches et Moyens d'Essais.

(2) Ces composés nous ont été fournis par M. le Professeur Julia.

(3) P. Kottis et R. Lefebvre, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 393.

(4) E. Wasserman, L. C. Snyder et W. A. Yager, *J. Chem. Phys.*, 41, 1964, p. 1763.

(5) H. Sternlicht, *J. Chem. Phys.*, 38, 1963, p. 2316.

(6) J. S. Vincent et A. H. Maki, *J. Chem. Phys.*, 42, 1965, p. 865.

(Laboratoire de Biospectroscopie,
Institut de Biologie physicochimique,
13, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Méthode permettant de calculer l'énergie des joints intergranulaires de flexion symétriques.* Note (*) de MM. **Michel Biscondi, Bernard Baroux** et **Claude Goux**, présentée par M. Georges Chaudron.

Un modèle de joints de grains proposé antérieurement ([1]) permet de calculer l'énergie libre des joints de flexion symétriques quelconques si l'on observe qu'on peut les considérer comme des joints de macle. Les courbes d'énergie intergranulaire en fonction de la désorientation autour des axes [001] et [111] sont données pour l'aluminium, à titre d'exemple. Le cas des joints de grains de flexion symétriques de faible désorientation est étudié pour les cristaux de structure cubique à faces centrées.

Une méthode permettant d'évaluer l'énergie libre des joints de grains a été suggérée antérieurement [([1]), ([3]), ([4])]; elle a permis une étude des cristaux de flexion du système cubique simple, désorientés autour de l'axe [001] de façon symétrique par rapport au plan de joint ([2]). A partir des mêmes principes, nous proposons maintenant une méthode pour

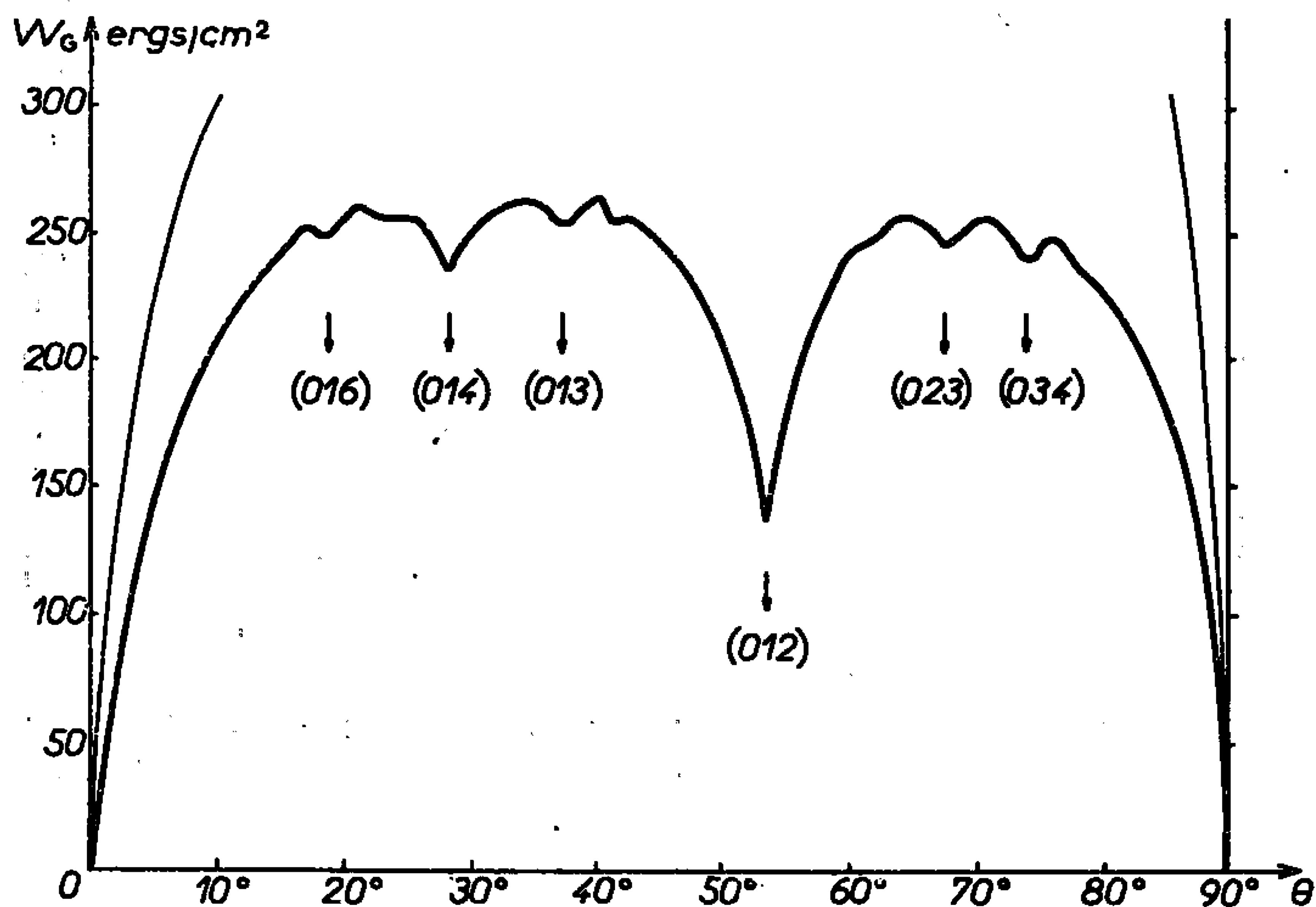


Fig. 1. — Courbe donnant W_G en fonction de θ dans le cas de l'aluminium pour des joints de flexion symétriques autour de l'axe [001].

calculer effectivement l'énergie de n'importe quel joint de flexion symétrique et nous l'appliquons à des cristaux de réseau cubique à faces centrées.

Rappelons d'abord brièvement les résultats déjà obtenus en conservant les notations utilisées dans les travaux précédents [([1]), ([3]), ([4])]. La composante perpendiculaire au plan de joint du déplacement des atomes au voisinage immédiat de ce dernier, v, est une fonction périodique, décomposable en une série de Fourier limitée à l'ordre $N = p/i$ [([1]), ([3])] :

$$v = A_0 + \sum_{n=1}^{n=N} A_n \cos\left(\frac{2\pi}{p} nx\right) + \sum_{n=1}^{n=N} B_n \sin\left(\frac{2\pi}{p} nx\right).$$

En évitant des simplification non indispensables qui avaient été faites précédemment [(1), (2)], l'énergie élastique par unité de surface de joint a été réévaluée et l'on obtient

$$W_G = \pi \frac{\mu}{1-\nu} \frac{1}{p} \sum_{n=1}^{n=N} n (A_n^2 + B_n^2), \tag{1}$$

les notations étant celles déjà utilisées et ν étant le coefficient de Poisson du milieu considéré.

Les travaux cités ci-dessus ont donné quelques valeurs particulières de W_G en se limitant pratiquement au cas d'un réseau cubique simple, laissant entendre que le calcul pour d'autres cas serait laborieux. Mais

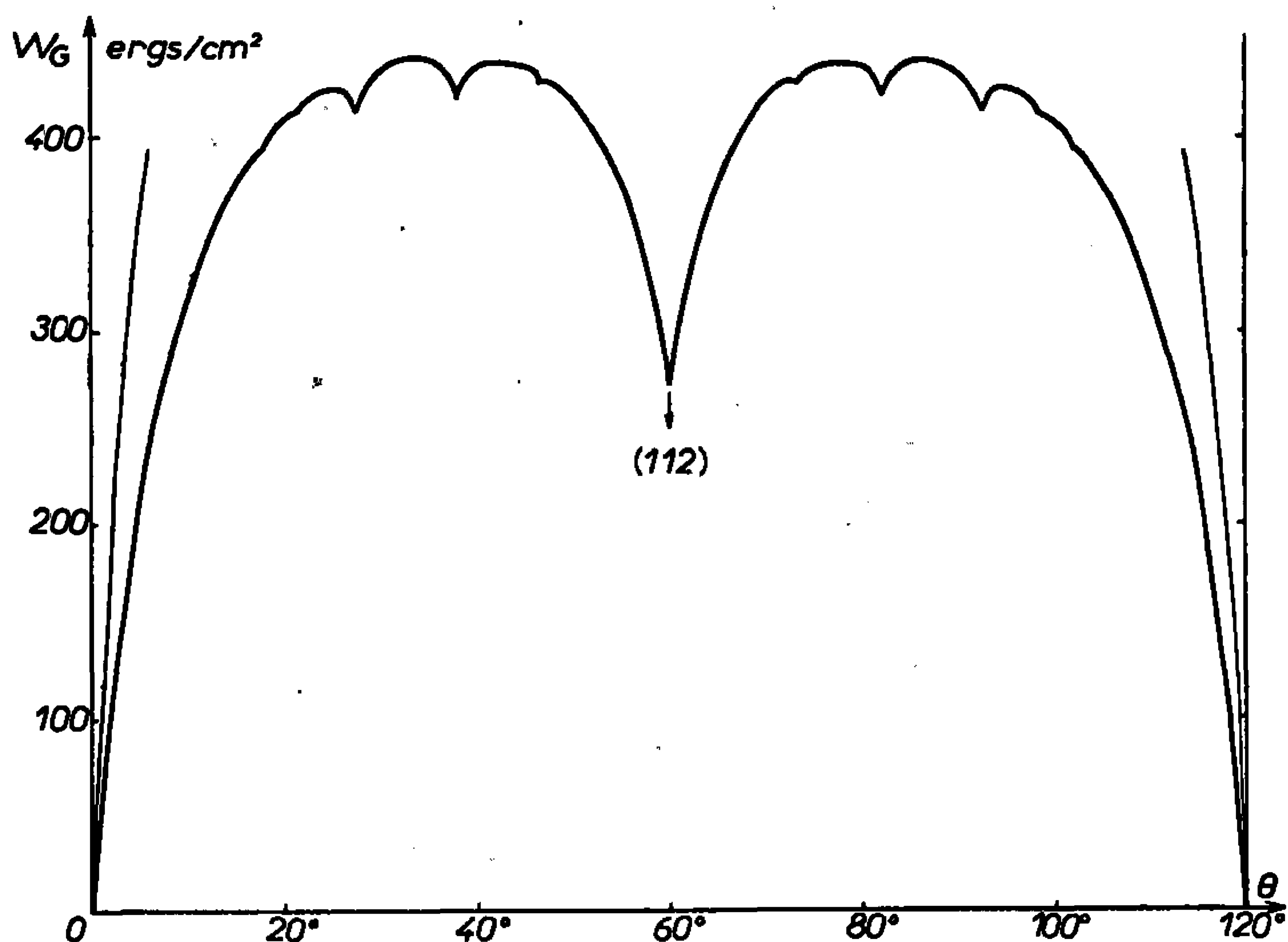


Fig. 2. — Courbe donnant W_G en fonction de θ dans le cas de l'aluminium pour des joints de flexion symétriques autour de l'axe [111].

il est possible, par la formule (1), de calculer l'énergie d'un joint de flexion symétrique de désorientation arbitraire et quel que soit le réseau si l'on fait la remarque suivante :

Un tel joint peut toujours être considéré comme un joint de macle dont l'indice est éventuellement très élevé.

On peut ainsi déterminer la fonction φ; son graphe est une ligne brisée périodique dont les points anguleux $M_q(x_q, y_q)$ sont répartis régulièrement le long de l'axe des x. Dans ces conditions, si l'on pose

$$\delta_q = y_q - y_{q-1} \quad \text{et} \quad K = \frac{p}{x_q - x_{q-1}},$$

les coefficients de Fourier de la fonction φ sont, en notation complexe :

$$A_n + iB_n = \frac{K}{\pi^2 n^2} \sin\frac{\pi n}{K} \sum_{q=1}^{q=K} \delta_q \exp\left[-\frac{i\pi n(2q-1)}{K}\right].$$

La relation (1) devient alors

$$(2)\qquad W_G = \frac{K}{\pi^3}\frac{\mu}{1-\nu}\frac{1}{p}\sum_{n=1}^{n=N}\frac{\sin^2\left(\frac{\pi n}{K}\right)}{n^3}\sum_{q=1}^{q=K}\sum_{r=1}^{r=K}\delta_q\delta_r\cos\frac{2\pi n(q-r)}{K}.$$

La formule (2) a été exploitée à l'aide d'une machine à calculer pour de nombreux cas. Les figures 1 et 2 représentent, en traits gras, la courbes d'énergies de joints intergranulaires pour l'aluminium en fonction de la désorientation θ autour des axes [001] et [111]; les valeurs des énergies ont été calculées pour des valeurs de θ échelonnées toutes les 30′ environ.

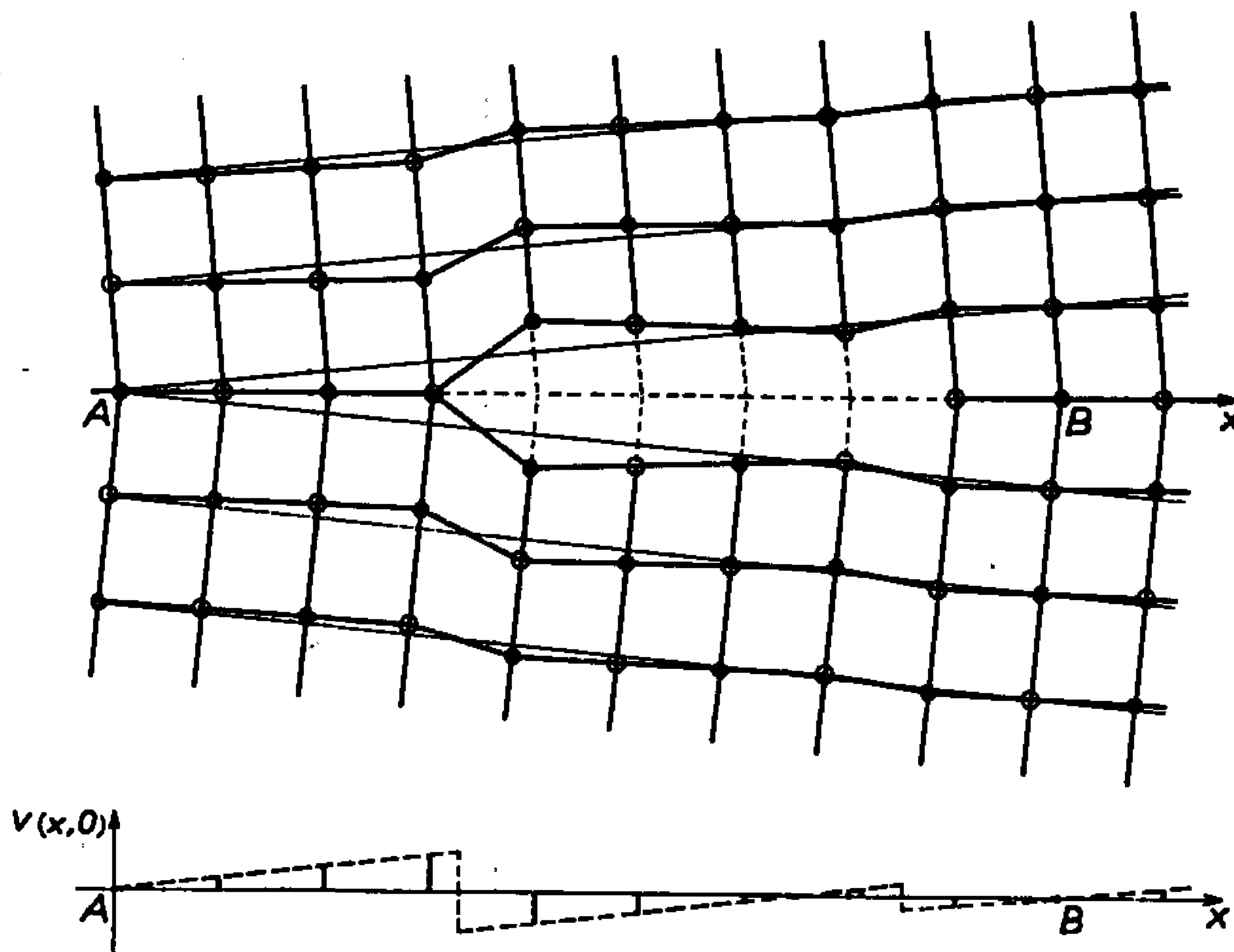


Fig. 3. — Schéma de la structure d'un joint de flexion symétrique de faible désorientation (12° 45′) autour de l'axe [001] dans le cas d'un cristal c. f. c.

Il apparaît que les positions de macles de faible indice sont marquées par des rebroussements d'énergie, comme on pouvait s'y attendre [(5), (6)]. Cependant, le calcul précis montre que les minima ne sont très accusés que pour un petit nombre d'orientations remarquables : macle (012), macle (112).

Le modèle justifiant le calcul ci-dessus avait permis de décrire les joints de flexion symétriques de faible désorientation dans le système cubique simple [(2), (3), (4)]. La méthode s'étend sans difficulté au cas du système cubique à faces centrées : la figure 3 montre l'aspect d'un joint faiblement désorienté de θ autour de l'axe [001], qui apparaît comme une suite périodique de couples de défauts linéaires d'amplitudes d et $d(\sqrt{2}-1)$ parallèles à l'axe de désorientation, séparés par des régions analogues à des défauts d'empilement.

La fonction φ, dont le graphe est donné par la figure 3, est décomposable en série de Fourier et l'énergie intergranulaire s'explicite en fonction de la désorientation θ :

$$W_G = \left(\frac{\sqrt{2}-1}{2\pi} d \frac{\mu}{1-\nu}\right) \theta \left[\alpha + \left(1 - \frac{\sqrt{2}}{2}\right) \text{Log}\, 2 - \text{Log}\, \theta\right], \tag{3}$$

avec α d'autant plus voisin de 0,577, valeur de la constante d'Euler, que la désorientation est plus faible.

On peut observer que la relation (3) a la même forme que celle déduite du modèle de Bürgers ; cette dernière conduirait d'ailleurs ici à des énergies plus élevées que celles données par (3). Les figures 1 et 2 contiennent, en traits fins les courbes représentatives de W_G en fonction de θ, calculées par la formule (3).

La méthode que nous avons décrite permet donc de calculer à volonté l'énergie élastique d'un joint de flexion symétrique désorienté autour d'une rangée cristallographique dense. Dans le principe, rien ne s'oppose à ce qu'un calcul analogue soit fait si l'axe de désorientation est une rangée moins dense, s'il s'agit d'un joint de torsion ou même d'un joint asymétrique.

(*) Séance du 23 janvier 1967.

(1) C. Goux, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2970.
(2) C. Goux, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 93.
(3) C. Goux, *Mémoires Rev. Mét.*, 58, 1961, p. 661 et 769.
(4) C. Goux, *Acta Met.*, 11, 1963, p. 112.
(5) W. T. Read et W. Shockley, *Phys. Rev.*, 78, 1950, p. 275.
(6) J. Friedel, B. D. Cullity et C. Crussard, *Acta Met.*, 1, 1953, p. 79.

*(Laboratoire de Métallurgie,
École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne,
158 bis, cours Fauriel, Saint-Étienne, Loire.)*

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Action de précontraintes sur la limite d'accommodation. Remarque concernant l'acier austénitique.* Note (*) de Mme **Élisabeth Plenard** et M. **Jacques Boutault**, transmise par M. Georges Chaudron.

Selon la nature des métaux, leur limite d'accommodation est susceptible d'être plus ou moins augmentée par des précontraintes.

L'acier austénitique présente une très grande aptitude à cette augmentation. Cette propriété jointe à une importante capacité de déformation, incite à proposer pour cet acier, une caractéristique nouvelle d'utilisation.

Dans une Note précédente (1) nous avions souligné l'intérêt pratique et la signification physique de la limite d'accommodation de traction pour des alliages à élasticité non proportionnelle.

Rappelons que la limite d'accommodation est la contrainte maximale dont l'action répétée est susceptible de conférer une élasticité acquise, stable, à un matériau vierge de toute contrainte préalable. Selon la nature de l'alliage, la limite d'accommodation en traction varie de 24 à 75 % de la résistance à la rupture.

Toutefois, dans certaines conditions, une mise sous contrainte préalable unique, d'un métal vierge, est susceptible d'en augmenter la limite d'accommodation. Le but de cette Note est d'apporter quelques précisions à ce sujet.

L'étude expérimentale correcte de ces phénomènes exige l'observation du diagramme représentant l'évolution des déformations résiduelles en fonction du temps, au cours de mises en contraintes cycliques, de manière à considérer l'enveloppe de ces déformations résiduelles. Lorsque le métal est accommodé, le diagramme présente une enveloppe à asymptote parallèle à l'axe des temps. Lorsqu'il n'y a pas accommodation, la déformation résiduelle croît constamment, de manière linéaire ou exponentielle.

Nous avons examiné l'influence éventuelle de pré-contraintes sur la limite d'accommodation de fonte (Ft 14), d'acier au carbone (XC 38) et d'acier austénitique (Z 3 CN 18-10) ayant respectivement des résistances à la traction de 14, 70 et 56 daN/mm^2.

Tout d'abord on constate que des mises en contraintes préalables, inférieures à la limite d'accommodation σ_L déterminée sur métal vierge, ne modifie pas la valeur de celle-ci.

Par contre, l'application d'une contrainte active σ_a, supérieure à σ_L, entraîne une augmentation de la limite d'accommodation; celle-ci restant comprise entre σ_a et σ_L.

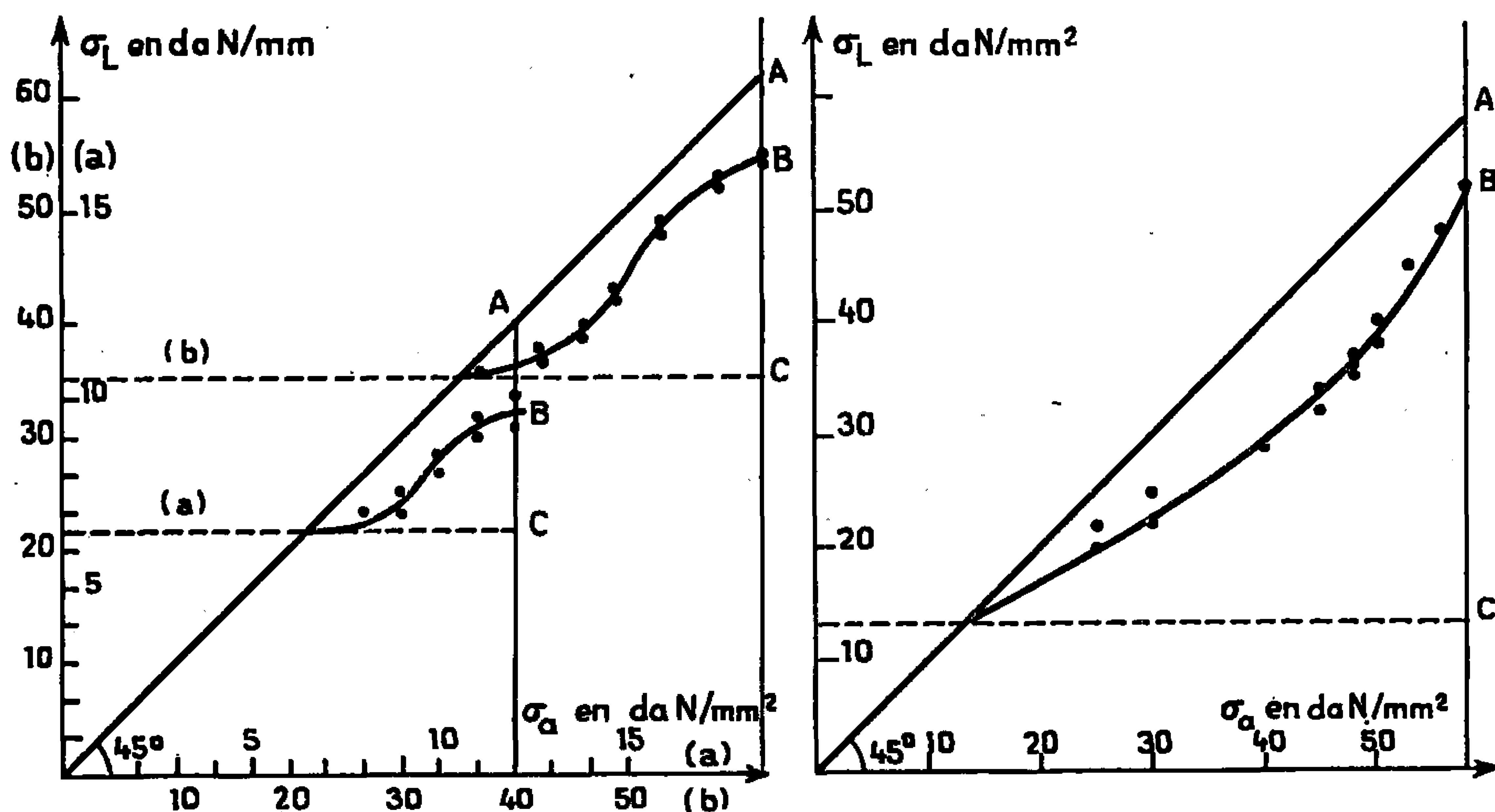
Toutefois selon la nature du métal, il n'est pas toujours possible d'augmenter régulièrement, la limite d'accommodation en procédant de cette façon (*fig.*). Dans le cas des fontes et des aciers au carbone, en effet,

l'action d'une précontrainte sur la limite d'accommodation devient négligeable lorsque σ_a dépasse une certaine valeur (σ_a) maximale. Pour l'acier austénitique elle est régulière jusqu'à la rupture, et la limite d'accommodation se trouve quadruplée.

En conséquence, l'accommodation des alliages sous l'action de sollicitations cycliques, peut être caractérisée par trois grandeurs :

(1) la limite d'accommodation σ_L obtenue sur le matériau vierge ou n'ayant subi aucune contrainte active supérieure à σ_L;

(2) la limite d'accommodation maximale $(\sigma_L)_{max}$, obtenue après des mises en contrainte préalables actives, aussi élevées que possible;



Influence de l'écrouissage sur l'accommodation.
(*a*) Fonte Ft 14; (*b*) Acier XC 38; (*c*) Acier Z 3 CN 18-10.

(3) la contrainte préalable minimale $(\sigma_a)_{max}$ qu'il faut appliquer pour conférer au matériau sa limite d'accommodation maximale.

La limite d'accommodation manifeste donc une sensibilité à l'écrouissage analogue à celle qu'on connaît sur la limite d'élasticité.

Les valeurs de σ_L, $\sigma_{L\,max}$ et $\sigma_{a\,max}$, pour la fonte Ft 14, l'acier XC 38 et l'acier Z 3 CN 18-10 sont respectivement égales à :

6,5, 9,5 et 12 daN/mm²; points C, B et A (*fig.* 1 *a*);
35, 54 et 61 » » C, B et A (*fig.* 1 *b*);
13 , 52 et 56 » » C, B et A (*fig.* 1 *c*).

L'importante possibilité d'augmentation de la limite d'accommodation — qui peut être quadruplée —, associée à une capacité considérable de déformation (60 %), incite à proposer pour l'acier Z 3 CN 18-10, une nouvelle caractéristique d'emploi permettant une utilisation plus rationnelle et plus économique, que la limite d'élasticité conventionnelle. Les critères

d'utilisation sont en effet choisis de manière à faire travailler le matériau dans un domaine où son comportement est stable et reproductible, c'est-à-dire dans un état accommodé, tout en laissant au métal une réserve de déformation suffisante avant rupture. Ces conditions sont remplies si l'on fait subir au métal une précontrainte, déterminée d'après le diagramme effort-déformation de première mise en charge, de façon à conserver avant rupture une valeur donnée de la capacité de déformation. La limite d'accommodation obtenue après l'action de cette précontrainte, constitue une caractéristique d'emploi sûre et généralement très supérieure à la limite d'élasticité conventionnelle.

(*) Séance du 9 janvier 1967.

(1) E. Plenard et J. Plessier, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 732.

(Laboratoire du Centre technique des Industries de la Fonderie, 44, avenue de la Division-Leclerc, Sèvres, Hauts-de-Seine.)

THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Étude thermodynamique du système mercure-étain.* Note (*) de Mme **Georgette Petot-Ervas**, MM. **Marcel Caillet** et **Pierre Desré**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'emploi simultané de la méthode potentielle, de l'analyse thermique différentielle, et de la radiocristallographie, a permis d'achever le tracé du diagramme d'équilibre de phases du système Hg-Sn. Les résultats permettent de déterminer en outre le coefficient d'activité de l'étain en fonction de la concentration et de la température.

Nous avons étudié par voie électrochimique le système Hg-Sn entre — 35,4 et + 300°C et complété ainsi les résultats que nous avions obtenus entre + 16 et + 72°C [1].

Suivant le domaine de température exploré, nous avons dû prendre des électrolytes de nature différente :

— Entre — 35,4 et + 1,1°C : une solution aqueuse de LiCl pH # 7, et renfermant en poids 0,1 % de $SnCl_2$.

— Entre 80 et 200°C : une solution dans la glycérine de NH_4Cl (14 % en poids) et de $SnCl_2$ (1,3 %).

— Au-delà de 200°C : un mélange contenant en poids 77,6 % de $ZnCl_2$, 10,8 % de KCl, 9,8 % de LiCl et 1,8 % de $SnCl_2$, préalablement fondu et filtré au voisinage de 200°C.

Lorsqu'on atteint la saturation la f. é. m. devient constante et les brisures obtenues sur les représentations $E = f(T)$ (*fig.* 1) ou $E = f(x)$ (*fig.* 2) fournissent les points du liquidus (*fig.* 3) avec une précision d'autant meilleure que la variation de la f. é. m. est grande au voisinage de la saturation, ce qui justifie qu'on opère différemment suivant la gamme de température considérée.

En effet, $\overline{\Delta G}_{((Sn))_{Hg}} = -2FE$ et par suite :

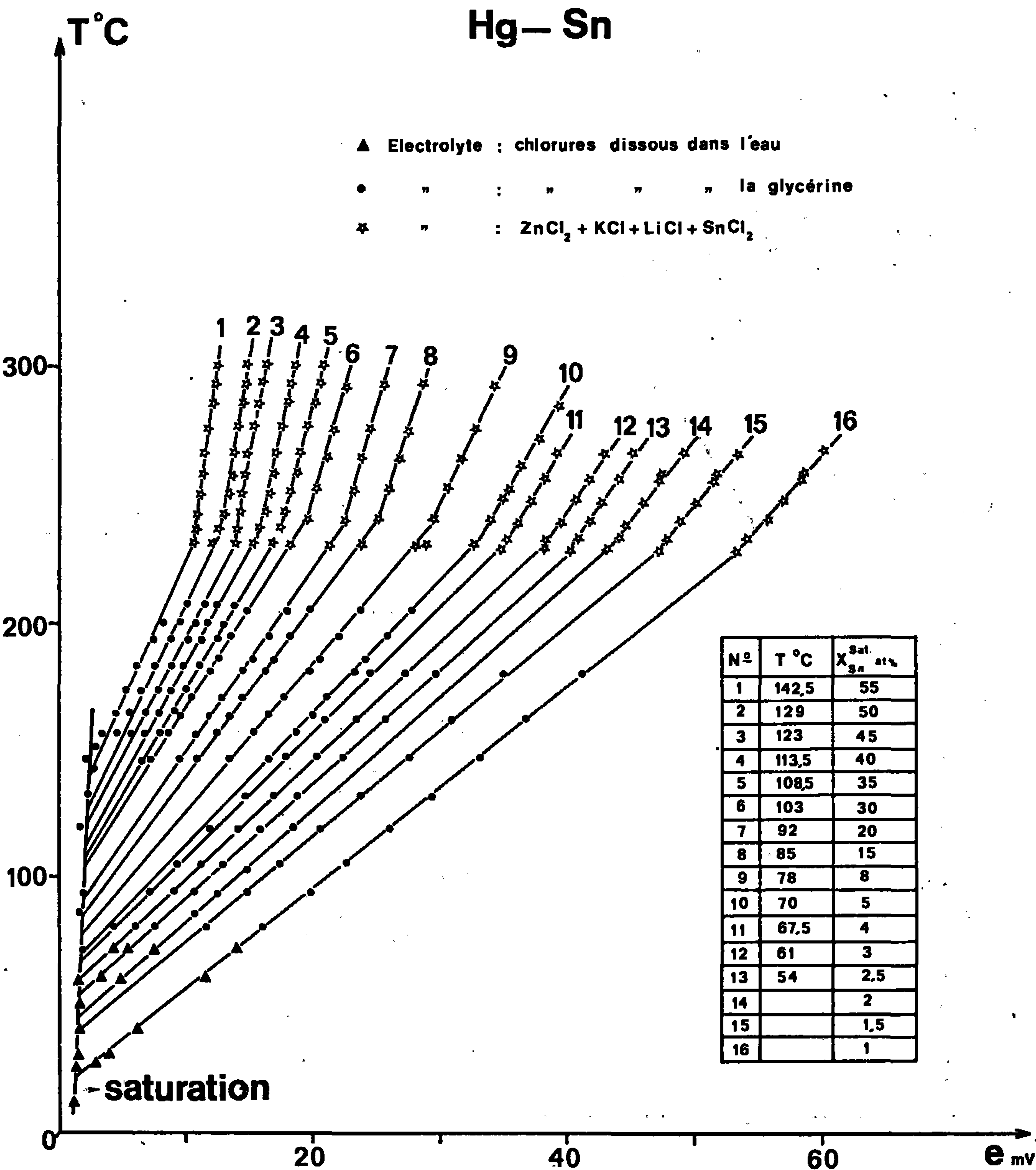
$$(1) \qquad -nF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_x = -\overline{\Delta S}^{xs}_{((Sn))_{Hg}} + R \ln x_{((Sn))},$$

$$(2) \qquad -nF\left(\frac{\partial E}{\partial x}\right)_T = RT\left(\frac{\partial \ln \gamma_{((Sn))}}{\partial x}\right)_T + \frac{RT}{x_{((Sn))}}.$$

$\overline{\Delta S}^{xs}_{((Sn))}$ et $\partial \ln \gamma_{((Sn))}/\partial x$ sont finis pour $x_{((Sn))} = 0$, le premier étant positif, le deuxième négatif. Lorsque $x \to 0$, $(\partial E/\partial T)_x/(\partial E/\partial x)_T \to 0$, en conséquence il est préférable de travailler à température constante pour les solutions très diluées. Lorsque x augmente les deux termes du membre de droite de la relation (2) ont un effet compétitif, et au-delà d'une certaine concentration, qui dans le cas présent se situe au voisinage de $x_{((Sn))} = 0,05$, il est préférable de travailler à fraction molaire constante.

Les droites $E = f(T)$ et $E/T = f(1/T)$ permettent de déterminer les grandeurs thermodynamiques du système.

L'étude de quelques alliages par analyse thermique différentielle a confirmé le tracé du liquidus obtenu précédemment.



N°	T °C	$X_{Sn}^{Sat.}$ at %
1	142,5	55
2	129	50
3	123	45
4	113,5	40
5	108,5	35
6	103	30
7	92	20
8	85	15
9	78	8
10	70	5
11	67,5	4
12	61	3
13	54	2,5
14		2
15		1,5
16		1

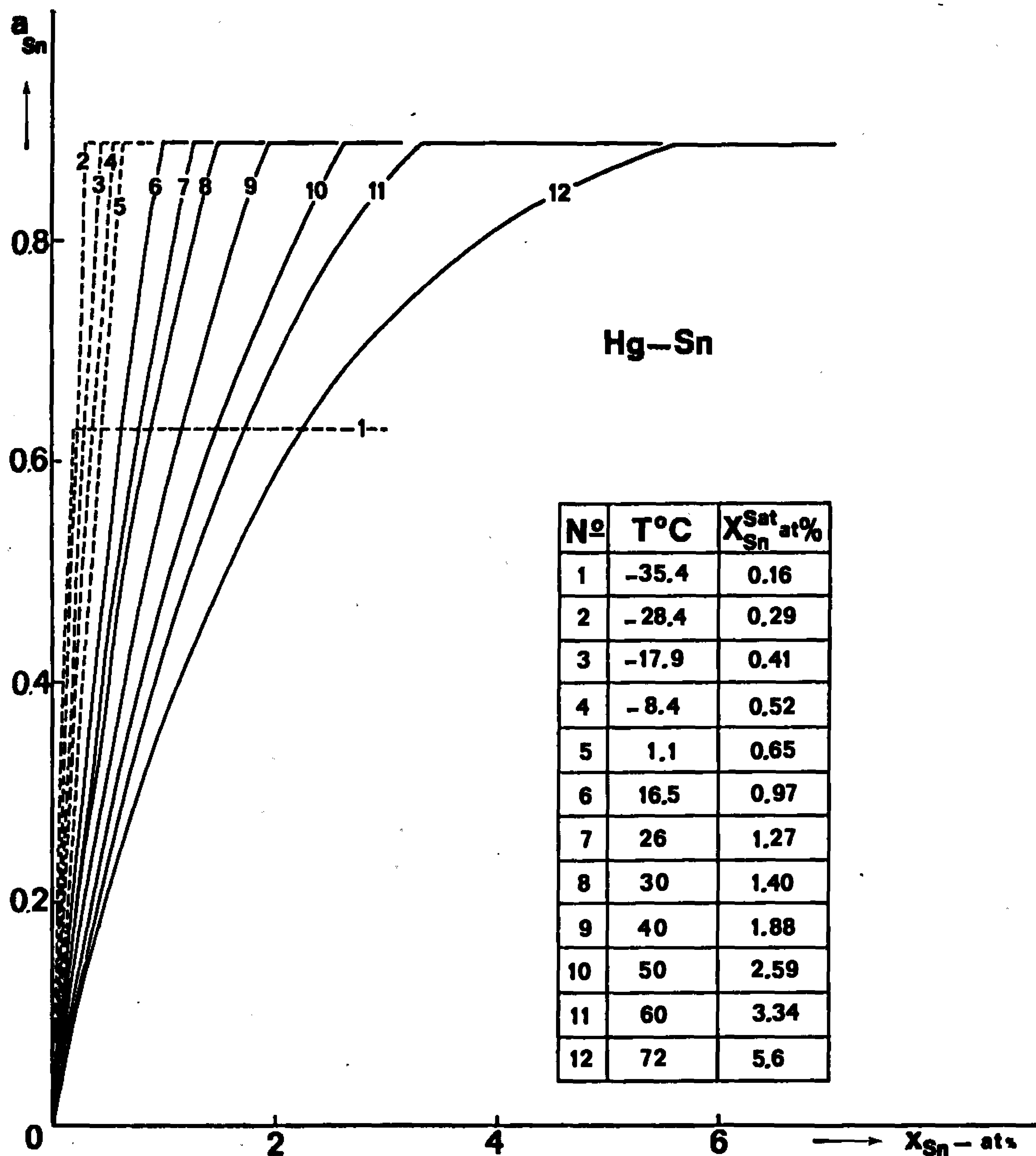
Fig. 1.

Nous avons mis à profit cet ensemble de résultats pour expérimenter favorablement une relation déduite de la formule de Krupkowski ([2]), et qui permet de calculer les grandeurs thermodynamiques de l'étain dans l'alliage considéré en prenant comme état de référence l'étain liquide pur :

$$\operatorname{Log} \gamma_{((\mathrm{Sn}))_{\mathrm{Hg}}} = \frac{98,59 \exp 1,48 (1 - x_{((\mathrm{Sn}))})^{3,9}}{(\mathrm{RT})^{0,885}} (1 - x_{((\mathrm{Sn}))})^{0,81}.$$

La variation du coefficient d'activité limite de l'étain avec la température, et la connaissance du liquidus fournissent les différents paramètres.

Une étude qualitative à basse température, par diffraction x, d'alliages de concentration croissante en étain, met en évidence l'existence d'un



Nº	T°C	X_{Sn}^{Sat} at%
1	-35.4	0.16
2	-28.4	0.29
3	-17.9	0.41
4	-8.4	0.52
5	1.1	0.65
6	16.5	0.97
7	26	1.27
8	30	1.40
9	40	1.88
10	50	2.59
11	60	3.34
12	72	5.6

Fig. 2.

composé défini pour $x_{Sn} = 0{,}8$. Les clichés sont obtenus dans une chambre Debye-Scherrer de type Straumanis, refroidie par un courant continu d'azote liquide.

A température ambiante, nous avons étudié par diffractométrie des alliages de concentration croissante en mercure; pour éviter les retards de transformation, certains échantillons ont été recuits durant 1 à 2 mois.

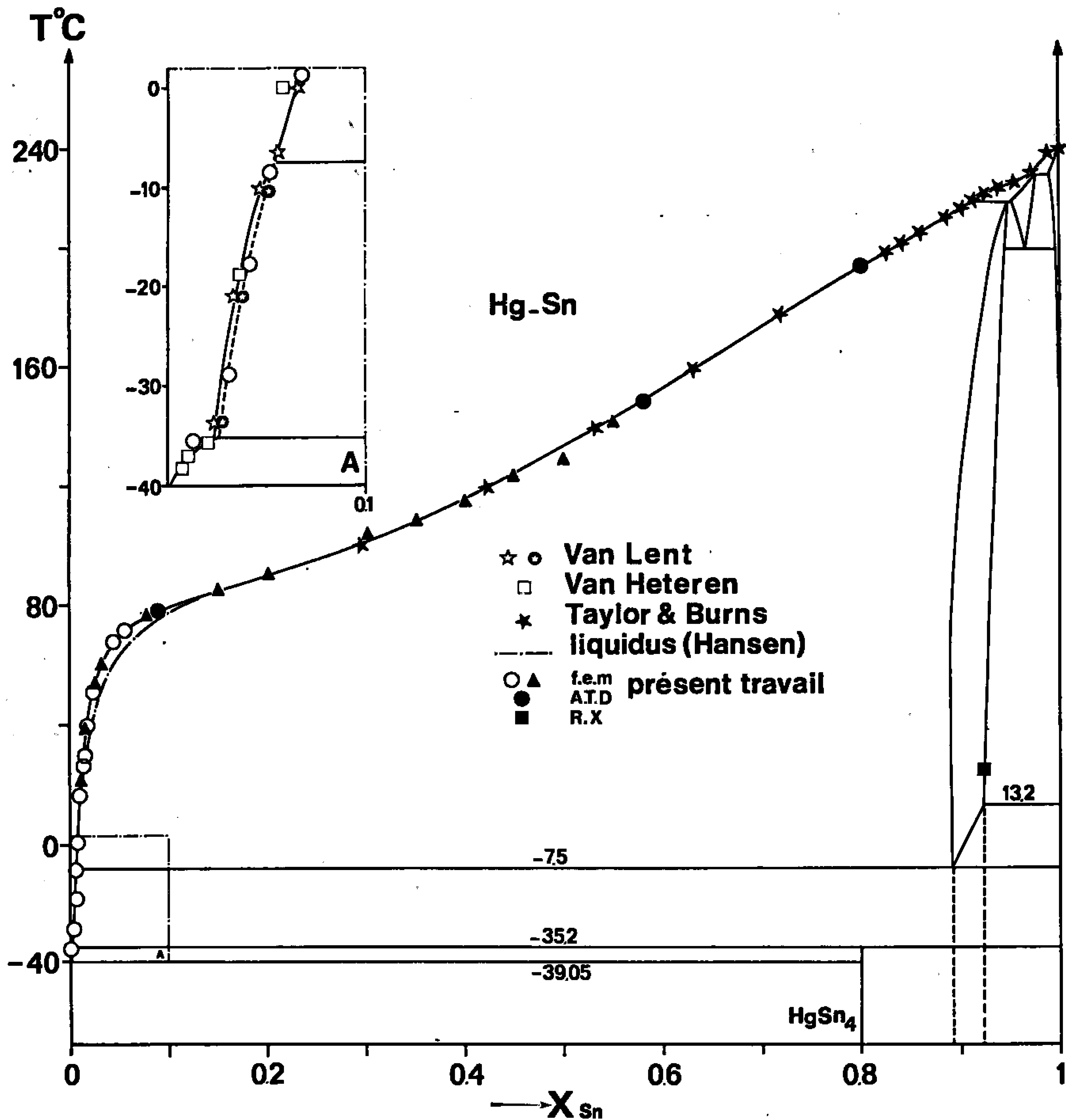


Fig. 3.

Les clichés des alliages ayant une concentration inférieure à 8,1 at. % de mercure, traduisent la coexistence de l'étain β et de la phase γ hexagonale. A partir de 8,1 at. % de mercure et pour les concentrations supérieures, la phase γ est apparue seule sur les clichés, ce qui infirme l'existence présumée des phases δ et ε ([3]).

(*) Séance du 30 janvier 1967.

([1]) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2432.
([2]) A. Krupkowski, *Bull. Acad. Pol. Sel. Let.*, A. 1, 1950, p. 15.
([3]) D. F. Taylor et C. L. Burns, *J. Res. Nat. Bureau of Standards.* 67 A, n° 1, 1963, p. 55-70.
([4]) P. H. Van Lent, *Acta Metallurgica*, 9, 1961, p. 125-128.
([5]) W. J. Van Heteren, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 42, 1904, p. 129-173.
([6]) M. Hansen et K. Anderko, *Constitution of binary alloys*, Mc Graw Hill, 1958.

(Laboratoire de Thermodynamique et Physicochimie métallurgiques, associé au C.N.R.S., E.N.S. Électrochimie et Électrométallurgie, 18, *rue Hoche, Grenoble, Isère.)*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation de hauts polymères du sulfure de cyclohexène.* Note (*) de Mlle **Marie-Françoise Bouvier**, MM. **Nicolas Spassky** et **Pierre Sigwalt**, présentée par M. Georges Champetier.

La polymérisation du sulfure de cyclohexène en solution dans le benzène, amorcée par les systèmes diéthylzinc-eau, donne des polymères de poids moléculaires élevés, qui croissent lorsque le rapport $(H_2O)/(ZnEt_2)$ augmente.

L'utilisation de dérivés organométalliques plus ou moins hydrolysés pour la préparation de polyoxydes d'alcoylène partiellement cristallins a été indiquée par plusieurs auteurs.

En particulier, Furukawa et coll. [1] ont utilisé le système diéthylzinc-eau, qui donne de bons rendements en fraction cristalline. Le même système a permis d'obtenir dans notre laboratoire [2] des polysulfures de propylène renfermant de fortes proportions de zones cristallines. Nous avons étendu cette étude à d'autres épisulfures et en particulier au cas du sulfure de cyclohexène.

Mousseron et coll. [3], en préparant ce monomère, avaient recueilli un polymère soluble dans le benzène et insoluble dans l'éther, se décomposant vers 165-170°. Culvenor et coll. [4] avaient obtenu des polymères visqueux ou solides par action de composés azotés, d'acides ou de bases. Enfin, Bacskai [5] utilisant le triéthylaluminium comme catalyseur à —78°C, a signalé l'obtention d'un polymère fondant à 71°C ($\eta_{100\,ml/g} = 0,25$).

Méthode expérimentale. — Le sulfure de cyclohexène a été préparé par la méthode décrite par N. Rabjon [6] par action du thiocyanate de potassium sur l'oxyde de cyclohexène. Ce dernier a été obtenu à partir du cyclohexène en passant par la bromhydrine.

L'épisulfure a été distillé à la colonne à bande tournante, et purifié ensuite par la méthode classique utilisée dans notre laboratoire pour les polymérisations anioniques [7] : réactions successives sur hydrure de calcium et sur films de sodium dans des appareils scellés sous vide. Le benzène a été purifié par double distillation sous vide sur hydrure de calcium. Le diéthylzinc, en solution dans l'heptane (Orgmet), a été redistillé et distribué sous vide.

Les polymérisations ont été effectuées sous vide dans des appareils scellés [2], tous les réactifs étant ajoutés par distillation sur paroi froide, dans l'ordre suivant : eau, benzène, diéthylzinc.

On a laissé ensuite remonter à la température ordinaire et le mélange a été agité 2 h. On a ensuite dégazé deux fois et scellé sous vide. Le monomère a été alors ajouté par distillation, la polymérisation étant réalisée à la température ordinaire. En fin de polymérisation, le polymère a été

dissous dans un mélange benzène-acide acétique, ce dernier étant destiné à dissoudre l'amorceur. Le polymère a été ensuite précipité par le méthanol (solvant de l'acétate de zinc).

TABLEAU I.

Influence du rapport molaire $[H_2O]/[ZnEt_2]$ *sur la polymérisation du sulfure de cyclohexène, en solution dans le benzène à la température ordinaire.* Les rendements sont quantitatifs.

N°	$\frac{[H_2O]}{[ZnEt_2]}$.	$\frac{[ZnEt_2]}{[M]}$.	Durée de polymérisation (h).	$[\eta]$ (100 ml/g).
3............	0,5	0,23	48	0,35 ([a])
1............	1	0,21	48	0,48 ([a])
5............	1,5	0,21	60	0,60 ([b])
4............	2	0,26	20	1,4 ([b])

([a]) Dans le benzène à 25°C.
([b]) Dans l'*o*-dichlorobenzène à 25°C, après dissolution du polymère à 100°.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Les résultats rassemblés dans le tableau I mettent en évidence plusieurs faits importants. Tout d'abord les vitesses de polymérisations sont assez élevées à la température ordinaire et l'on obtient des rendements quantitatifs en moins de 48 h. D'autre part, les polymères obtenus sont de hauts poids moléculaires, la viscosité intrinsèque variant de 0,35 à 1,4. Les masses moléculaires dépendent du rapport molaire eau-diéthylzinc et croissent avec la proportion d'eau. Les polymères de viscosité intrinsèque 0,4 sont solubles dans le benzène. Celui de $[\eta] = 1,4$ n'est dissous que dans l'orthodichlorobenzène à chaud mais reste soluble au refroidissement.

Tous les produits ont une très importante fraction insoluble dans la méthyléthylcétone à chaud. Tous ces polymères présentent un point de transition vitreuse, déterminé par analyse thermique différentielle, vers 58-60°C. Leur fluidification se produit à des températures plus élevées, qui s'élèvent avec leur masse moléculaire et peuvent atteindre 200°C. Les clichés de diffraction de rayons X semblent indiquer une certaine cristallinité, mais l'existence d'une température de fusion cristalline nette n'a pu être mise en évidence par analyse thermique différentielle.

(*) Séance du 30 janvier 1967.

(1) J. FURUKAWA, T. TSURUTA, R. SAKATA, T. SAEGUSA et A. KAWASAKI, *Makromol. Chem.*, 32, 1959, p. 90.
(2) J. P. MACHON et P. SIGWALT, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 549; J. P. MACHON, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1965.
(3) M. MOUSSERON, M. BOUSQUET et O. MARRET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1948, p. 84.
(4) C. C. J. CULVENOR, W. DAWIES et N. S. HEATH, *J. Chem. Soc.*, 1949. p. 282.
(5) R. BACKSKAI, *J. Polym. Se.*, A 1, 1963, p. 2777.
(6) N. RABJON, *Organic Synthesis*, 4, 1962, p. 232.
(7) S. BOILEAU, G. CHAMPETIER et P. SIGWALT, *Makromol. Chem.*, 69, 1963, p. 180.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire de la Faculté des Sciences,* 1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude des phases obtenues lors de la préparation d'oxalates de métaux de transition.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Lagier** et **Henri Pezerat**, présentée par M. Paul Pascal.

Les études portant sur la décomposition thermique des oxalates de métaux de transition, imposent la nécessité d'une meilleure connaissance cristallochimique des composés de départ. Des phases pures à maille orthorhombique ont pu être identifiées dans le cas des oxalates de cobalt, de nickel et de zinc. L'obtention fréquente de systèmes multiphasiques est discutée.

Au cours des cinq dernières années, on trouve plus d'une trentaine de publications concernant les oxalates de métaux de transition. Les unes s'intéressent essentiellement au mécanisme de leur décomposition thermique; les autres, surtout les mémoires de l'école anglaise, envisagent une étude cinétique de cette pyrolyse.

Dans tous les cas, l'oxalate utilisé est le dihydrate de formule $Me_{II}C_2O_4, 2H_2O$ (Me_{II} = Mn, Fe, Co, Ni, Zn). Sa préparation ne présente apparemment aucune difficulté et les moyens de l'obtenir sont nombreux; citons la double décomposition entre deux solutions bouillantes d'un sel de Me_{II} et d'un oxalate alcalin ou bien l'attaque à chaud d'un sel de Me_{II} par l'acide oxalique.

L'étude cristallographique de la phase obtenue semble limitée à ce jour à l'établissement de tableaux de distances interréticulaires [(1), (2), (3)]. On doit cependant noter que selon les observateurs, ces tableaux diffèrent notablement [(2), (3), (4)], ce qui ne peut raisonnablement s'expliquer que par une structure différente des produits étudiés. Si tel est le cas, il semble en particulier nécessaire de revoir et peut-être d'expliquer les divergences observées dans les mécanismes réactionnels de décomposition, à la lumière de la nature cristallographique des phases utilisées.

Dans le cas de l'oxalate de cobalt dihydraté que nous avons plus spécialement étudié (5), nous avons obtenu, suivant le mode de préparation, des écarts très nets dans les diagrammes X de poudre. Ainsi, pour les préparations effectuées à chaud, on observe deux ensembles nets A et M de réflexions. Le premier ensemble A (*voir* tableau I) correspond à une phase que nous avons pu obtenir en monocristaux d'une taille suffisante (100 μ sur 10 μ au mieux) pour permettre l'étude en chambre de Weissenberg (6). La maille de ce composé est orthorhombique simple avec les paramètres suivants :

$$a = 7,816 \pm 0,005 \text{ Å}, \quad b = 5,941 \pm 0,005 \text{ Å}, \quad c = 5,433 \pm 0,005 \text{ Å}.$$

Le diagramme de poudre du tableau I a été indexé en utilisant ces paramètres.

TABLEAU I.

I.	d.	h, k, l.	I.	d.	h, k, l.
100	4,73	1 1 0	ε < 1	1,764	1 0 3
15	3,91	2 0 0	ε < 1	1,600	0 3 2
30	2,97	0 2 0	7	1,587	4 0 2 / 3 2 2
4	2,72	0 0 2	1	1,532	4 1 2
12	2,57	1 0 2	1	1,512	5 1 0
3	2,39	3 1 0	6	1,481	2 3 2
1	2,36	1 1 2	2	1,358	0 0 4
8	2,23	2 0 2	3	1,338	1 0 4
12	2,09	2 1 2	2	1,324	0 1 4
2	1,954	4 0 0	2	1,303	0 4 2
2	1,942	1 2 2	ε < 1	1,254	2 1 4
11	1,920	1 3 0	3	1,236	2 4 2
12	1,880	3 0 2	3	1,221	1 2 4
7	1,793	3 1 2			
4	1,783	2 2 2			

Le second ensemble M de raies correspond sensiblement à certaines données de la littérature [(1), (2), (5)]. En plus de toutes les raies de A, il comporte une série de raies supplémentaires, ce qui laisse penser qu'il s'agit d'un mélange de phases (vraisemblablement mélange de la phase A précédente et d'une phase B). L'hypothèse de variétés allotropiques peut paraître actuellement raisonnable, étant donné les résultats des dosages chimiques qui sont présentés dans le tableau II. A la précision de ces dosages, la phase A orthorhombique et les échantillons de type M correspondent bien à la formule CoC_2O_4, $2H_2O$. Notons aussi que trois oxalates de cobalt commerciaux de provenances diverses sont du type M.

TABLEAU II.

Échantillons.	Dosage du cobalt par électrolyse.	Dosage du cobalt par complexant.	Dosage de l'ion oxalate par manganimétrie.		
A	32,6	32,2	47,9	48,3	48,0
M	31,7	32,2	48,1	48,2	48,4
% calculé	32,21	32,21	48,10		

Afin d'identifier complètement ces mélanges nous avons entrepris, toujours dans le cas de l'oxalate de cobalt, de faire disparaître la phase A afin d'obtenir une seconde phase B pure; nous ne sommes pas encore arrivés à ce résultat.

Signalons aussi que des échantillons de type M sont obtenus par réaction directe du métal avec l'acide oxalique; réaction assez lente. Par là même, la seconde phase contenue dans le mélange M ne peut, en aucun cas, être considérée comme contenant des ions alcalins (formation en particulier d'un oxalate double). Des systèmes multiphasiques différents sont obtenus par réaction à température ambiante.

La phase A pure est obtenue par exemple en mélangeant deux solutions bouillantes N/5 de nitrate de cobalt et d'acide oxalique, ce dernier utilisé sans excès. On l'obtient également en remplaçant l'acide oxalique par l'oxalate d'ammonium. Par contre, en opérant avec un excès d'ion oxalate, l'ensemble M apparaît. Si l'on utilise l'oxalate d'ammonium, l'apparition très nette de M exige, outre l'excès d'ion oxalate, un temps d'ébullition d'environ 30 mn; si, en effet, on filtre dans un délai inférieur à 5 mn, la phase obtenue reste sensiblement A. Au stade actuel du travail, il apparaît que le produit obtenu est d'autant moins riche en phase A que le temps de contact avec les solutions mères est plus grand. Tout semble se passer comme si la phase A, formée au départ, était ensuite partiellement transformée au profit d'une seconde phase et ceci grâce à l'excès d'oxalate resté en solution. On vérifie d'ailleurs ce fait en transformant un produit de type A en un produit de type M par ébullition prolongée dans une solution d'oxalate d'ammonium.

En ce qui concerne l'oxalate de nickel, on obtient aisément la phase de type A; l'isomorphisme de structure étant très net, on obtient alors les paramètres suivants :

$$a = 7,824 \pm 0,005 \text{ Å}, \quad b = 5,930 \pm 0,005 \text{ Å}, \quad c = 5,335 \pm 0,005 \text{ Å}.$$

Le tableau III présente l'indexation correspondante des raies du diagramme de poudre de l'oxalate $NiC_2O_4, 2H_2O$ type A.

TABLEAU III.

I.	d.	h, k, l.	I.	d.	h, k, l.
100	4,73	1 1 0	1	1,956	4 0 0
15	3,91	2 0 0	16	1,916	1 3 0
35	2,97	0 2 0	10	1,865	3 0 2
2	2,67	0 0 2	7	1,578	3 2 2
10	2,53	1 0 2	6	1,470	2 3 2
2	2,39	3 1 0	2	1,315	1 0 4
6	2,20	2 0 2	3	1,302	0 1 4
10	2,07	2 1 2			

Les oxalates de manganèse, de fer, et de zinc présentent le plus souvent des systèmes multiphasiques semblables à celui du cobalt (type M). Mais nous avons pu également obtenir la phase A dans le cas des sels de fer et de zinc. Pour ce dernier la maille présente les paramètres suivants :

$$a = 7,88 \text{ Å}, \quad b = 5,94 \text{ Å}, \quad c = 5,43 \text{ Å}.$$

Inconstestablement le phénomène observé est commun aux cinq oxalates mentionnés. Sur la base de ces premières expériences, on a pu noter l'influence de l'ion oxalate et, en ce sens, l'hypothèse d'ions tels que $Co(C_2O_4)_2^{--}$ et même $Co(C_2O_4)_3^{4-}$, intervenant lors de l'édification du cristal, semblerait plausible, d'autant plus que ces ions ont déjà été mis en évidence dans l'étude des solutions contenant de l'oxalate d'ammonium et des ions Co^{++} [7].

Dans un travail récent (5) fait au laboratoire, on a pu noter les différences nettes de comportement d'échantillons A et M d'oxalates de cobalt, tant du point de vue cinétique de la déshydratation isotherme sous vide que du point de vue de la décomposition thermique à vitesse linéairement croissante. La prise en considération de la nature des phases étudiées doit donc permettre d'éclairer sous un jour nouveau les problèmes que pose la décomposition thermique de ces oxalates.

(*) Séance du 30 janvier 1967.

(1) Hanawalt, Rimn et Frevel, *Ind. Eng. chem.*, Anal. Ed., 10, 1938, p. 467.
(2) J. Robin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1953, p. 1078.
(3) R. A. Brown et S. C. Bevan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28, 1966, p. 387.
(4) D. Vigouroux, J. P. Auffredic, C. Carel et P. Vallet, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 177.
(5) F. Fievet, *Diplômes d'Études supérieures*, Paris, 1966.
(6) Les clichés ont été obligeamment exécutés au Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de la Sorbonne par M. B. Bachet.
(7) Fomin et Sin'Kovskii, *Zhur. Neorg. Khim.*, 1, 1956, p. 2316.

(*Laboratoire de Chimie des Solides, Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e* et *Institut National de Recherche chimique appliquée, 12, quai Henri-IV, Paris, 4e*.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure du N-p-bromophényl-benzène sulfonamide.* Note (*) de Mme **Berthe Rerat**, MM. **Gérard Dauphin**, **Alain Kergomard** et **Claude Rerat**, présentée par M. Jean Wyart.

Les cristaux de N-*p*-bromophényl-benzène sulfonamide, $BrC_6H_4NHSO_2C_6H_5$, appartiennent au groupe de symétrie orthorhombique n° 61 : P *cab*. Sa maille a pour paramètres :

$$a = 10,98 \pm 0,03; \quad b = 23,87 \pm 0,03; \quad c = 9,80 \pm 0,03\ \text{Å};$$
$$Z = 8.$$

La structure a été déterminée par la méthode de l'atome lourd à partir de sections de Patterson et de densité électronique perpendiculaires à l'axe *c*.

Les positions atomiques ont été affinées par la méthode des moindres carrés au moyen des 1804 réflexions indépendantes observées. La valeur trouvée pour l'angle du plan du cycle méthylé et du plan C_4NS est de 72°.

Nous avons déjà donné [(1), (2), (3)] les résultats de l'étude des structures de trois benzène-sulfonamides ayant les formules suivantes :

(I) $Br\text{-}4\text{-}C_6H_4NHSO_2C_6H_4Cl\text{-}4'$,

(II) $Br\text{-}4\text{-}(CH_3)_2\text{-}2.6\text{-}C_6H_2NHSO_2C_6H_5$,

(III) $Br\text{-}4\text{-}(CH_3)\text{-}2\text{-}C_6H_3NHSO_2C_6H_5$.

Ces résultats ont apporté une confirmation à l'hypothèse d'un empêchement stérique de conjugaison dans certains benzène-sulfonamides substitués. L'empêchement stérique provient du chevauchement des sphères d'encombrement de l'atome de soufre, et, soit de l'atome d'hydrogène (I), soit d'un (II) ou des deux (III) groupements méthyliques situés en ortho par rapport à l'atome d'azote. Il provoque une rotation de la liaison NS autour de la liaison CN et empêche ainsi la conjugaison des électrons libres de l'azote avec les électrons π du premier cycle.

L'analyse faite ici du composé de formule

(IV) $Br\text{-}4\text{-}C_6H_4NHSO_2C_6H_5$,

qui ne diffère du composé (I) que par suppression de l'atome de chlore, a pour but de déterminer l'importance de la rotation autour de la liaison NS comme il a été fait pour les composés précédents.

On a obtenu les cristaux par évaporation lente de leur solution dans l'acétone ou l'alcool à température ordinaire.

L'analyse complète du réseau réciproque a été effectuée par diagrammes de Weissenberg en équi-inclinaison.

La maille cristalline appartient au système orthorhombique et a pour paramètres :

$$a = 10,98 \pm 0,03; \quad b = 23,87 \pm 0,03; \quad c = 9,80 \pm 0,03\ \text{Å};$$
$$(\lambda\, Cu\, K_\alpha = 1,5405\ \text{Å}).$$

Les extinctions systématiques sont celles du groupe de symétrie n° 61 : P *cab*.

La valeur de la densité mesurée par flottation $D_m = 1{,}62 \pm 0{,}02\ g.cm^{-3}$ est en accord avec celle de la densité théorique $D_x = 1{,}62 \pm 0{,}02\ g.cm^{-3}$ calculée en supposant 8 molécules par maille.

Le diagramme de Patterson calculé dans l'espace à trois dimensions a permis de placer les atomes de brome et de soufre. Les atomes d'oxygène, d'azote et de carbone ont été placés à partir des sections de densité électronique en utilisant dans ce calcul les phases imposées par le brome et le soufre.

TABLEAU I.

Paramètres atomiques.

	$x.10^3$.	$y.10^3$.	$z.10^3$.	B(Å²).
Br	115	061	541	4,4
S	729	112	705	2,8
C_1	286	064	556	2,7
C_2	347	040	674	3,7
C_3	472	041	679	3,7
C_4	537	069	584	2,2
C_5	480	095	464	3,5
C_6	350	093	447	3,6
N	669	073	598	3,5
O_1	689	091	834	3,9
O_2	854	113	672	3,8
C_7	671	179	685	3,4
C_8	727	218	603	5,6
C_9	676	271	565	7,5
C_{10}	580	287	664	6,2
C_{11}	523	251	755	9,1
C_{12}	572	196	777	5,3

La structure a été ensuite affinée par la méthode des moindres carrés sur machine « Pallas N 32 » avec approximation diagonale de la matrice des coefficients. Les paramètres atomiques donnés dans le tableau I ont été obtenus en utilisant les 1804 réflexions observées. Le rapport résiduel correspondant est R = 0,18. L'angle formé par le plan du premier cycle hexagonal et le plan CNS est d'environ 72°. Il est beaucoup plus important que l'angle théorique équivalent de l'aniline (31°) calculé pour un atome d'azote pyramidal dont les liaisons covalentes font entre elles un angle de 107°. Il est voisin de l'angle du dérivé (III), monométhylé (73°), et du dérivé (II), diméthylé (80°). Il est très supérieur à l'angle du dérivé (I), non méthylé (45°). Les variations de cet angle dans ces différents composés n'ont pas encore reçu d'interprétation.

(*) Séance du 23 janvier 1967.

(1) Mme B. Rerat, G. Dauphin, H. P. Gervais, A. Kergomard et C. Rerat, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4251.

(2) Mme B. Rerat, G. Dauphin, A. Kergomard et C. Rerat, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 139.

(3) Mme B. Rerat, G. Dauphin, A. Kergomard et C. Rerat, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1318.

(Laboratoire de Cristallographie, C. N. R. S.,
1, place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine
et Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences,
17 ter, rue Paul-Collomp, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Équations d'absorption du gaz carbonique par trois éthylamines et l'éthylène diamine.* Note (*) de M. **Jacques Fournier** et Mlle **Danielle Gouju**, présentée par M. Georges Champetier.

La méthode adoptée consiste à doser le gaz carbonique fixé par la solution aqueuse d'amine, en le précipitant sous forme de carbonate de baryum, après addition d'acétate de baryum.
Les résultats recoupés par dégazage en milieu acide et mesures de conductivité permettent d'obtenir les équations d'absorption.

Ayant, dans des travaux antérieurs [(1), (2)], déterminé les équations d'absorption de quelques amines, nous avons étendu la technique employée à l'éthylène diamine et à la série des éthylamines, c'est-à-dire :

— la monoéthylamine (MéA);
— la diéthylamine (DéA);
— la triéthylamine (TéA).

Outre les précautions habituelles (isolement des solutions absorbantes de l'air ambiant par l'azote, emploi d'eau permutée privée de gaz carbonique, etc.) nous avons dû bien souvent opérer à basse température afin d'éviter la volatilisation partielle des éthylamines. La méthode de précipitation employée fait appel à l'addition, dans l'amine carbonatée, d'une solution d'acétate de baryum. La fin de précipitation est suivie par conductivité. Les volumes de gaz carbonique absorbé sont connus grâce à l'emploi d'un appareil d'Orsat modifié où le mercure est liquide de garde (3).

Par mesure de la conductivité des solutions chargées de gaz on obtient une courbe de carbonatation recoupant parfaitement les données de la précipitation. Enfin, l'emploi d'un ultra-cryostat réglé à des températures variant de —5 à 25°C permet d'obtenir par dégazage en milieu nitrique, un ensemble de valeurs conduisant à ± 0,5 % près aux équations ci-après :

— mono et di-éthylamine :



$$10\,RN + 9\,CO_2 + 9\,H_2O \rightleftharpoons (RN)_2CO_3 + 8\,RNHCO_3;$$

— triéthylamine :



$$100\,RN + 97\,CO_2 + 97\,H_2O \rightleftharpoons 3\,(RN)_2CO_3 + 94\,RNHCO_3;$$

— éthylène diamine :



$$100\,RN + 95\,CO_2 + 95\,H_2O \rightleftharpoons 5\,(RN)_2CO_3 + 90\,RNHCO_3,$$

où RN représente l'amine considérée.

L'absorption à refus, jointe aux précédents résultats nous indique la valeur de la solubilité absolue, à 20°C et sous 760 mm de mercure, du gaz carbonique dans les amines :

— mono-éthylamine : 0,88;
— di-éthylamine : 0,90;
— tri-éthylamine : 0,97;
— éthylène diamine : 0,95.

(Résultats exprimés en molécule de CO_2 par molécule d'absorbant.)

Par passage très lent, à — 5°, de gaz carbonique desséché dans la diéthylamine anhydre, nous avons obtenu le carbamate correspondant. Il s'agit d'un solide blanc jaunâtre, bien cristallisé, très hygroscopique dont nous avons obtenu le spectre X. La microanalyse nous a confirmé sa composition soit $C_9H_{22}O_2N_2$.

En conclusion, le gaz carbonique réagit à froid avec les amines considérées pour donner d'abord un carbonate neutre, puis un mélange de carbonates neutre et acide suivant les équations ci-dessus. Nous n'avons constaté la présence d'aucun complexe baryum-amine, ni d'aucun composé de dégradation [(4), (5), (6)].

Si le dosage du gaz fixé est aisé et rapide par conductimétrie, il nécessite par contre d'assez grandes précautions par les autres méthodes, les éthylamines étant très sensibles aux élévations de température. Cet inconvénient n'apparaît pas dans l'étude de l'éthylène diamine.

(*) Séance du 30 janvier 1967.

(1) J. Fournier et R. Lacroix, *Chimie anal.*, 46, n° 6, 1964, p. 306-307.
(2) J. Fournier et A. Philibert, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2521.
(3) J. Fournier, *Thèse Doctorat Sc. Phys.*, 1963, E 44, Clermont-Ferrand.
(4) A. Jorgensen, *Acta Chem. Scand.*, 87, 1954, p. 1141-1144.
(5) A. Jorgensen, *Acta Chem. Scand.*, 10, 1956, p. 747-755.
(6) Subrahmanya, *Adv. ind. Polarography*, Pergamon, II, n° 674, 1960.

(*Laboratoire de Chimie minérale I,*
17, *rue Paul-Collomp, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation du carbonate double*



$K_2CO_3 . 2 KHCO_3 . 1,5 H_2O$

par réaction à l'état solide entre le carbonate hydraté et l'hydrogénocarbonate de potassium. Note (*) de M. **René Diament**, présentée par M. Jean Wyart.

Description de la préparation, par réaction à l'état solide à 60° entre le carbonate hydraté et l'hydrogénocarbonate de potassium, du sel double $K_2CO_3 . 2 KHCO_3 . 1,5 H_2O$. On donne le cliché de rayons X et les distances réticulaires de cette phase solide ainsi que sa masse volumique.

Le sel double $K_2CO_3 . 2 KHCO_3 . 1,5 H_2O$ appelé parfois « sesquicarbonate » de potassium semble avoir été obtenu pour la première fois en 1809 par Berthollet ([1]). Depuis, certains auteurs [([2]), ([3]), ([4])] ont contesté son existence, d'autres [([5]), ([6]), ([7])] ne sont pas d'accord sur le nombre de molécules d'eau de cristallisation. D'après Hill ([7]), qui a fait une étude systématique de l'équilibre du système $KHCO_3$-K_2CO_3-H_2O à différents isothermes de solubilité, la zone de cristallisation du sel double à 25° est très étroite comme le montre la figure 1.

Cela expliquerait pourquoi l'obtention de ce produit par cristallisation, à partir d'une solution saturée, est difficile et longue. Hill conclut à l'existence de « sesquicarbonate » de potassium de formule $K_2CO_3 . 2 KHCO_3 . 1,5 H_2O$ en se basant uniquement sur des analyses chimiques, ayant subi plusieurs corrections, qui aboutissent aux rapports moléculaires :

$$\frac{KHCO_3}{K_2CO_3} = 1,94 \quad \text{et} \quad \frac{H_2O}{K_2CO_3} = 1,48.$$

Plus récemment, Loujnaya et Kosyatchkova ([8]) ont étudié l'isotherme de solubilité à 50° du système $KHCO_3$-K_2CO_3-H_2O. Ces auteurs ont déduit l'existence du sel double $K_2CO_3 . 2 KHCO_3 . 1,5 H_2O$ du fait que son diagramme de rayons X ne présente pas d'analogie avec ceux des autres phases (ou de leurs mélanges) pouvant se former dans ce système ternaire.

Des recherches sur le carbonate de potassium effectuées dans notre Société ont montré que du « sesquicarbonate » peut également se former spontanément lorsqu'on abandonne à l'air libre pendant un temps prolongé du carbonate ou de l'hydrogénocarbonate de potassium. Ce phénomène est dû à la réaction à l'état solide entre le carbonate et l'hydrogénocarbonate; l'un se transforme en l'autre, en fonction de la pression partielle de dioxyde de carbone et de l'humidité relative de l'air, avec formation transitoire du sel double.

Nous avons obtenu ce sel quasi pur en faisant réagir à l'état solide l'hydrogénocarbonate sur le carbonate hydraté de potassium suivant la réaction probable



$$2\,KHCO_3 + K_2CO_3.1{,}5\,H_2O \rightarrow K_2CO_3.2\,KHCO_3.1{,}5\,H_2O.$$

A notre connaissance, le sel double de potassium n'avait jamais été obtenu par réaction à l'état solide.

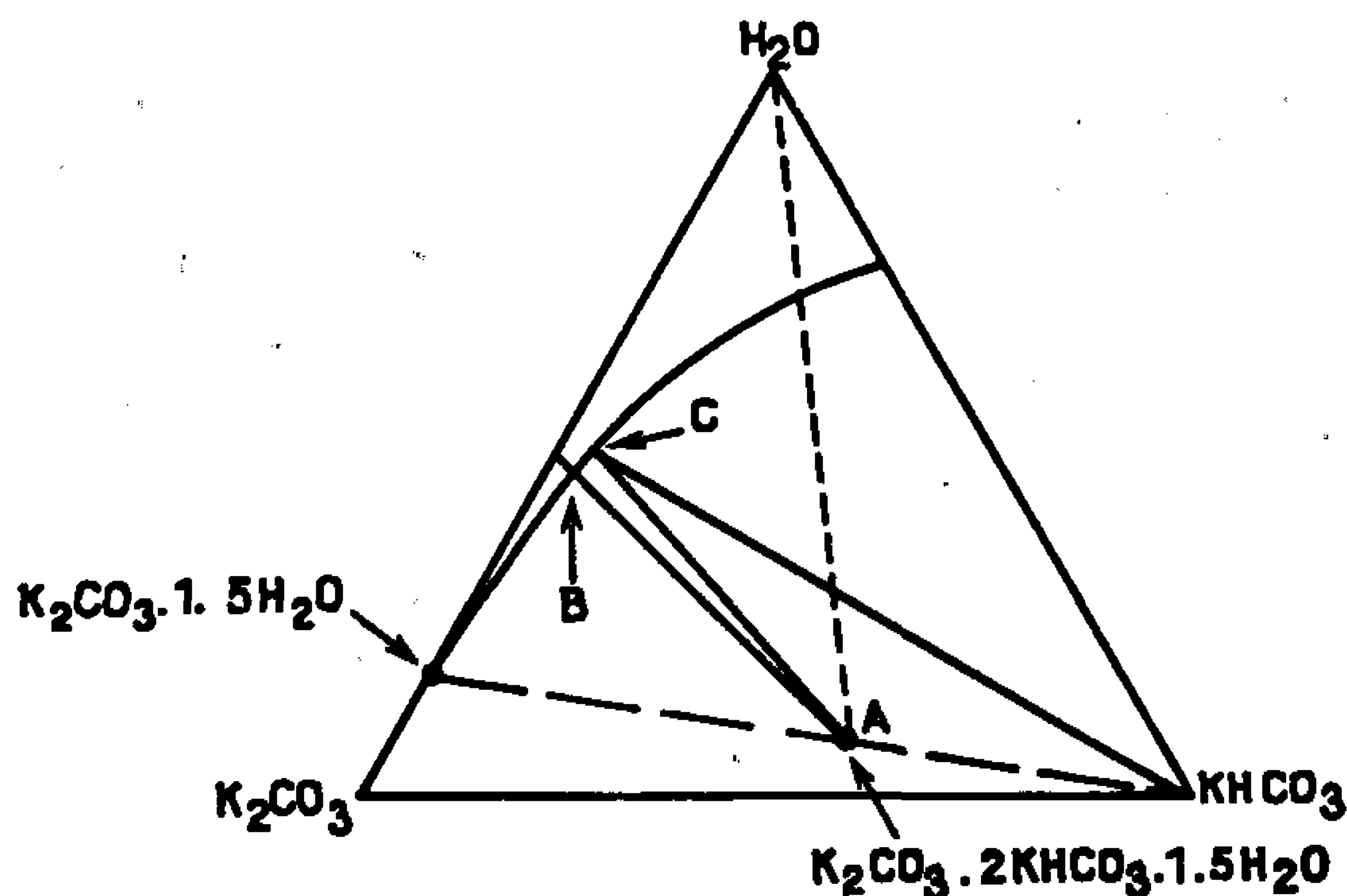


Fig. 1. — Isotherme du système $KHCO_3$-K_2CO_3-H_2O à 25° (d'après Hill).

Le mélange des deux sels purs de départ dans les proportions stœchiométriques est finement broyé puis pastillé sous une pression de 3 kbar. La pastille est chauffée pendant 48 h à 60° sous un vide initial de l'ordre de 1,5 Pa atténué progressivement par un dispositif à fuite réglable pour aboutir à la pression atmosphérique en 5 à 6 h. Ce traitement, mis au point après plusieurs tentatives à d'autres températures et sous d'autres atmosphères, favorise la diffusion des particules entre les deux corps réagissants. La température de 60° est assez modérée pour limiter la décomposition du carbonate hydraté et éviter celle du sesquicarbonate, plus stable, en voie de formation. Nous avons constaté qu'une augmentation de la durée du chauffage de la pastille préparée et traitée comme ci-dessus ne modifie nullement le diagramme de rayons X.

Nous avons comparé par thermogravimétrie les pertes (eau d'humidité déduite), jusqu'à transformation en carbonate, que subit le mélange pris à différents stades du traitement. Le taux de pertes est :

— 24,5 % pour un simple mélange stœchiométrique;

— 24,3 % pour une partie d'une pastille comprimée;

— 24,3 % pour une partie d'une pastille complètement traitée, contre 24,4 % de pertes théoriques en dioxyde de carbone et eau.

Ces résultats prouvent, à la précision des mesures près, qu'aucune perte n'a lieu lors du traitement.

Le sel double de formule probable $K_2CO_3 . 2 KHCO_3 . 1,5 H_2O$ est caractérisé par son diagramme de rayons X (*fig.* 2, *b*) qui est totalement différent de celui de $K_2CO_3 . 1,5 H_2O$ ou de celui de $KHCO_3$. Sa structure semble être de basse symétrie.

Le tableau I présente les distances réticulaires avec les intensités correspondantes, encore inédites, du carbonate double de potassium (chambre à focalisation de Guinier, rayonnement $Cu K_\alpha$).

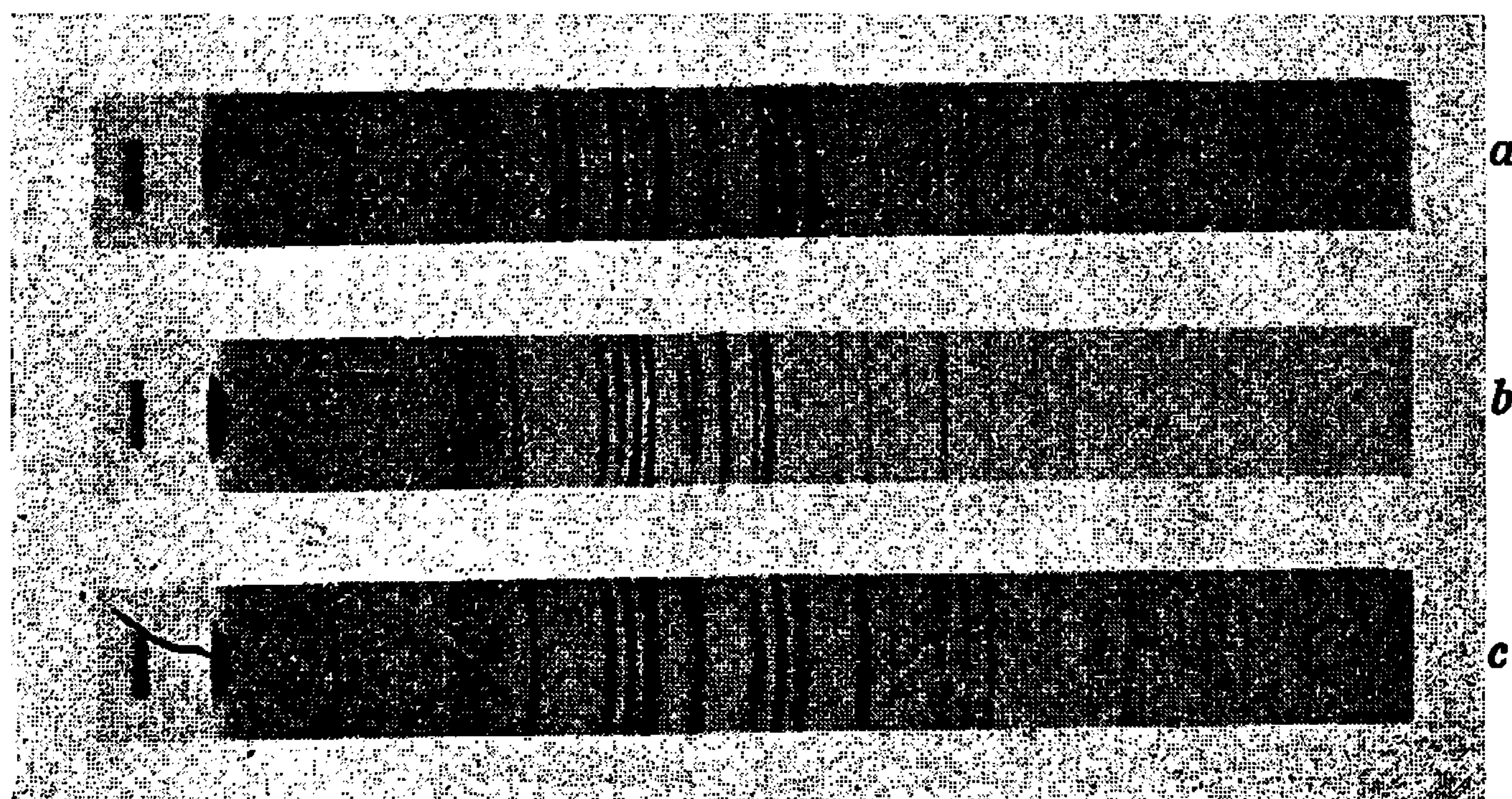


Fig. 2.

(*a*) $K_2CO_3 . 1,5 H_2O$; (*b*) $K_2CO_3 . 2 KHCO_3 . 1,5 H_2O$; (*c*) $KHCO_3$.

La nature de la composition du carbonate double de potassium ne permet pas de contrôler, par analyse chimique, dans quelle proportion les constituants de départ ont réagi entre eux. L'analyse radiocristallographique, bien que le diagramme X ne comporte aucune raie de diffraction pouvant provenir de $K_2CO_3 . 1,5 H_2O$ ou de $KHCO_3$, n'autorise pas à affirmer que le produit final ne contient pas (à part le sel double) une faible quantité de carbonate hydraté ou d'hydrogénocarbonate, donc ne prouve pas avec une rigueur absolue la formule $K_2CO_3 . 2 KHCO_3 . 1,5 H_2O$.

TABLEAU I.

d (Å).	$\frac{I}{I_1}$.	*d* (Å).	$\frac{I}{I_1}$.	*d* (Å).	$\frac{I}{I_1}$.	*d* (Å).	$\frac{I}{I_1}$.
7,70.....	11	2,51......	2	1,920.....	8	1,485.....	<1
5,82.....	<1	2,48......	36	1,844.....	<1	1,478.....	<1
4,18.....	3	2,37......	15	1,838.....	19	1,455.....	<1
3,83.....	17	2,36......	21	1,775.....	1	1,410.....	4
3,25.....	2	2,31......	41	1,753.....	5	1,395.....	1
3,11.....	21	2,19......	5	1,742.....	8	1,385.....	3
3,00.....	21	2,17......	1	1,660.....	7	1,373.....	3
2,90.....	100	2,08......	11	1,614.....	6	1,360.....	3
2,82.....	95	2,01......	8	1,602.....	6	1,326.....	5
2,66.....	8	1,970.....	4	1,548.....	<1	1,303.....	4
2,61.....	21	1,945.....	<1	1,498.....	<1	1,275.....	2

Une étude, par diffraction X, de la sensibilité de détection de $K_2CO_3 . 1,5\, H_2O$ et de $KHCO_3$ dans le sel double a, en effet, montré que 2,7 % (en poids) du premier et 2,6 % du second sel peuvent exister à côté du « sesquicarbonate » de potassium sans que les raies correspondantes apparaissent sur le diagramme X. En tenant compte de ces deux valeurs, on peut calculer les limites possibles du rapport moléculaire :

$$1,90 \leq \frac{KHCO_3}{K_2CO_3 . 1,5 H_2O} \leq 2,13,$$

ce qui conduit aux formules limites du sel double :



$$1,05 K_2CO_3 . 2 KHCO_3 . 1,58 H_2O \quad \text{et} \quad 0,94 K_2CO_3 . 2 KHCO_3 . 1,41 H_2O.$$

Nous avons déterminé la masse volumique du carbonate double de potassium de formule probable $K_2CO_3 . 2\, KHCO_3 . 1,5\, H_2O$ à l'état pulvérulent qui est de 2,15 (5) g/cm^3. Signalons enfin que les courbes d'analyses thermiques (A. T. G. et A. T. D.) d'un mélange stœchiométrique non traité de carbonate hydraté et d'hydrogénocarbonate de potassium sont très peu différentes de celles du carbonate double. Elles ne peuvent donc aucunement servir de critère caractérisant le « sesquicarbonate » de potassium.

(*) Séance du 16 janvier 1967.
(1) C. L. Berthollet, *Mem. Phys. Chim. Soc. Arcueil*, 2, 1809, p. 475.
(2) A. E. Hill et D. G. Hill, *J. Amer. Chem. Soc.*, 49, 1927, p. 967.
(3) G. Takahashy, *Bull. Imp. Hyg. Tokyo*, 29, 1927, p. 165.
(4) Z. P. Starkova, *Zh. Obchtch. Khim.*, 1, 1931, p. 747.
(5) F. A. Fluckinger, *Chem. Ber.*, 16, 1883, p. 1143.
(6) C. Rammelsberg, *Chem. Ber.*, 16, 1883, p. 273.
(7) A. E. Hill, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 1930, p. 3817.
(8) N. P. Loujnaya et S. N. Kosyatchkova, *Izv. Sect. Fiz. Khim. Anal. Acad. Nauk S. S. S. R.*, 27, 1955, p. 359).

(Centre de Recherches de la Société d'Études Chimiques pour l'Industrie et l'Agriculture, S.E.C.P.I.A., 98 bis, boulevard Héloïse, Argenteuil, Val-d'Oise.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude magnétique de la solution solide* MnP-FeP. Note (*) de MM. **Alain Roger** et **Robert Fruchart**, présentée par M. Georges Chaudron.

La substitution du fer au manganèse dans MnP a pour effet de stabiliser fortement la structure « métamagnétique » de basse température.

Les monophosphures FeP et MnP, ce dernier plus particulièrement, ont fait l'objet de plusieurs études récentes [(1) à (5)]. La structure orthorhombique B_{31} de ces deux composés isomorphes de type FeAs, a été établie par Fylking (6). Elle dérive du type NiAs de structure hexagonale B_8 par une simple distorsion de la maille.

MnP présente une transition « métamagnétique » à 50°K : son étude a conduit à lui attribuer une structure magnétique dans laquelle les spins

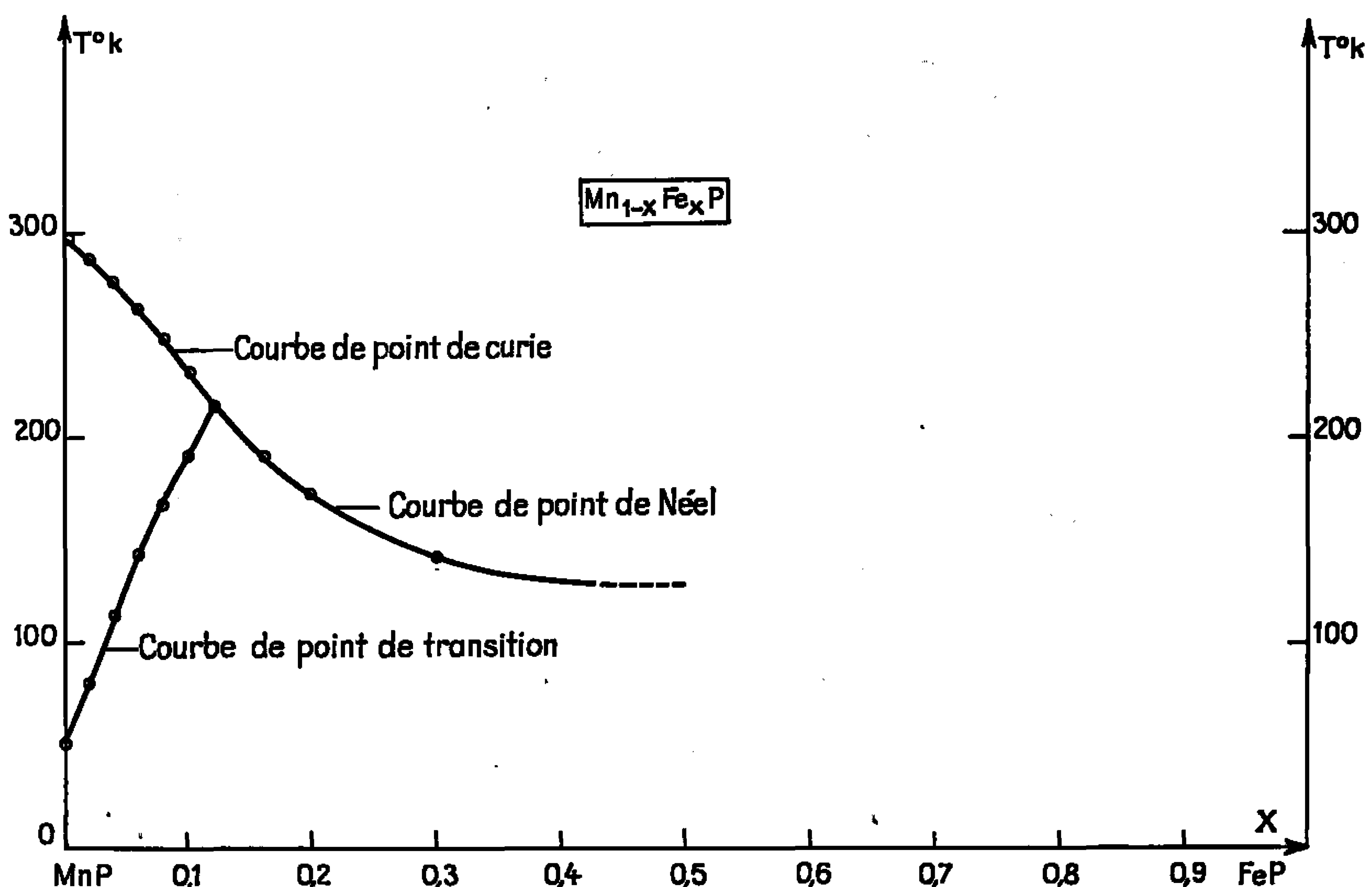


Fig. 1. — Les domaines magnétiques de la solution solide $Mn_{1-x}Fe_xP$.

rapportés en un point se placent suivant les génératrices de deux cônes ayant *b* comme axe commun et opposés par le sommet (3). Les résultats concernant les propriétés magnétiques de FeP [(1), (4), (5), (8)] sont contradictoires. L'étude de la solution solide MnP-FeP nous a paru d'autant plus intéressante qu'elle permettait simultanément de suivre l'effet du fer sur la transition métamagnétique de MnP et d'approcher d'une façon progressive des propriétés magnétiques de FeP.

Les divergences entre les propriétés magnétiques assignées à FeP par différents auteurs sont le reflet de la difficulté de préparation des phosphures. L'essai de diverses techniques de préparation nous a fait choisir une méthode générale basée sur la réaction du métal avec la vapeur de phosphore entraîné par l'hydrogène. Dans notre installation, l'hydrogène tourne en circuit fermé. La température de réaction dépend de la nature du métal; elle varie d'ailleurs au cours même de la réaction. Nous obtenons des mélanges

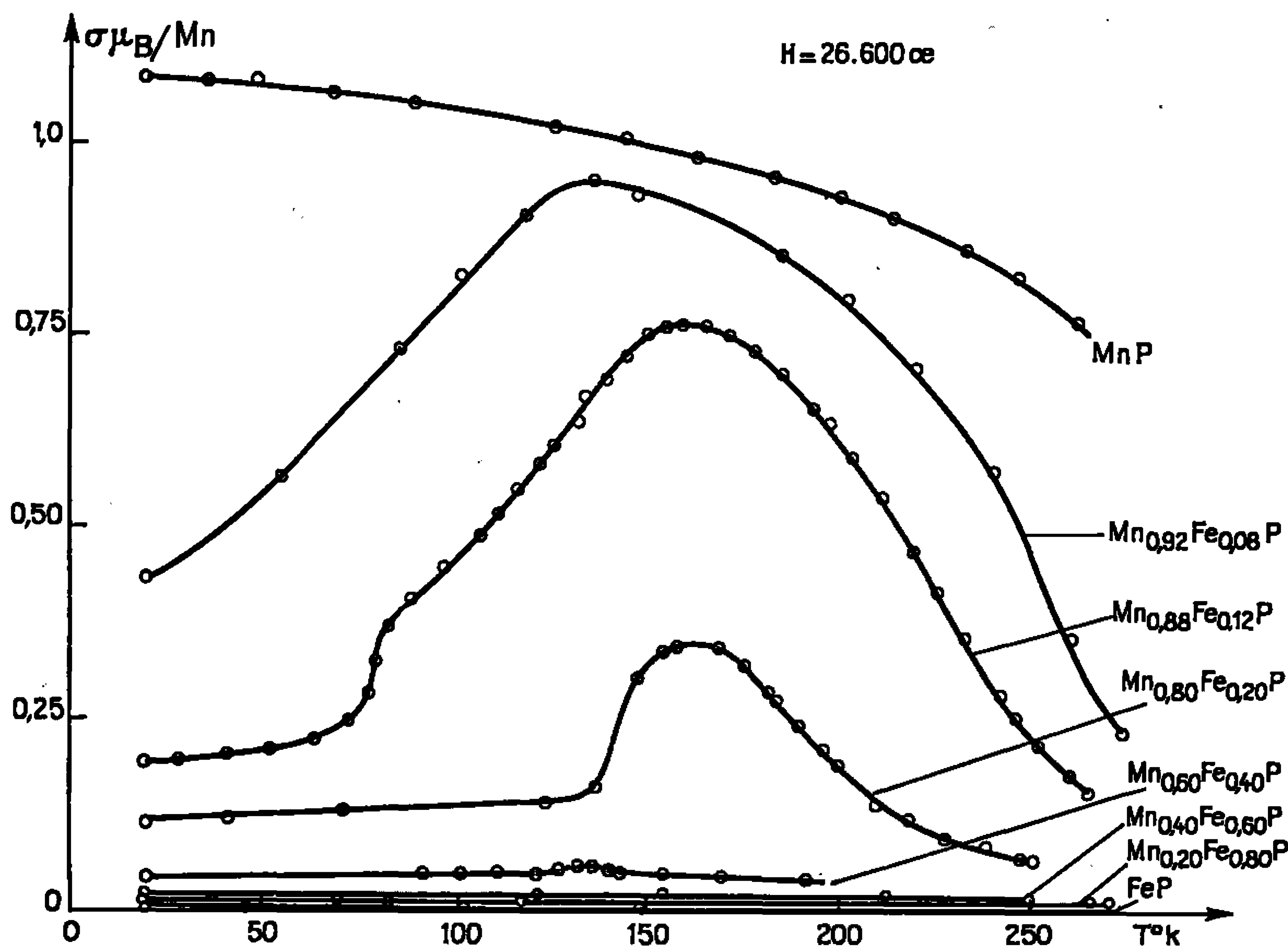


Fig. 2. — Les variations du moment magnétique en fonction de la température à champ constant de 26,6 kOe, pour différents termes de la solution solide $Mn_{1-x}Fe_xP$.

de phosphures de fer ou de manganèse très purs qui, par diffusion ultérieure en phase solide donneront les différents termes de la solution solide $Mn_{1-x}Fe_xP$.

Ces solutions solides existent pour toutes les valeurs de x et appartiennent au type B_{31} orthorhombique, type FeAs. La variation des paramètres a, b, c, se révèle monotone.

Nous avons contrôlé que MnP est bien « métamagnétique » avec une température de transition située à 50°K. Son point de Curie est à 292°K; son moment magnétique à saturation, extrapolé à 0°K est de 1,27 μ_B par atome de manganèse. Ces résultats sont en accord avec les données déjà publiées [(3), (7)].

Une étude qualitative à la balance thermomagnétique sous champ faible de l'ordre de 600 Oe, permet de définir dans le diagramme FeP-MnP

un domaine ferromagnétique, limité à basse température par la transition métamagnétique et à température plus élevée par le point de Curie (*fig.* 1). Le fer, au cours de la substitution dans MnP, provoque une montée du point de transition et un abaissement du point de Curie. Pour un taux de substitution en fer de 12 % at., ces deux points sont sensiblement confondus pour un champ magnétique faible. Aux teneurs supérieures à 12 % at. en fer, un maximum peu accentué dans la courbe de suscepti-

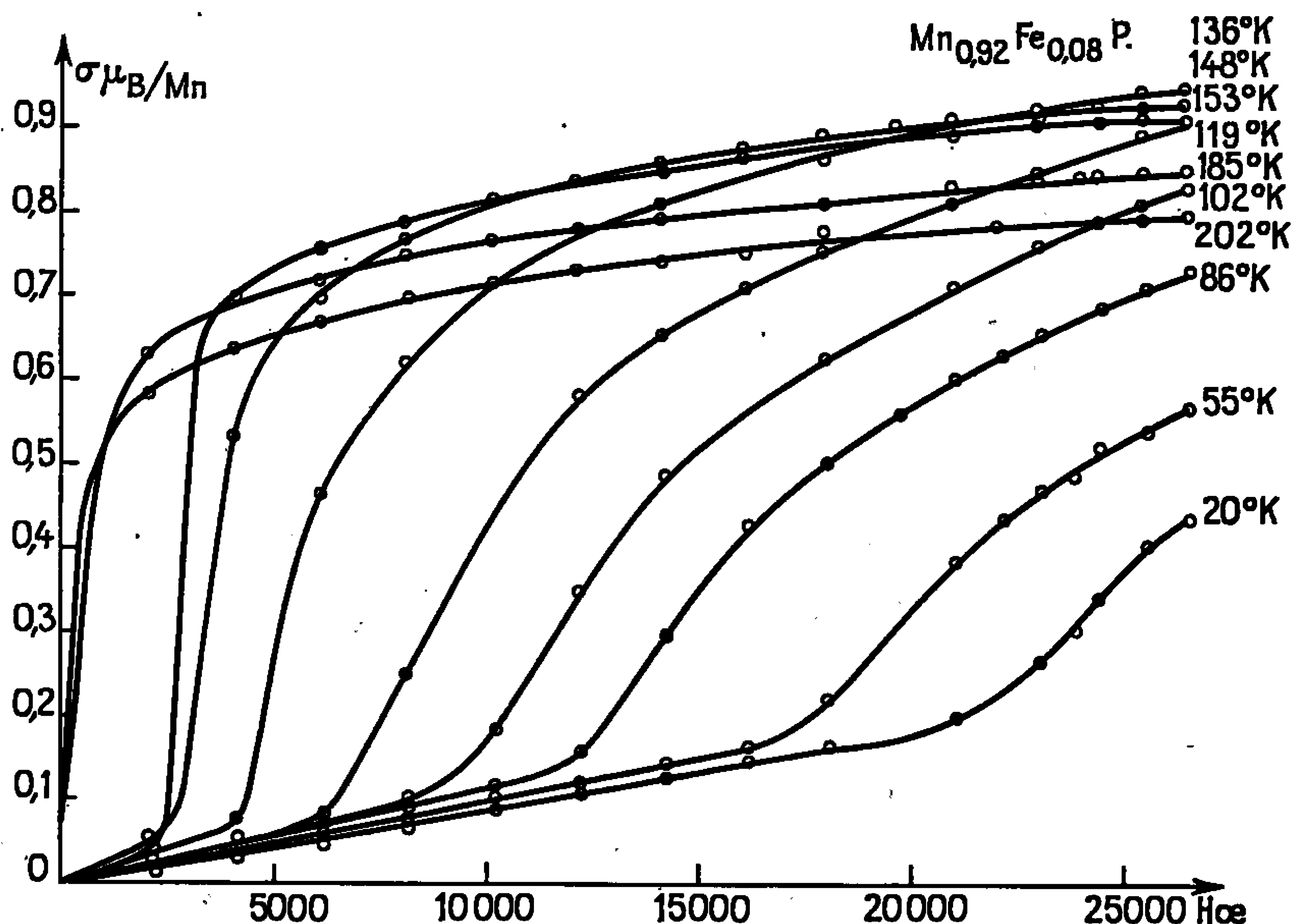


Fig. 3. — Les variations du moment magnétique en fonction du champ à différentes températures, du composé $Mn_{0,92}Fe_{0,08}P$.

bilité qui correspond au point de Néel, indique le passage direct de la structure magnétique compensée de basse température au paramagnétisme variable. Dans les champs forts, nos expériences ont été menées jusqu'à 26,6 kOe, le domaine ferromagnétique est beaucoup plus étendu dans l'échelle des températures. La température de transition dépend fortement en effet du champ magnétique appliqué sur l'échantillon. La figure 3, relative à la solution solide $Mn_{0,92}Fe_{0,08}P$, montre un déplacement du point de transition de plus de 100°K lorsque le champ magnétique passe de 80 Oe à 26,6 kOe.

L'étude magnétique comparative des divers termes de la solution solide $Mn_{1-x}Fe_xP$, effectuée à 26,6 kOe (*fig.* 2), permet de suivre la forte diminution de la susceptibilité au cours de la substitution du manganèse par le fer. La susceptibilité de FeP est sensiblement constante, inférieure à 5.10^{-6} u. é. m. C. G. S., dans tout l'intervalle de température étudié, soit

entre 20,4 et 250°K. Ces valeurs de susceptibilité pour FeP sont en contradiction avec celles données par A.J.P. Meyer et M.C. Cadeville ([4]) et diffèrent notablement de la valeur à l'ambiante, 50.10^{-6} u. é. m. C. G. S., avancée par Shũ Chiba ([8]), mais sont en accord avec les mesures de B. F. Stein et R. H. Walmsley ([1]). La valeur très faible de la susceptibilité de FeP peut sans doute être attribuée au paramagnétisme de Pauli, en relation avec le caractère métallique de ce composé. Il est vraisemblable que le fer ne porte pas de moment magnétique dans FeP ([5]).

En conclusion, l'étude magnétique de la solution solide $Mn_{1-x}Fe_xP$ a montré qu'il était possible de stabiliser dans un large domaine de température la structure magnétique compensée qui caractérise MnP en dessous de 50°K. Ce fait facilitera son étude. La température de transition dépend fortement du champ magnétique ce qui accroît l'intérêt d'une étude aux champs intenses. La susceptibilité paramagnétique des composés $Mn_{1-x}Fe_xP$ diminue lorsque x augmente et s'annule pratiquement pour FeP. On peut penser que le fer a un moment nul dans FeP. Une étude par effet Mössbauer permettra de suivre l'évolution du moment du fer dans la solution solide $Mn_{1-x}Fe_xP$ ([9]).

(*) Séance du 16 janvier 1967.

([1]) B. F. Stein et R. H. Walmsley, *Phys. Rev.*, 148, n° 2, 1966.
([2]) G. P. Felchert. *J. Appl. Phys.*, 37, n° 3, 1966.
([3]) J. Komatsubara, K. Kinoshita et E. Hirahara, *J. Phys. Soc.*, of Japan, 20, n° 11, 1965.
([4]) A. J. P. Meyer et M. C. Cadeville, *J. Phys. Soc. Japan*, Sup. B_I, 223, 1962 et M. C. Cadeville, *Thèse*, 1965, p. 31-32.
([5]) A. Gerard, *Bull. S. B. P. Meded B. N. V.*, Sec. V, n° 1, 1966.
([6]) G. Fylking, *Arkiv-Kemi, Minerai Geol.*, 11 B, n° 48, 1935.
([7]) E. E. Hubert Jr et D. H. Ridgley, *Phys. Rev.*, 135, n° 4 A, 1964.
([8]) Shũ Chiba, *J. of Thh. Phys. Soc. of Japan*, 15, n° 4, 1960.
([9]) Ce travail a été réalisé avec l'aide matérielle de la D. R. M. E.

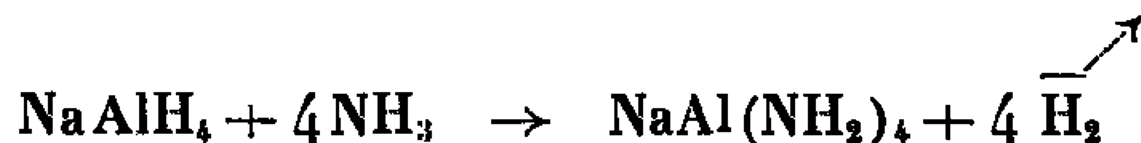
(Centre d'Études de Chimie métallurgique du C. N. R. S., 15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)

CHIMIE MINÉRALE. — *L'amidoaluminate et l'imidoaluminate de sodium.* Note (*) de MM. **Raymond Brec** et **Jean Rouxel**, présentée par M. Georges Champetier.

L'amidoaluminate de sodium $NaAl(NH_2)_4$ est caractérisé pour la première fois par ses spectres de diffraction X et d'absorption infrarouge. Le réseau, monoclinique, possède les paramètres : $a = 13{,}18$ Å; $b = 6{,}05_0$ Å ; $c = 7{,}32_4$ Å avec un angle $\beta = 94°$. Il y a quatre motifs $NaAl(NH_2)_4$ par maille. Par dégradation thermique, se forme un imidoaluminate $NaAl(NH)_2$.

Dans une Note précédente (1), nous signalions la préparation, l'étude chimique et structurale d'un amidoaluminate de lithium $LiAl(NH_2)_4$. Bergström [(2), (3)] mentionne l'obtention d'un dérivé sodé analogue, par interaction entre l'aluminium métallique et une solution de sodium dans l'ammoniac liquide.

Dans le cadre d'une étude générale des aluminohydrures vis-à-vis de l'ammoniac liquide, Finholt (4) signale la formation du même composé par ammoniolyse de $NaAlH_4$:



$$NaAlH_4 + 4NH_3 \rightarrow NaAl(NH_2)_4 + 4\,H_2\nearrow$$

Aucun de ces auteurs ne soumettait le produit obtenu à une étude chimique ou structurale. Les deux formules équivalentes $NaAl(NH_2)_4$ et $Al(NH_2)_2\,NHNa,\ NH_3$ sont d'ailleurs également possibles.

Nous avons étudié systématiquement l'action de solutions de sodium dans l'ammoniac liquide sur l'aluminium métallique. A — 40°C le rendement est très mauvais, par contre, en tubes scellés à la température ordinaire on obtient facilement un composé dont l'analyse chimique confirme l'identité avec les produits signalés antérieurement.

Les spectres d'absorption infrarouge (5) effectués entre 4 000 et 200 cm^{-1} sur une suspension dans le nujol ou dans le fluorolube, en cellule étanche, permettent de préciser la nature des groupements azotés. L'étude est faite à + 20°C et à température de l'azote liquide. Les bandes d'absorption, fines, observées d'une part à 3 386 et 3 374 cm^{-1}, et d'autre part à 3 324 et 3 310 cm^{-1} correspondent aux vibrations de valence, ν_A asymétrique et ν_S symétrique des groupements NH_2^-, chacune ayant subi un éclatement dû à l'effet de cristal. La déformation $\delta(NH_2)$ se situe à 1560 cm^{-1}. Aucune bande attribuable, soit à l'ammoniac, soit au groupement imine, ne se manifeste. Dans $NaAl(NH_2)_4$ les groupements NH_2 sont équivalents alors que l'étude infrarouge conduit à en considérer de deux types pour $LiAl(NH_2)_4$ (5). Ceci ne semble pouvoir s'interpréter que par un environnement tétraédrique de l'aluminium dans l'amidoaluminate de sodium.

La constance du rapport Na/Al pour des concentrations variables en aluminium et en sodium et l'identification radiocristallographique excluent la présence d'amidure de sodium. Le composé correspond à la formule $NaAl(NH_2)_4$. C'est un amidoaluminate. $NaAl(NH_2)_4$, soluble dans l'ammoniac liquide, est obtenu très pur :

	Na.	Al.	N.
% trouvé.....	20,38	23,60	48,50
% théorique...	20,17	23,68	49,13

Suivant la durée des expériences, la vitesse d'évaporation de l'ammoniac, il a été possible d'obtenir des monocristaux translucides. L'étude par diffraction X réalisée sur ces monocristaux permet d'établir que le réseau de $NaAl(NH_2)_4$ est monoclinique. Les diagrammes effectués sur monocristal à l'aide d'une chambre de préccssion conduisent pour les

Tableau I.

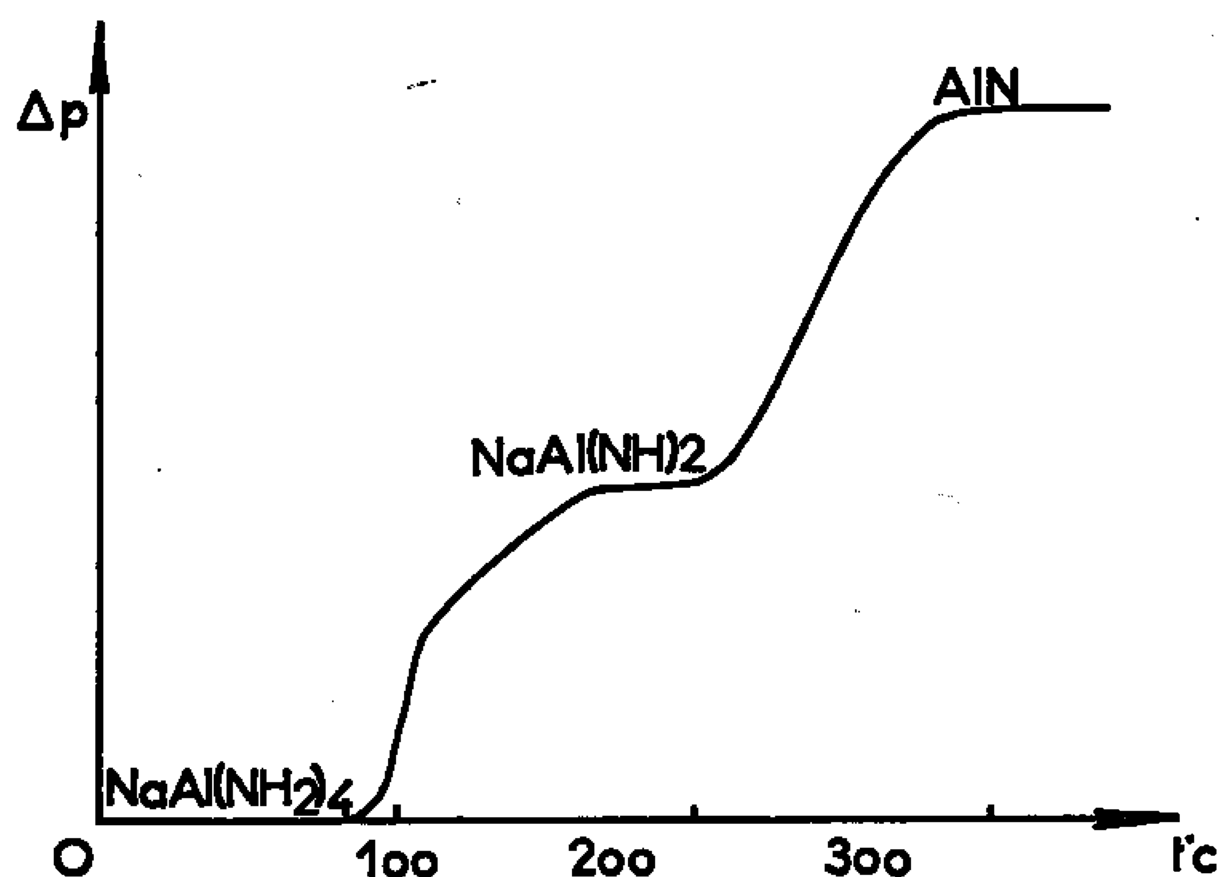
$d_{mes.}$	$d_{calc.}$	h, k, l.	I.
6,58	6,57	0 0 2	F
5,50	5,49	0 1 1	m
5,07	5,06	$\bar{1}$ 0 2	m
4,71	4,72	1 0 2	m
4,45	4,45	0 1 2	TF
		$\bar{1}$ 1 1	
3,66	3,65	2 0 0	m
3,55	3,55	c 1 3	m
3,29	3,29	0 0 4	F
		$\bar{2}$ 0 2	
3,11	3,12	1 1 3	f
	3,10	2 0 2	
3,025	3,025	0 2 0	F
2,947	2,948	0 2 1	f
2,749	2,749	$\bar{1}$ 2 1	f
	2,748	0 2 2	
	2,744	$\bar{1}$ 1 4	
2,625	2,621	$\bar{2}$ 1 3	m
2,537	2,533	$\bar{2}$ 0 4	tf
2,481	2,477	2 1 3	f
2,421	2,430	3 0 0	ttf
2,339	2,337	$\bar{3}$ 0 2	f
	2,336	$\bar{2}$ 1 4	
	2,335	$\bar{1}$ 1 5	
2,315	2,312	$\bar{2}$ 2 1	ttf
2,278	2,277	2 2 1	ttf
2,231	2,233	3 0 2	tf
	2,226	0 2 4	
	2,227	$\bar{2}$ 2 2	
2,201	2,203	3 1 1	tf
	2,201	2 1 4	
	2,190	0 0 6	
2,156	2,156	$\bar{1}$ 2 4	tf

$d_{mes.}$	$d_{calc.}$	h, k, l.	I.
2,137	2,140	$\bar{1}$ 0 6	tf
2,100	2,102	1 2 4	tf
	2,096	$\bar{2}$ 2 3	
2,061	2,063	$\bar{3}$ 1 3	f
	2,060	0 1 6	
	2,060	1 0 6	
1,993	1,993	0 3 1	f
1,942	1,944	$\bar{1}$ 3 0	f
	1,942	$\bar{2}$ 3 4	
	1,941	$\bar{1}$ 2 5	
	1,940	$\bar{2}$ 0 6	
1,830	1,832	0 3 3	F
	1,827	4 0 0	
1,796	1,797	3 2 2	f
	1,794	0 1 7	
	1,792	$\bar{4}$ 0 2	
1,768	1,769	1 1 7	ttf
	1,765	$\bar{2}$ 3 0	
	1,765	3 3 1	
1,744	1,747	$\bar{1}$ 2 6	tf
	1,746	2 1 6	
	1,742	2 3 1	
1,722	1,720	$\bar{2}$ 3 2	f
	1,719	0 3 4	
	1,718	$\bar{4}$ 1 2	
1,703	1,706	2 2 5	ttf
	1,702	6 2 1	
1,661	1,663	$\bar{4}$ 1 3	m
	1,662	4 1 2	
	1,661	3 1 5	
1,625	1,628	$\bar{1}$ 0 8	ttf
	1,626	$\bar{3}$ 1 6	

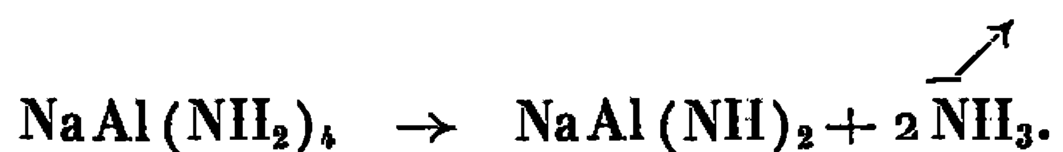
paramètres aux valeurs suivantes : $a = 13{,}18$ Å; $b = 6{,}05_0$ Å; $c = 7{,}32_4$ Å. L'angle β vaut 94°. Le tableau I donne le spectre de poudre de l'amidoaluminate avec les indexations. On ne relève aucune condition sur les taches *hkl* ou *hko* mais par contre $l = 2n$ pour les taches *hol* et $k = 2n$ pour les taches *oko*. Ceci permet de caractériser le groupe d'espace ($P\,2_1/c$).

La densité mesurée selon la méthode d'Archimède ($d = 1{,}31_7$) implique la présence de quatre motifs $NaAl(NH_2)_4$ par maille élémentaire ($d_{calc} = 1{,}300$).

Chauffé sous vide $NaAl(NH_2)_4$ perd de l'ammoniac dès 69°C. Entre 185 et 210°C un palier de poids constant se manifeste. Il correspond à un départ de deux moles NH_3.



L'analyse chimique du produit obtenu confirme les résultats de la dégradation thermique et permet, en accord avec la perte de poids et le volume NH_3 dégagé, de lui attribuer la formule $NaAl(NH)_2$:

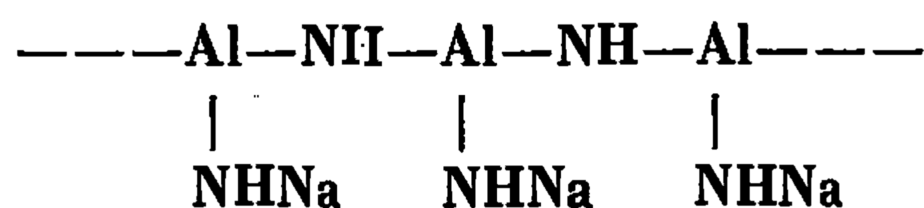


$$NaAl(NH_2)_4 \rightarrow NaAl(NH)_2 + 2\,NH_3 \nearrow.$$

Cet imidoaluminate est amorphe aux rayons X. Le diagramme X du produit de départ a totalement disparu et la vibration $\delta(NH_2)$ est absente des spectres d'absorption infrarouge.

La courbe de dégradation thermique présente une cassure correspondant au départ de la première molécule NH_3. Qu'elles qu'aient été les conditions expérimentales, et notamment pour des vitesses de chauffe extrêmement lentes, il n'a pas été possible de caractériser alors un composé défini. Le changement de pente traduit en fait une vitesse de décomposition différente mettant en évidence deux processus d'élimination de l'ammoniac. Une détermination des coordonnées atomiques réduites, actuellement en cours permettra d'expliquer ce phénomène. Toutefois, l'imidoaluminate, amorphe aux rayons X, présente un spectre d'absorp-

tion infrarouge constitué de larges bandes supposant la configuration de haut polymère :



Le départ de l'une des molécules NH_3 pourrait alors s'interpréter par la formation du pont —NH— entre deux aluminium et correspondrait à l'élimination d'ammoniac entre deux tétraèdres $Al(NH_2)_4^-$ voisins.

Au-delà de 210°C l'imidoaluminate de sodium se décompose à son tour. En fin de décomposition, le résidu de dégradation est constitué uniquement par du nitrure d'aluminium. Il ne se forme pas de nitrure double comme dans le cas du lithium où l'on obtenait Li_3AlN_2 par décomposition de $LiAl(NH)_2$ ([1]). La totalité du sodium se dépose en miroir sur le tube réactionnel.

(*) Séance du 23 janvier 1967.

([1]) R. Brec et J. Rouxel, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1070.
([2]) F. W. Bergstrom, *J. Amer. Chem. Soc.*, 45, 1923, p. 2788.
([3]) F. W. Bergstrom, *J. Amer. Chem. Soc.*, 48, 1926, p. 2848-2855.
([4]) A. E. Finholt, C. Helling, V. I. Imhof, L. Nielsen et E. Jacobson, *Inorg. Chem.*, 2, 1963, p. 504-507.
([5]) R. Brec, A. Novak et J. Rouxel, *Bull. Soc. chim. Fr.* (Sous presse).

(*Laboratoire de Chimie minérale A, Faculté des Sciences de Nantes, 38, boulevard Michelet, Nantes, Loire-Atlantique.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'union labile de l'oxygène au carbone en séries hétérocycliques pentagonales. Deux photooxydes, à structures d'ozonides, dissociables avec régénération de leurs constituants : les photooxydes du diphényl-2.5 furanne et du tétraphénylfuranne.* Note (*) de MM. CHARLES DUFRAISSE*, GUY RIO et ANDRÉ RANJON.

Photooxydation sensibilisée, en solution éthérée, à température ordinaire (tétraphénylfuranne) ou vers —50° (diphényl-2.5 furanne). A l'état solide, le photooxyde tétraphénylé se décompose vers 50-60°, en libérant 16 % d'oxygène et 11 % de tétraphénylfuranne. Le photooxyde du diphényl-2.5 furanne se décompose rapidement à température ordinaire, en donnant 80 % d'oxygène et 85 % de diphénylfuranne : à son maximum, le débit de gaz est alors de l'ordre de 10 ml à la minute par gramme.

De plusieurs côtés [(1) à (5)] on s'affaire à la production, chimique ou photochimique, d'endoperoxydes (photooxydes) par addition d'oxygène moléculaire à divers cycles ayant le caractère diénique, des furannes notamment; nous nous décidons à faire connaître nos propres résultats concernant la photooxydation de corps furanniques polyphénylés, I *a* et I *b*.

Cette recherche est la suite du travail effectué dans notre laboratoire par Martel (6).

Cet auteur avait démontré, pour la première fois, qu'il se formait, dans les deux cas, les photooxydes normaux, II *a* et II *b*, par addition d'une molécule d'oxygène aux extrémités du diène, d'où résultait une structure ozonidique, du même type que celle du photooxyde isobenzofurannique, IV, antérieurement décrit [avec Ecary (7)].

Martel n'avait pas réussi à isoler ses photooxydes à l'état cristallisé à cause de leur extrême fragilité à la lumière et à la chaleur.

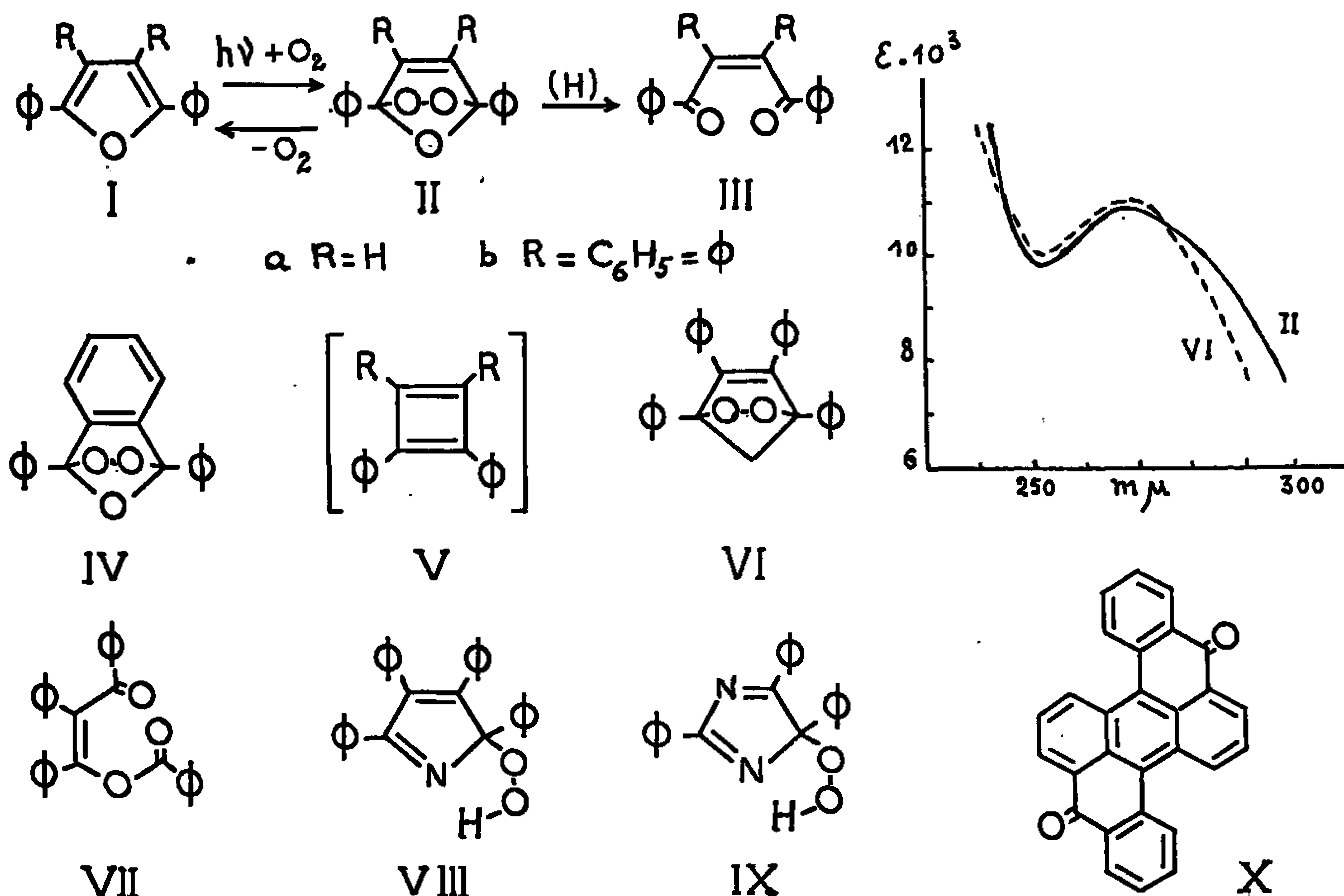
Nous y sommes parvenus en évitant au maximum ces deux causes d'altération. A cette fin, le photosensibilisateur de Basselier (8), l'hétérocœrdianthrone, X, a été d'un grand secours, en permettant de réduire considérablement, à la fois, la durée d'irradiation (quelques minutes, au lieu de 45 mn environ) et la dilution (1 à 4 °/₀₀, au lieu de 0,25 °/₀₀). Cet agent possède, en outre, au moins dans ce cas, la précieuse qualité de fonctionner comme indicateur de fin de réaction par disparition terminale brusque de sa couleur violette. Il se photooxyde en effet très rapidement (en quelques secondes) quand il est seul, comme nous l'avions montré jadis [avec Mlle Mellier (9)] : il permet ainsi d'éviter les pertes par surexposition.

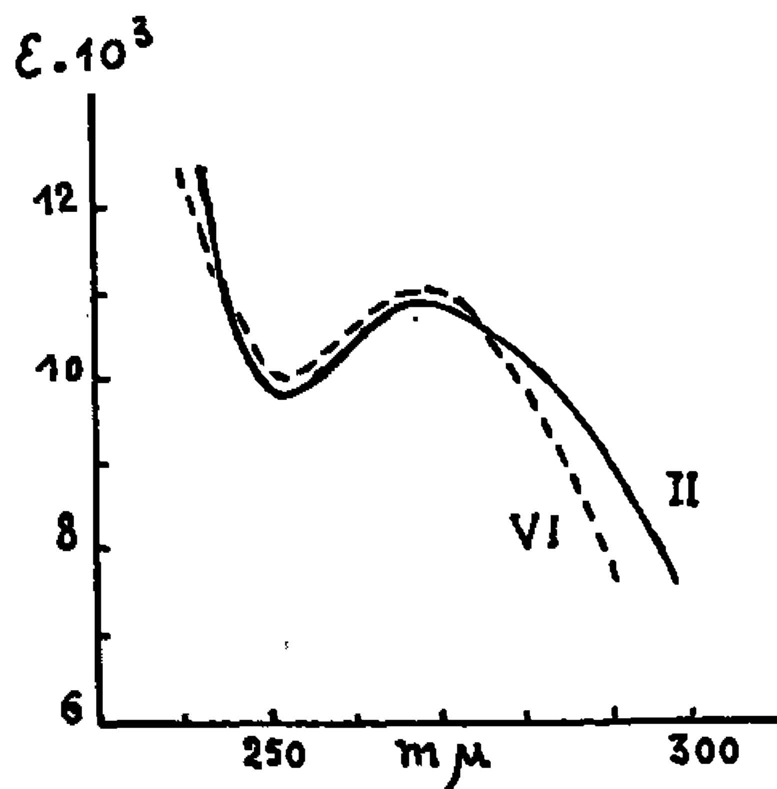
1. DESCRIPTIONS. — Les deux photooxydes sont bien cristallisés, mais très peu stables. En raison de quoi il ne peut être donné de points de fusion, ni même de point approximatif de décomposition pour le photooxyde diphénylé, II *a*; la décomposition instantanée se produit vers 140° pour

* Membre de l'Académie.

le tétraphénylé. Celle-ci est accompagnée d'une luminescence rose peu intense, qui est très brève pour le photooxyde diphénylé, II *a*, lequel a même un caractère franchement explosif. Ce caractère explosif avait également été observé chez le dérivé isobenzofurannique, IV, ([7]).

Pour le même motif, il n'a pu être question de pratiquer des analyses centésimales. On s'est borné à contrôler le pouvoir oxydant, annoncé par Martel ([6]), avec production, en proportions équivalentes, des dicétones éthyléniques correspondantes, soit respectivement le *cis*-dibenzoyléthylène, III *a*, et le *cis*-dibenzoylstilbène, III *b*.





On a cependant pris le spectre ultraviolet du photooxyde tétraphénylé, II *b*; il est semblable (*voir* figure) à celui du photooxyde du tétraphénylcyclopentadiène, VI ([10]), ce qui établit avec certitude que ces deux photooxydes sont isostères.

2. Dissociations. — *a. Photooxyde tétraphénylé*, II *b*. — A l'état solide, il est assez stable à — 20°; il se décompose lentement à température ambiante : ainsi, la teneur en peroxyde d'un échantillon est tombée de 80 à 12 % environ en quatre jours.

A la trompe de Sprengel, la vitesse de décomposition, appréciable à partir de 40° environ, est grande vers 50-60°; on a réalisé la dissociation par chauffage progressif entre 40 et 80°. Elle a libéré 16 % d'oxygène. Du résidu solide, on a isolé 11 % de tétraphénylfuranne, I *b*, et plus de 50 % de β-benzoyloxy α-phénylchalcone, VII (un isomère du photooxyde); d'autres corps, en faibles proportions, ont été mis en évidence ([11]).

Le cétoester VII, ainsi que deux autres substances, avaient bien été isolés antérieurement [(1), (2)] dans les produits de photooxydation du tétraphénylfuranne (en solution acétonique). Mais le régénération de l'oxygène et du tétraphénylfuranne n'avait jamais été observée.

b. Photooxyde diphénylé, II *a.* — Déjà assez peu stable à — 20°, il commence à émettre de l'oxygène, à une vitesse notable, à partir de — 5° environ. A la température de 20 à 25°, le dégagement est rapide, se terminant en 20 mn environ : à son maximum, *le débit d'oxygène est de l'ordre de* 10 ml *à la minute par gramme de photooxyde.*

Le rendement en oxygène pur est de 80 %. La proportion de diphényl-2.5 furanne régénéré est de 85 %; celui-ci est accompagné d'autres corps en petites proportions.

Tels quels, ces derniers résultats sont très imprévus de la part d'un corps qu'on peut considérer comme un ozonide (nommément l'un des trois correspondant à l'hypothétique diphényl-1.2 cyclobutadiène, V *a*), et qui a le caractère explosif habituel aux ozonides ordinaires.

La comparaison des décompositions des deux photooxydes furanniques montre que, contrairement à ce qu'on pouvait supposer, l'accumulation de phényles sur l'hétérocycle n'est pas favorable à la dissociation.

Après la découverte récente [(12), (8b), (13)] que l'union labile de l'oxygène au carbone est également une propriété des hydroperoxydes de tétraphényl-2.3.4.5 pyrrole, VIII, et de lophine, IX, les nouvelles expériences permettent de supposer que des endoperoxydes d'autres composés hétérocycliques doivent jouir de cette propriété (14).

En tout cas, elles rendent vraisemblable l'hypothèse que les hydroperoxydes ci-dessus, VIII et IX, ne doivent pas être les photooxydes primaires, mais ont des précurseurs endoperoxydiques normaux, isostères de nos présents photooxydes furanniques, II.

3. Données expérimentales. — *Préparation des photooxydes.* — On irradie des solutions, à 1-4 g/l, dans CS_2 ou l'éther contenant 10 à 40 mg/l d'hétérocœrdianthrone, au moyen de quatre lampes à incandescence « Episcope » Philips (2 de 1 kW, 2 de 0,5 kW), placées au milieu des quatre faces d'une cuve rectangulaire à circulation d'eau froide. Un courant d'oxygène passe bulle à bulle dans les solutions.

Les irradiations à basse température sont réalisées en plongeant les solutions dans un mélange réfrigérant (CO_2-acétone ou $CHCl_3$) contenu dans un vase à double paroi non argenté, lui-même plongé dans la cuve.

Les solutions sont évaporées sous vide à —15°.

Épidioxy-2.5 tétraphényldihydro-2.5 furanne, $C_{28}H_{20}O_3$, II *b.* — La photooxydation, à la température ordinaire, de 9,5 g de tétraphénylfuranne dure 5 à 6 mn; Rdt 90-95 %. Spectre ultraviolet (éther) : λ_{max} 265-270 mμ (ε 10 800).

La réduction s'effectue en agitant pendant 40-45 mn un mélange de 50 mg de peroxyde dans 20 ml d'éther, 2 ml d'une solution aqueuse de KI et 1 ml d'acide acétique. L'iode libéré est dosé par $Na_2S_2O_3$ 0,05 N : 4,8 ml, correspondant à 97 % de peroxyde. De la solution réduite, on extrait 45 mg de *cis*-dibenzoylstilbène, III *b*, F_{inst} 212-214° (Rdt 94 %), qui a été identifié.

La décomposition, sous 10^{-2} torr, de 207 mg de photooxyde a fourni 1,9 ml d'oxygène, soit 0,16 mole par mole de peroxyde.

Des produits de décomposition, on isole 22 mg (11 %) de tétraphénylfuranne, I*b*, et une centaine de milligrammes de β-benzoyloxy α-phénylchalcone, VII, F_{inst} 150-152° [F 151-152° (1)], ν(C=O) 1670 et 1745 cm^{-1}.

Épidioxy-2.5 diphényl-2.5 dihydro-2.5 furanne, $C_{16}H_{12}O_3$, II *a*. — La photooxydation, réalisée à —50°, dure 5 à 6 mn pour 200 mg de diphénylfuranne.

La réduction s'effectue, immédiatement après irradiation, par addition d'une solution, refroidie à —50°, de NaI dans l'acétone contenant CH_3CO_2H, à la solution froide de photooxyde; on laisse réchauffer lentement (car la réduction n'a pas lieu à —50°). On s'explique que la réduction soit accompagnée d'une dissociation partielle du peroxyde, avec libération d'une certaine quantité de diphénylfuranne.

A partir de 34,5 mg de diphénylfuranne, l'iode libéré est dosé par 4,15 ml de $Na_2S_2O_3$ 0,05 N (soit 66 % de peroxyde). De la solution réduite, on isole 5 mg de diphénylfuranne et environ 27 mg (Rdt 70 %) de *cis*-dibenzoyléthylène, III *a*, F_{inst} 132-134°, qui a été identifié [spectre ultraviolet (éthanol) : λ_{max} 261 mμ (ε 17 300)].

La décomposition du photooxyde, obtenu à partir de 104 mg de diphénylfuranne, a donné 8,3 ml d'oxygène, soit 0,8 mole par mole de peroxyde. Du résidu de décomposition, on sépare, par chromatographie sur gel de silice, 88,5 mg de diphénylfuranne (Rdt 85 %).

(*) Séance du 30 janvier 1967.

(1) H. H. WASSERMAN et A. LIBERLES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2086; A. LIBERLES, *Thèse*, Université Yale, 1960.

(2) R. E. LUTZ, W. J. WELSTEAD, R. G. BASS et J. I. DALE, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 1111.

(3) C. S. FOOTE et S. WEXLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 3879; Brevet américain n° 3.274.181, 1966.

(4) E. MCKEOWN et W. A. WATERS, *J. Chem. Soc.*, 1966, B, p. 1040.

(5) E. KOCH et G. O. SCHENCK, *Chem. Berichte*, 99, 1966, p. 1984.

(6) *a*. J. MARTEL, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 626; *b*. *Thèse Ingénieur-docteur*, Paris, 1959.

(7) CH. DUFRAISSE et S. ÉCARY, *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 735; S. ÉCARY, *Ann. Chim.*, [12], 3, 1948, p. 445.

(8) J.-J. BASSELIER, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2851.

(9) CH. DUFRAISSE et Mlle M.-T. MELLIER, *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 541; Mlle M.-T. MELLIER, *Ann. Chim.*, [12], 10, 1955, p. 666.

(10) CH. DUFRAISSE, A. ÉTIENNE et J. AUBRY, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1170; J. AUBRY, *Thèse Ingénieur-docteur*, Paris, 1957.

(11) Dans un essai de chromatographie sur gel de silice du résidu de décomposition de II *b*, on a isolé, en proportion importante, du benzile, dont les conditions de formation n'ont pas été déterminées.

(12) CH. DUFRAISSE, A. ÉTIENNE et J. MARTEL, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 970.

(13) CH. DUFRAISSE, G. RIO, A. RANJON et O. POUCHOT, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3133.

(14) Les cas du pentaphénylpyrrole et de la phényllophine sont actuellement étudiés : CH. DUFRAISSE, G. RIO et A. RANJON, non publié.

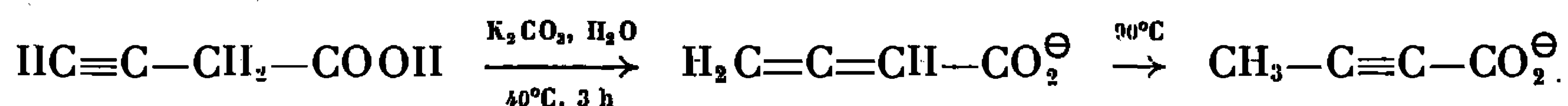
(*Collège de France, place Marcelin-Berthelot, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les mécanismes de l'isomérisation des cétones β-acétyléniques vraies en cétones α-alléniques.* Note (*) de MM. **Marcel Bertrand** et **Jacques Le Gras**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans certaines conditions les cétones β-acétyléniques vraies R—CO—CH_2—C≡CH (où R est un radical alcoyle) s'isomérisent en cétones α-alléniques R–CO–CH=C=CH_2. La transposition est partielle en milieu acide, totale en milieu basique. Des mécanismes possibles sont proposés.

Les cétones β-acétyléniques pouvant être obtenues avec un degré de pureté satisfaisant ([1]), nous avons pu aborder l'étude de leur isomérisation en milieu acide et basique. La littérature mentionne d'ailleurs quelques exemples analogues de prototropie se produisant en milieu basique :

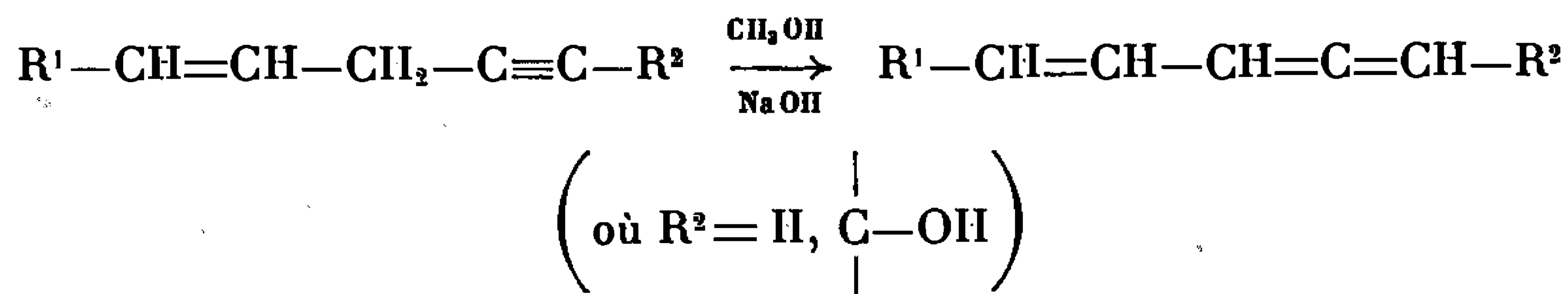
— l'isomérisation de l'acide butyne-3 oïque ([2]) :



$$HC{\equiv}C{-}CH_2{-}COOH \xrightarrow[40°C,\ 3\ h]{K_2CO_3,\ H_2O} H_2C{=}C{=}CH{-}CO_2^{\ominus} \xrightarrow{90°C} CH_3{-}C{\equiv}C{-}CO_2^{\ominus}$$

— l'isomérisation d'alcools du type —CH=CH—C(OH)—C≡C—CH_2— en alcools vinylalléniques —CH=CH—C(OH)—CH=C=CH— ([3]);

— l'isomérisation de carbures ou d'alcools dérivant de l'allylacétylène en carbures ou alcools dérivant du vinylallène ([4])



$$R^1{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}C{\equiv}C{-}R^2 \xrightarrow[NaOH]{CH_3OH} R^1{-}CH{=}CH{-}CH{=}C{=}CH{-}R^2$$

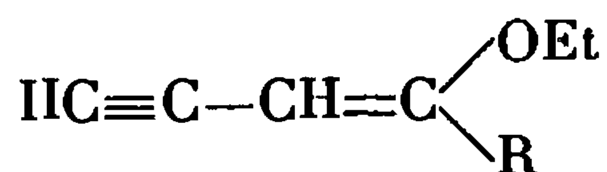
$$\left(\text{où } R^2 = H,\ {>}C{-}OH\right)$$

ou acide :

— obtention du dibenzoylallène ([5]) C_6H_5—CO—CH=C=CH—CO—C_6H_5 par oxydation du glycol C_6H_5—CHOH—CH_2—C≡C—CHOH—C_6H_5.

Dans le cas présent, la protropie responsable de l'isomérisation se produisant en milieu aqueux, il est possible, en opérant dans l'eau lourde et en recherchant la position du deutérium dans la cétone α-allénique formée, d'obtenir quelques renseignements sur le mécanisme.

1. Isomérisation en milieu acide. — M. Bertrand et C. Rouvier ([6]) ont montré que les deutério-1 diène-1.2 one-4 R—CO—CH=C=CHD peuvent être obtenues par hydrolyse d'éthoxyénynes conjugués vrais



$$HC{\equiv}C{-}CH{=}C{<}^{OEt}_{R}$$

par une solution 0,3 M de D_3PO_4 dans D_2O. Dans ces conditions, l'enchaînement allénique est conservé. Nous avons donc adopté le mode opératoire suivant :

— 9,6 g d'hexyne-1 one-4 par exemple, sont agités vigoureusement avec 20 cm³ d'une solution 0,3 M de D_3PO_4 dans D_2O. L'avancement de la réaction est suivi par spectrographie infrarouge. La réaction qui est lente, n'évolue plus au-delà de 24 h de contact.

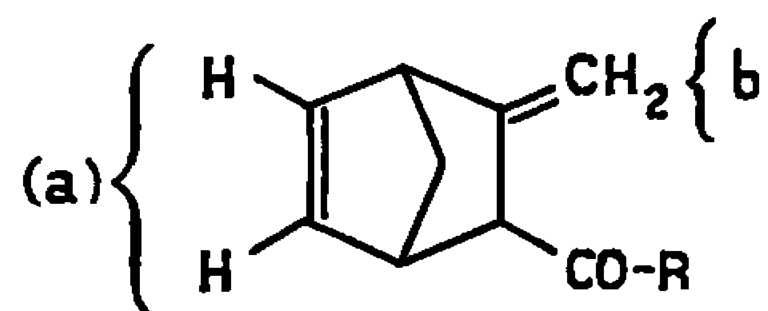
Elle conduit à un mélange (A) constitué d'hexyne-1 one-4 et d'une cétone α-allénique deutériée. En effet son spectre infrarouge présente, à côté des bandes caractéristiques de la cétone β-acétylénique vraie $C_2H_5-CO-CH_2-C\equiv CH$ [3 311 cm^{-1}, $\nu(\equiv C-H)$; 2127 cm^{-1}, $\nu(C\equiv C)$; 1723 cm^{-1}, $\nu(C=O)$ non conjugué], les bandes de vibration attribuables à une cétone α-allénique deutériée sur le carbone 1, $C_2H_5-CO-CH=C=CHD$:

— 1680 cm^{-1} : $\nu(C=O)$ conjugué; — 1932 cm^{-1} : $\nu_{as}\left(-CH=C=C\begin{smallmatrix}H\\D\end{smallmatrix}\right)$

non dédoublée alors qu'elle l'est toujours dans tous les spectres de cétones α-alléniques $R-CO-CH=C=CH_2$ [7];

— absence de la bande de vibration $\tau(=CH_2)$ de l'enchaînement allénique dans la région de 850 cm^{-1} [7].

Afin de mettre en évidence de manière plus concrète l'existence de la deutério-1 hexadiène-1.2 one-4, le mélange (A) est traité par le cyclopentadiène en ampoule scellée, à température ambiante. Dans ces conditions les cétones α-alléniques $R-CO-CH=C=CH_2$ conduisent avec un excellent rendement à des dérivés du méthylène-2 bicyclo-(2.2.1) heptène-5 [8] dont les spectres de résonance magnétique nucléaire présentent, dans la région des protons vinyliques, un multiplet à $\delta = 6.10^{-6}$ (proton *a*) et deux doublets centrés à $\delta = 4{,}75$ et $\delta = 5{,}0.10^{-6}$ (protons *b*) et dont les intensités intégrées sont dans le rapport 2 : 1 : 1.



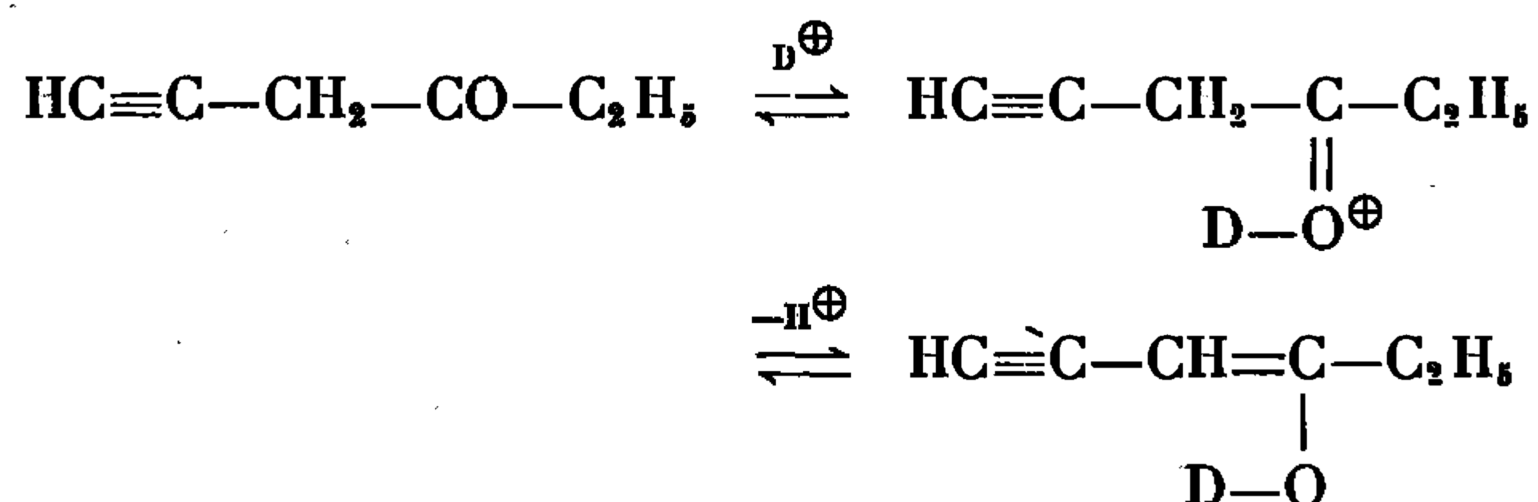
La deutério-hexadiène-1.2 one-4 devrait conduire à un mélange de deux isomères stériques où le proton du groupement $\left(=C\begin{smallmatrix}H\\D\end{smallmatrix}\right)$ est dans un environnement différent.

Cette hypothèse est vérifiée en traitant par le cyclopentadiène, un échantillon de D-1 hexadiène-1.2 one-4 préparé par hydrolyse de l'éthoxy-4 hexène-3 yne-1 par une solution 0,3 M de D_3PO_4 dans D_2O. Le spectre de résonance magnétique nucléaire du produit obtenu présente toujours un multiplet à $\delta = 6{,}08.10^{-6}$ et deux doublets à $\delta = 4{,}8$ et $\delta = 5{,}09.10^{-6}$,

mais les intensités intégrées sont dans le rapport 2 : 0,5 : 0,5, ce qui correspond bien à la situation prévue.

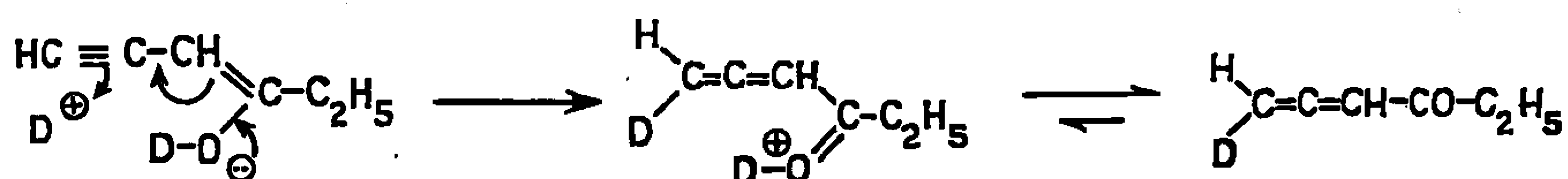
Les résultats du traitement du mélange (A) par le cyclopentadiène montrent qu'il contient 60 % de cétone β-acétylénique et 40 % de deutério-1 hexadiène-1.2 one-4. Cette dernière donne avec le cyclopentadiène un produit d'addition dont les spectres infrarouge et de résonance magnétique nucléaire sont superposables à ceux du mélange préparé à partir d'un échantillon authentique de deutério-1 hexadiène-1.2 one-4.

La structure de la cétone α-allénique deutériée obtenue par isomérisation de la cétone β-acétylénique par D_3PO_4, D_2O étant connue, quelques hypothèses peuvent être avancées pour expliquer sa formation : en milieu acide, il est raisonnable d'admettre que la première étape de l'isomérisation est l'énolisation de la cétone β-acétylénique :



Deux voies sont alors possibles :

a. soit l'attaque d'un ion $D^{\oplus}$ sur le carbone acétylénique terminal :



b. soit un transfert cyclique sur l'énol lui-même.

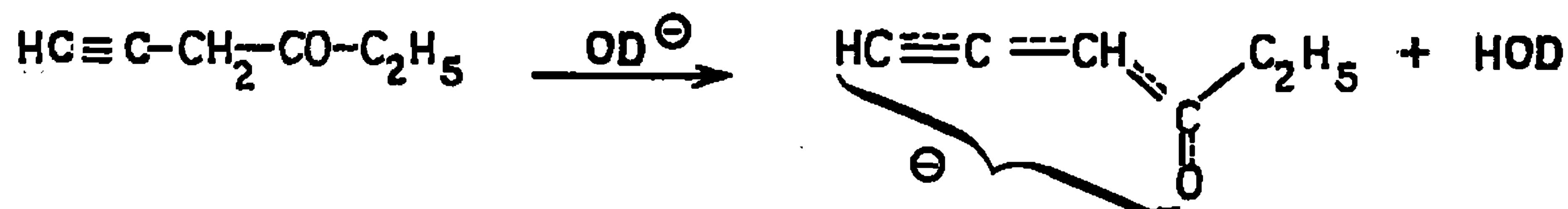
L'énolisation étant réversible, on devrait observer la formation d'une certaine quantité de cétone β-acétylénique deutériée $HC{\equiv}C{-}CH(D){-}CO{-}C_2H_5$ que nous n'avons d'ailleurs pu mettre en évidence.

2. Isomérisation en milieu basique. — Le mode opératoire utilisé est le suivant : 10 g d'hexyne-1 one-4 sont traités par une solution de 4 g de K_2CO_3 préalablement fondu, dans 40 cm³ de D_2O. La réaction est immédiate. Une cétone allénique est isolée et purifiée. Elle présente les constantes suivantes : $\acute{E}_{29}$ 52°C; n_D^{18} 1,472; d_4^{18} 0,900. Elles sont identiques à celles indiquées par M. Bertrand et C. Rouvier [6] pour la D-1 hexadiène-1.2 one-4, tandis que les spectres de résonance magnétique nucléaire et infrarouge sont rigoureusement identiques à ceux d'un échantillon authentique.

Le mécanisme suivant permet d'interpréter les résultats obtenus :

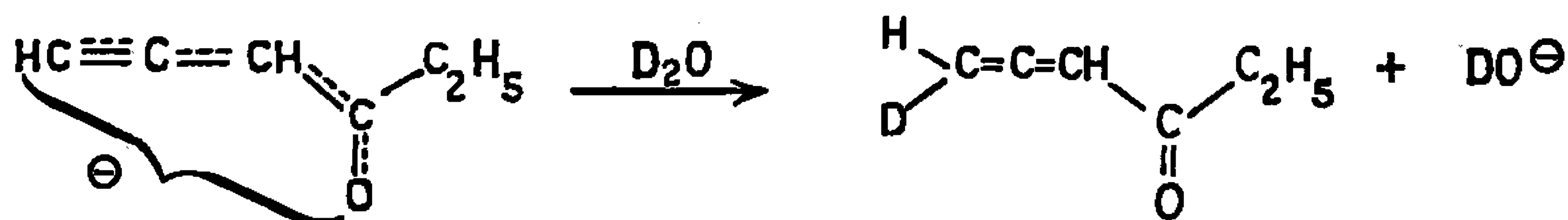
a. Arrachement par la base d'un proton du méthylène activé de la cétone β-acétylénique et formation d'un carbanion qui se stabilise par

délocalisation de sa charge qui constitue vraisemblablement l'étape lente de la réaction (analogie avec l'isomérisation du pentène-1 yne-4 $HC{\equiv}C{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$ en vinylallène $H_2C{=}C{=}CH{-}CH{=}CH_2$ en présence d'ion $OH^{\ominus}$) [9].

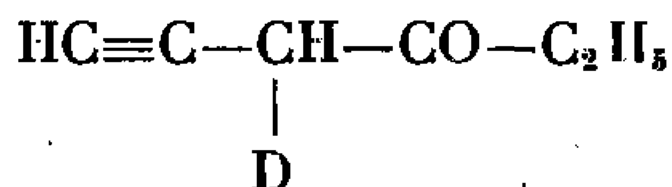


b. L'anion mésomère présente deux sites actifs, le carbone acétylénique terminal et l'oxygène, lui permettant d'attaquer l'eau lourde.

L'attaque par le carbone acétylénique terminal (étape rapide) donne irréversiblement la deutério-1 hexadiène-1.2 one-4.



Remarque. — Si l'étape (*a*) était réversible, elle conduirait à la formation de la cétone deutériée



et l'on devrait observer la formation d'une cétone allénique bideutériée



β-acétylénique deutériée formée intermédiairement. Nous n'avons pu mettre en évidence la présence de cette cétone.

Les hypothèses formulées à propos du mécanisme de l'isomérisation des cétones β-acétyléniques en milieu acide et basique doivent être considérées comme des hypothèses de travail. Une étude cinétique de la réaction, actuellement en cours, devrait permettre de les préciser.

(*) Séance du 9 janvier 1967.

(1) J. Le Gras, *Comptes rendus*, 265, série C, 1966, p. 1460.
(2) E. R. H. Jones et M. C. Whitting, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 2208.
(3) W. Oroshnik, A. D. Mebane et G. Karmas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 1050.
(4) M. Bertrand, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 824.
(5) F. Gaudemar-Bardonne, *Thèse d'État*, Paris, 1958.
(6) M. Bertrand et C. Rouvier, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1530.
(7) J. Chouteau, G. Davidovics, M. Bertrand, J. Le Gras, J. Figarella et M. Santelli, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2562.
(8) M. Bertrand et J. Le Gras, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 404.
(9) A. Cozzone, M. Bertrand et J. Grimaldi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1656.

Département de Chimie organique, Laboratoire de Chimie CB. BG. B., Faculté des Sciences, place Victor-Hugo, Marseille, Bouches-du-Rhône.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'oxydation catalytique par le platine, d'hexofuranoses partiellement protégés.* Note (*) de M. **Kostas Antonakis**, Mme **Françoise Leclercq** et Mlle **Marie-Jo Arvor**, présentée par M. Georges Champetier.

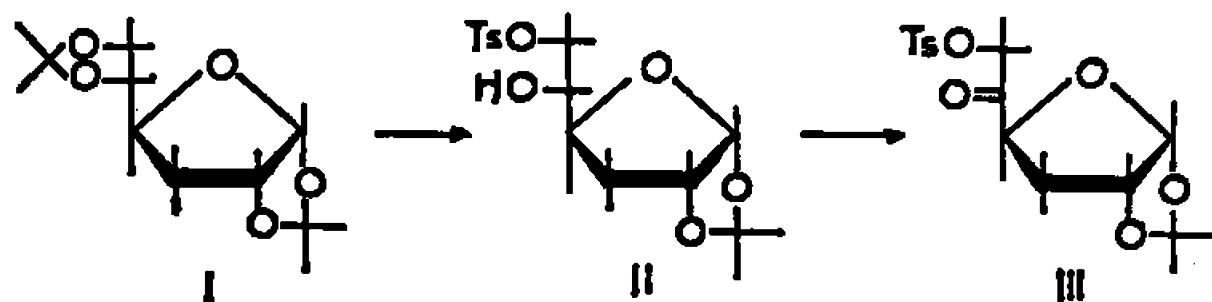
L'oxydation, par diverses méthodes, de quelques tosyl-6 hexofuranoses possédant un groupe exocyclique libre, a été étudiée. Il a été constaté que cette fonction alcool en 5, voisine du groupe tosyle, n'est pas oxydés catalytiquement, tandis que l'utilisation du diméthyl sulfoxyde/anhydride acétique, conduit aux cétohexofuranoses correspondants.

En raison de l'importance biologique des cétosucres, de nombreux auteurs ont été amenés à étudier l'oxydation par divers procédés, des hexoses et des pentoses partiellement protégés. La sélectivité de l'oxydation catalytique à l'aide de platine, a été démontrée, notamment, dans le cas des pento et hexopyranoses [(1) à (4)], où l'importance de la position stérique des groupes hydroxyles a été mise en évidence.

Nous avons voulu étudier cette sélectivité dans le cas des hexofuranoses, où, à côté du groupe hydroxyle exocyclique libre, se trouve un groupe « encombrant », comme le radical *p*-toluène sulfonyle, qui empêcherait l'oxydation de cet hydroxyle voisin.

Aussi, dans certains cas, on pourrait procéder à l'oxydation du (ou des) groupes hydroxyles voulus sans qu'un « blocage » complet de la molécule soit nécessaire.

Nous avons étudié le cas : de l'O-isopropylidène-1.2 désoxy-3 tosyl-6 D-galactofuranose (II), que nous avons préparé à partir du di-O-isopropylidène-1.2; 5.6 désoxy-3 D-galactofuranose (I) par hydrolyse ménagée et tosylation (5) et, de l'O-isopropylidène-1.2 tosyl-6 D-glucofuranose (V) que nous avons synthétisé à partir du di-O-isopropylidène-1.2; 5.6 D-glucofuranose (IV) suivant la méthode de Meyer et Reichtein (6).

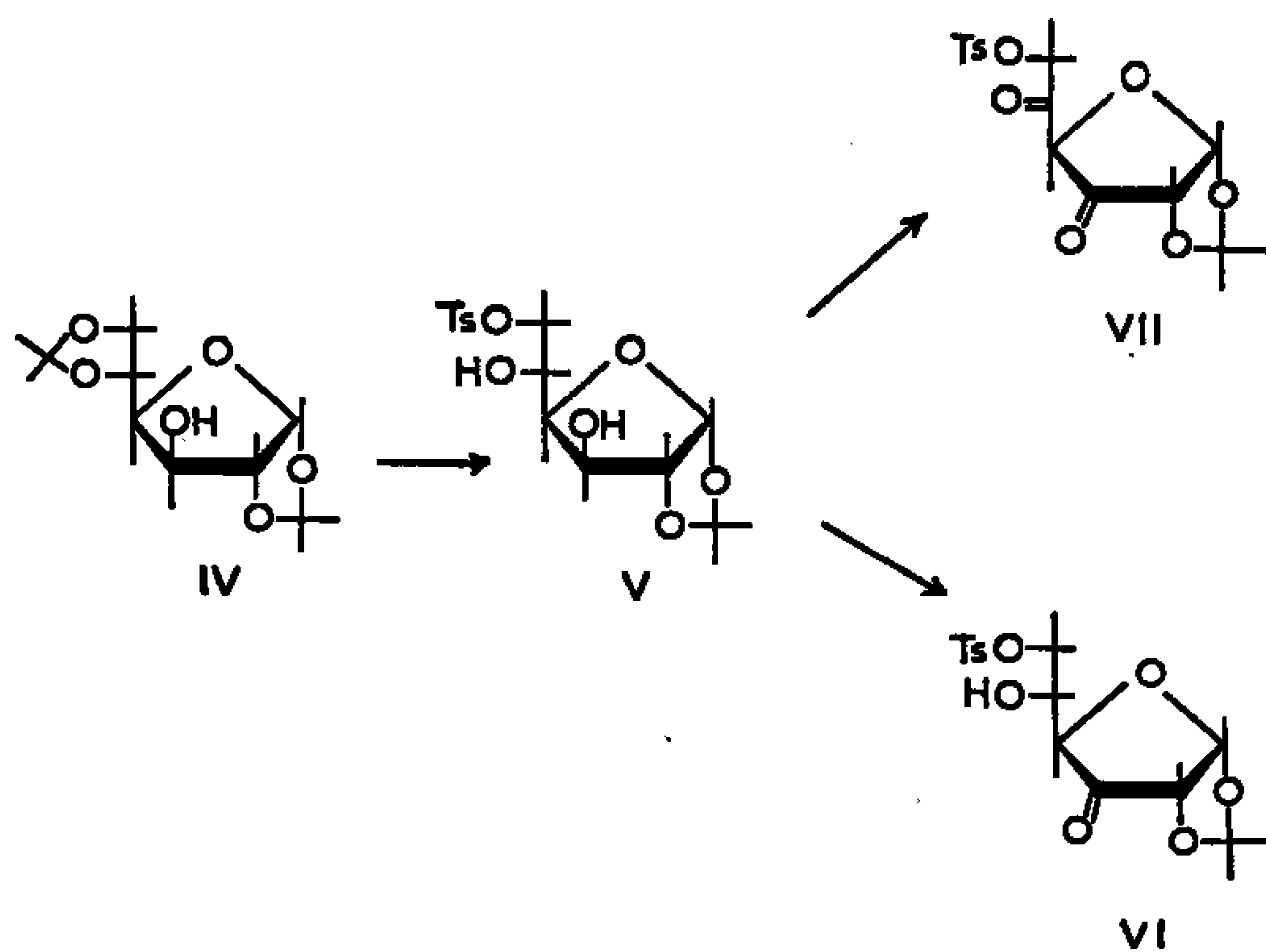


On a pu constater que la fonction alcool en 5 n'est pas oxydée en cétone correspondant lorsqu'on utilise le platine et opère à la température ordinaire. En revanche, l'hydroxyle libre en 3 du dernier composé, a été oxydé

par le même catalyseur et dans les mêmes conditions. Pour ces oxydations catalytiques, nous avons réduit l'oxyde de platine, préparé selon Adams et, après avoir introduit le produit dans la suspension, nous avons fait passer un courant d'oxygène pendant 8 h et à la température ambiante.

Dans le cas du dérivé du désoxy-3 galactose, aucune modification de structure du produit de départ n'a été constatée. Toutefois quand on a opéré à chaud (50°), on a pu isoler une faible quantité (de 3 à 5 %) de céto-5 hexose. Pour le O-isopropylidène-1.2 tosyl-6 glucose (V), nous avons abouti à l'O-isopropylidène-1.2 tosyl-6 céto-3 glucofuranose (VI). $É_{0,1}$ 80°. Absorption du groupe cétone à 1750 cm^{-1}.

D'autre part, nous avons étudié l'oxydation de ces mêmes molécules avec le diméthyl sulfoxyde contenant certains anhydrides d'acide. Les meilleurs résultats ont été obtenus, avec le mélange DMSO/anhydride acétique qui avait également été utilisé par Sowa et Thomas [7] pour l'obtention du di-O-isopropylidène-1.2; 5.6 céto-3 glucofuranose à partir du di-O-isopropylidène-1.2; 5.6 glucofuranose. On a constaté que le groupe hydroxyle en 5 s'oxydait aisément par ce procédé et les céto-5 hexofuranoses correspondants ont pu être préparés avec de bons rendements.



Ainsi, avec le dérivé du glucose, on a obtenu l'O-isopropylidène-1.2 tosyl-6 bis-céto-3.5 glucofuranose (VII), composé semi-cristallin ayant une double bande d'absorption aux infrarouges 1740 et 1760 cm^{-1}, et avec le dérivé du désoxygalactose, on a pu isoler l'O-isopropylidène-1.2 désoxy-3 tosyl-6 céto-5 galactofuranose (III). F 124°5; calculé %, C 53,99; H 5,62; S 8,98; trouvé %, C 53,86; H 5,53; S 8,82. Une forte absorption du groupe cétone a été décelée à 1730 cm^{-1}.

Enfin une étude sur l'oxydation des mêmes molécules, mais dépourvues d'hydroxyle en 6 (O-isopropylidène-1.2 désoxy-6 glucofuranose et O-isopropylidène-1.2 bis-désoxy-3.6 galactofuranose) a montré que l'hydroxyle libre en 5 est oxydé catalytiquement, dans les conditions précisées ci-dessus.

Il apparaît donc, après ces premiers résultats, que l'oxydation catalytique, à l'aide de platine, d'un hexofuranose partiellement protégé, est sans effet sur la fonction alcool libre en 5, lorsque la molécule comporte un radical tosyl en 6. En revanche, le diméthyl sulfoxyde/anhydride acétique agit sur cette même fonction alcool et conduit aux céto-5 hexofuranoses qu'on obtient avec des bons rendements.

(*) Séance du 23 janvier 1967.

(1) E. Brimacombe, J. S. Brimacombe et B. Lindberg, *Acta Chem. Scand.*, 14, 1960, p. 2236.
(2) K. Heyns et H. Paulsen, *Adv. Carboh. Chem.*, 17, 1962, p. 109.
(3) K. Heyns, A. L. Baron et H. Paulsen, *Chem. Ber.*, 97, 1964, p. 921.
(4) J. S. Brimacombe, M. K. Cook et L. C. N. Tucker, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 2292.
(5) K. Antonakis, *Thèse*, Paris, 1964.
(6) A. J. Meyer et T. Reichtein, *Helv. Chem. Acta*, 29, 1946, p. 139.
(7) W. Sowa et G. H. S. Thomas, *Canad. J. Chem.*, 44, 1966, p. 836.

(Centre de Recherches sur la Cellule Normale et Cancéreuse du C. N. R. S., Villejuif, Val-de-Marne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réactivité des organozinciques.* Note (*) de M. **Bernard Marx**, Mme **Érica Henry-Basch** et M. **Pierre Fréon**, présentée par M. Georges Champetier.

La réactivité des organozinciques ne peut être précisée que si l'on tient compte de la présence éventuelle d'halogénures métalliques dans le milieu réactionnel résultant de la préparation de ces composés. Les halogénures métalliques généralement présents augmentent plus ou moins la réactivité par rapport à celle des zinciques purs R—Zn—R.

L'évolution récente de nos connaissances sur la réactivité des organocadmiens [(1), (2)], permet d'examiner, sous le même angle, les organozinciques. En particulier, l'analogie entre ces deux types de composés a été récemment soulignée par Kollonitsch, laissant entendre que le rôle plus ou moins activant des halogénures métalliques semble être analogue dans ces deux types de composés. Nous avons été amenés à examiner la réactivité des organozinciques dans leur ensemble.

On trouve à ce sujet dans la littérature des résultats assez souvent contradictoires, et il semble que ce soit une des raisons, qui ont fait abandonner les zinciques au profit des cadmiens. Cette apparente inconstance, dans la réactivité des zinciques, nous a paru, à la lumière des résultats obtenus pour les cadmiens, pouvoir résulter d'un manque de définition précise des organozinciques utilisés. En particulier, la présence éventuelle d'halogénures métalliques pourrait expliquer certaines discordances dans les résultats rapportés. Tandis qu'à leur origine, les premiers zinciques isolés par Frankland étaient des composés purs R—Zn—R, distillés, ceux qu'on utilise le plus souvent, depuis, sont des produits bruts, renfermant généralement des halogénures métalliques non séparés. Il est souvent difficile, dans les travaux les plus anciens, de savoir quels composés les auteurs utilisent, le problème de savoir si l'on part de R—Zn—R pur ou en présence d'un halogénure n'ayant pas paru se poser à leurs yeux.

Pratiquement, les zinciques le plus souvent utilisés sont obtenus :

1° par l'action de ZnX_2 sur un magnésien;

2° par l'action du zinc sur R—I.

S'il est souvent admis qu'il s'agit de composés du type R—Zn—R, en fait, les premiers seraient obtenus en présence de MgX_2 et les autres de ZnI_2.

Le problème de la structure réelle de tels mélanges réactionnels se présente donc comme celui des magnésiens de Grignard et des cadmiens usuels obtenus par l'action de CdX_2 sur un magnésien de Grignard.

Nous avons d'abord étudié, trois types de zinciques aussi bien définis que possible :

(A) Le zincique obtenu de la manière habituelle, en traitant le magnésien de Grignard par le bromure de zinc pur désséché :

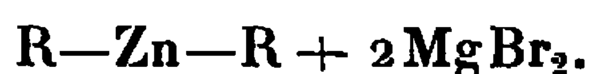


$$2\,R{-}Mg{-}Br + ZnBr_2 \rightarrow \text{« } R{-}Zn{-}R + 2\,MgBr_2 \text{ »},$$

correspondant au premier type ci-dessus. Sans préjuger de la structure réelle d'un tel composé, nous avons comparé sa réactivité à celle des types (B) et (C) ci-dessous :

(B) Le zincique distillé pur $R{-}Zn{-}R$;

(C) Le zincique additionné de $MgBr_2$



$$R{-}Zn{-}R + 2\,MgBr_2.$$

Le bromure de magnésium étant préparé, en milieu éthéré, par l'action du magnésium sur le dibromo 1.2-éthane, et ajouté en quantité égale à celle susceptible d'exister dans le premier type de zincique.

Ces différents zinciques ont été utilisés dans l'éther, dans des conditions comparables et en réaction avec une série de dérivés carbonylés, afin d'établir et de comparer leurs réactivités.

Le tableau ci-dessous résume les rendements obtenus en alcool d'addition :

Rendements en alcool d'addition (%).

Organozinciques.	(a).	(b).	(c).	(d).	(e).	(f) (*).
Préparé à partir du magnésien						
$C_2H_5MgBr(+ZnBr_2)$......	55	50	40	45	51	70
$C_2H_5{-}Zn{-}C_2H_5$..........	40	5	5	0	0	0
$C_2H_5{-}Zn{-}C_2H_5 + 2\,MgBr_2$..	70	60	70	60	55	75
Préparé à partir du magnésien						
$C_4H_9MgBr(+ZnBr_2)$......	70	40	35	30	45	65
$C_4H_9{-}Zn{-}C_4H_9$...........	15	5	5	0	0	0
$C_4H_9{-}Zn{-}C_4H_9 + 2\,MgBr_2$..	70	55	50	55	50	80

(a) Φ-CHO; (b) CH_3CHO; (c) C_2H_5CHO; (d) $CH_3COC_2CH_5$; (e) CH_3CO-Φ; (f) $C_2H_5O{-}C{=}O$ / $C_2H_5O{-}C{=}O$ (les deux C liés)

(*) Les rendements correspondent au mono-alcool.

Les principales conclusions sont les suivantes :

— Chaque type de zincique présente une réactivité très reproductible, aux erreurs d'expérience près.

— Les zinciques sont généralement un peu plus réactifs que les cadmiens correspondants. C'est ainsi que les zinciques usuels, du premier type, réagissent mieux que les cadmiens notamment vis-à-vis des cétones. Les zinciques $R{-}Zn{-}R$ purs, du deuxième type, réagissent également un peu mieux que les cadmiens correspondants, notamment vis-à-vis des aldéhydes, et surtout dans le cas du diéthylzinc sur le benzaldéhyde.

— Enfin, la comparaison des divers zinciques entre eux rappelle les résultats obtenus avec les cadmiens : le zincique R—Zn—R pur est toujours le moins réactif; les zinciques additionnés de $MgBr_2$ retrouvent une réactivité supérieure rappelant celle des zinciques bruts, où $MgBr_2$ peut être considéré comme également présent.

On peut remarquer cependant que la réactivité du zincique R—Zn—R additionné de $MgBr_2$ dépasse celle du zincique préparé par la méthode habituelle (R—Mg—Br + $ZnBr_2$ pur désséché) contrairement aux cadmiens de types correspondants où la réactivité se retrouve exactement la même dans les deux cas.

Nous avons pensé que cette différence provient de la difficulté d'obtenir $ZnBr_2$ anhydre très pur, pour la préparation du zincique par R—Mg—Br + $ZnBr_2$, dans d'aussi bonnes conditions que CdX_2 pour le cadmien préparé par R—Mg—Br + CdX_2.

En effet, il suffit d'utiliser un bromure de zinc préparé, en milieu éthéré, par l'action du brome sur le zinc, pour retrouver exactement la même réactivité avec les deux types de zinciques résultant soit de R—Zn—R + $MgBr_2$ soit de R—Mg—Br + $ZnBr_2$.

Tous ces résultats mettent en évidence le rôle activant de $MgBr_2$ dans le cas des organozinciques. En particulier, les zinciques des types A et C, où l'halogénure est présent se comportent de la même façon, différente de celle des composés du type B exempts d'halogénure.

Il resterait à examiner de façon analogue les zinciques obtenus par la réaction : R—I + Zn, où l'halogénure serait ZnI_2. Ils sont considérés comme très peu réactifs lorsqu'ils dérivent d'alcoyles saturés ([3]).

Pratiquement nous avons obtenu une conclusion analogue en essayant de reconstituer un mélange réactionnel correspondant à R—Zn—R + ZnI_2. La réactivité du produit obtenu est supérieure à celle des zinciques symétriques purs mais inférieure à celle des zinciques usuels du premier type. S'il semble donc que l'activation par ZnI_2 soit nettement inférieure à celle par $MgBr_2$, un bilan rigoureux est toutefois plus difficile à établir dans ce cas, où des résines importantes sont généralement rencontrées, et qui paraissent imputables à la libération d'iode au cours de la réaction.

En conclusion, la présence d'halogénures, métalliques joue un rôle essentiel dans la réactivité des organozinciques, et une définition précise du milieu réactionnel constituant l'organométallique utilisé est indispensable pour pouvoir donner une description précise de la réactivité de ces composés.

En particulier, les zinciques obtenus par action de ZnX_2 sur les magnésiens de Grignard :



$$2\,R\text{—}Mg\text{—}X + ZnX_2 \rightarrow R\text{—}Zn\text{—}R + 2\,MgX_2$$

se comportent exactement comme les zinciques R—Zn—R additionnés de ZnX_2. Ces deux types de composés sont nettement plus réactifs que les zinciques purs R—Zn—R exempts d'halogénure de magnésium, ce dernier jouant un rôle activant analogue à celui déjà constaté pour les cadmiens.

Enfin il semble que ZnI_2 puisse jouer un rôle activant vis-à-vis de R—Zn—R, moindre que celui de MgX_2, mais cependant susceptible d'être responsable de la réactivité des zinciques obtenus par la réaction RI + Zn.

(*) Séance du 30 janvier 1967.

(1) J. KOLLONITSCH, *Nature*, 188, 1960, p. 140; U.S.A. Pat. n° 3 065 259 (20 nov. 1962); *J. Chem. Soc.*, (A), 1966, p. 453 et 456.

(2) F. HUET, J. MICHEL, C. BERNARDON, É. HENRY-BASCH et P. FRÉON, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1328.

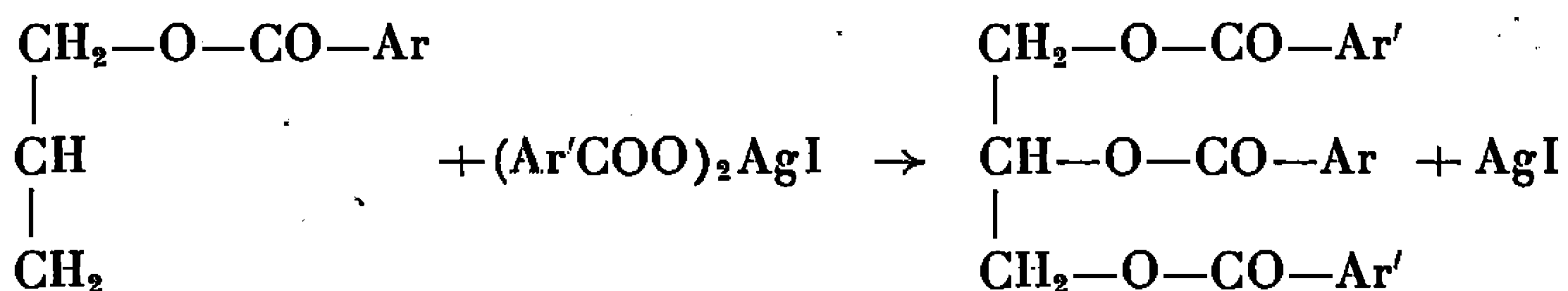
(3) M. GAUDEMAR, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 974.

(*Laboratoire de Synthèse organique, Faculté des Sciences, Orsay, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la transposition du groupement benzoyloxy des esters benzoïques de l'alcool allylique, au cours de l'action des complexes iodoargento benzoïques sur ceux-ci. Influence de l'électronégativité des groupements arylés de l'ester allylique et du sel d'argent du complexe.* Note (*) de Mlle **Madeleine Tisserand**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans une Note précédente (1) nous avons constaté la transposition du groupement benzoyloxy du benzoate d'allyle, au cours de la réaction des complexes iodoargento-benzoïques préparés selon Prévost (2) sur cet ester allylique.

Ceci nous a conduit à chercher si cette réaction de transposition était généralisable, c'est-à-dire si elle avait lieu au cours de la réaction suivante, quels que soient Ar (groupement arylé de l'ester allylique) et Ar′ (groupement arylé du sel d'argent formant le complexe).



Dans une première série d'expériences, nous avons étudié l'influence du groupement Ar, en faisant agir sur le même complexe préparé à partir du benzoate d'argent, des esters benzoïques de l'alcool allylique, différemment substitués. Les points de fusion des triesters ainsi obtenus sont indiqués dans le tableau I. Il est à noter que dans le cas du nitro-4 benzoate d'allyle, nous avons isolé deux triesters cristallins, F 113 et 82°.

Les triesters de référence dissymétriques ont été préparés selon Fischer (3) et présentent les points de fusion indiqués dans le même tableau.

La comparaison des points de fusion montre que ces deux méthodes ne conduisent pas toujours aux mêmes triesters. Seuls, ceux dont les points de fusion sont différents, semblent donc avoir subi la transposition. Pour le vérifier, nous avons préparé par la méthode de Bergmann et Carter (3) les triesters symétriques suivants : le dibenzoyloxy-1.3 (méthyl-4 benzoyloxy)-2 propane et le dibenzoyloxy-1.3 (méthoxy-4 benzoyloxy)-2 propane non encore cités dans la littérature. Nous avons trouvé les points de fusion indiqués dans le tableau I : on n'observe pas de dépression de points de fusion, lorsqu'ils sont mélangés aux triestres correspondants préparés par la méthode de Prévost.

En résumé, nous avons, pour Ar′ = phényle : (Tableau I).

Ces résultats nous permettent donc d'attribuer aux différents triesters obtenus par la méthode de Prévost des structures certaines, tantôt symétriques tantôt dissymétriques,

TABLEAU I.

Ar de l'ester allylique.	Triester. Méth. Prévost F(°C).	Triester dissym. Méth. Fischer F(°C).	Triester sym. Méth. Bergmann F(°C).	Conclusions.
Dinitro-3.5 phényle.......	104	103	–	Dissymétrique
Dinitro-2.4 phényle.......	Huile	116	–	–
Nitro-4 phényle...........	113	113	–	Dissymétrique
	82	–	83 (litt.)	Symétrique
Bromo-4 phnyle...........	108	108	–	Dissymétrique
Méthyl-4 phényle.........	96	74	95	Symétrique
Méthoxy-4 phényle........	92	82	92	»

Dans une deuxième série d'expériences, nous avons étudié l'influence des groupements Ar' en faisant agir sur le nitro-4 benzoate d'allyle, les complexes préparés à partir de sels d'argent d'acides benzoïques différemment substitués (Ar'COOAg). Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau II, ainsi que les points de fusion des triesters dissymétriques de référence préparés par la méthode de Fischer.

Nous n'avons pu accéder aux triesters symétriques de référence par la méthode de Bergmann et Carter. Celle-ci comporte en effet une hydrogénation catalytique au noir de palladium, au cours de laquelle il y a dans le cas des dérivés nitrés, réduction des groupements NO_2 en NH_2.

Pour Ar = nitro-4 phényle nous avons :

TABLEAU II.

Ar' du sel d'argent.	Triester. Méth. Prévost F(°C).	Triester dissym. Méth. Fischer. F(°C).	Conclusions.
Dinitro-3.5 phényle.........	150	170	Symétrique
Dinitro-2.4 phényle.........	180	156	»
Phényle....................	83	–	»
	113	113	Dissymétrique
Bromo-4 phényle............	Huile	143	?
Méthyl-4 phényle...........	»	106	?
Méthoxy-4 phényle..........	»	Huile	?

La comparaision des résultats obtenus par ces deux méthodes semble montrer que le nitro-4 benzoate d'allyle subit la transposition par action des complexes iodoargento dinitro-3.5 et dinitro-2.4 benzoïques, ainsi que par action du complexe iodoargento benzoïque (partiellement pour ce dernier). L'action des autres complexes ne peut être appréciée puisque nous n'avons pas pu obtenir des triesters cristallisés.

De l'ensemble de ces résultats et de ceux publiés dans une Note précédente ([1]), il ressort toutefois :

1° que la transposition du groupement aroyloxy de l'ester allylique n'est pas systématique dans la réaction étudiée ; on obtient tantôt des

triesters symétriques après transposition, tantôt des triesters dissymétriques sans transposition;

2° que celle-ci est influencée par la nature du groupement aroyloxy de l'ester allylique, et qu'elle semble dépendre de l'électronégativité relative des groupements Ar et Ar'.

En effet :

— on obtient des triesters symétriques — donc on observe une transposition — lorsque le groupement Ar' du sel d'argent formant le complexe présente une électronégativité plus grande que le groupement Ar de l'ester allylique;

TABLEAU II.

Ar de l'ester allylique.	Ar' du sel d'argent.	Triester isolé.	Rdt (%).
Nitro-4 phényle	Dinitro-3.5 phényle	Symétrique	35
	Dinitro-2.4 phényle	»	30
Phényle	Dinitro-3.5 phényle	»	85
	Dinitro-2.4 phényle	»	83
	Nitro-4 phényle	»	79
	Bromo-4 phényle	»	69
Méthyl-4 phényle	Phényle	»	35
Méthoxy-4 phényle	Phényle	»	76

— on obtient des triesters dissymétriques — donc on n'observe pas de transposition — lorsque le groupement Ar' du sel d'argent a une électronégativité plus faible que le groupement Ar de l'ester allylique.

TABLEAU III.

Ar de l'ester allylique.	Ar' de sel d'argent.	Triester isolé.	Rdt (%).
Dinitro-3.5 phényle	Phényle	Dissymétrique	31
Nitro-4 phényle	»	»	9
Bromo-4 phényle	»	»	51

Enfin, si les électronégativités de Ar et Ar' sont relativement voisines, on obtient, soit des huiles incristallisables, soit des triesters cristallisés en petites quantités, ce qui laisse supposer la possibilité de formation au cours de la réaction, d'un mélange d'isomères dont la séparation fera l'objet d'une étude ultérieure.

CONCLUSION. — Il paraît cependant possible, de conclure dès maintenant que les groupements les plus électronégatifs, qu'ils proviennent soit de l'ester allylique soit du sel d'argent entrant dans la composition du complexe, ont tendance à se fixer d'une façon préférentielle en position α.

(*) Séance du 30 janvier 1967.

(1) M. TISSERAND, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1550.
(2) C. PRÉVOST, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 700.
(3) E. FISCHER, *Chem. Ber.*, 53, 1920, p. 1592.
(4) M. BERGMANN et N. M. CARTER, *Phys. Chem.*, 191, 1930, p. 211.

(*Faculté des Sciences, Institut de Chimie,*
32, *rue Mégevand, Besançon, Doubs.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'oxydation de phénols chloronitrés et chlorés et méthylés.* Note de MM. **Mir Hedayatullah**, **Daniel Bouzard** et **Léon Denivelle**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de l'oxydation de phénols chloronitrés et chlorés et méthylés en positions 2.4.6 confirme que la présence d'un groupe nitro à la place d'un atome d'halogène correspond à une augmentation de la résistance à l'oxydation par rapport au phénol trihalogéné alors que le remplacement d'un atome d'halogène par un groupe méthyle entraîne une augmentation de la sensibilité vis-à-vis des agents oxydants.

Les phénols chlorés et méthylés sont facilement oxydés en quinones et en polyéthers aromatiques.

Poursuivant les recherches sur l'oxydation ménagée de phénols substitués qui nous ont amenés précédemment à examiner le trichloro-2.4.6 et le pentachlorophénol [(1), (2)], le tribromo-2.4.6 et le pentabromophénol (3), nous avons étudié l'action de divers agents oxydants sur des phénols substitués en positions 2.4.6 par des atomes de chlore et par des groupes $—NO_2$ ou $—CH_3$.

La comparaison des résultats des essais d'oxydation de ces phénols, respectivement chloronitrés et chlorés et méthylés et du phénol trichloré correspondant, montre que la présence des groupes nitro se manifeste par une augmentation de la résistance vis-à-vis des agents oxydants, augmentation plus marquée pour les composés orthonitrés que pour les composés paranitrés, alors que la présence du groupe méthyle entraîne une diminution de cette résistance.

C'est ainsi que le dichloro-2.4 nitro-6 phénol n'est pas altéré par l'action de divers oxydants, bioxyde de plomb, acide chromique, oxygène moléculaire en milieu alcalin, acide trifluoroperacétique, hypochlorite de butyle tertiaire, dans des conditions où la plupart d'entre eux transforment le trichloro-2.4.6 phénol en un mélange de produits quinoniques et de polyéther chloré.

Le dichloro-2.6 nitro-4 phénol résiste à l'action des mêmes oxydants à l'exception de l'acide chromique qui, en milieu acétique vers 60°, détruit le cycle benzénique.

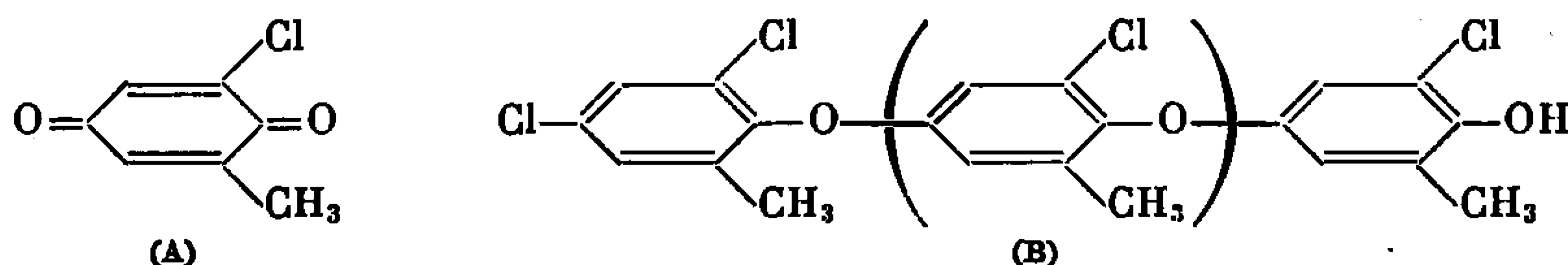
Nous avons noté, par ailleurs, que l'iode est sans action sur les dérivés sodés de ces phénols chloro-nitrés alors qu'il conduit, dans le cas du trichloro-2.4.6 phénol, à des polyéthers chlorés possédant un groupement terminal phénolique.

Pour les phénols méthylés et chlorés, nos essais ont porté sur les dichloro-2.4 méthyl-6 phénol, dichloro-2.6 méthyl-4 phénol et chloro-4 diméthyl-2.6 phénol.

Le dichloro-2.6 méthyl-4 phénol résiste à l'action de l'acide trifluoro peracétique, de l'oxygène moléculaire et du chlorite de sodium en milieu

alcalin ; l'iode n'agit pas sur son dérivé sodé. Le bromite de sodium en milieu alcalin, par contre, conduit à un polyéther aromatique dont la structure semble analogue à celle du composé obtenu par A. D. Jordan ([4]) par action de l'oxyde d'argent et pour lequel cet auteur a proposé une formule de haut polymère ramifié.

Le dichloro-2.4 méthyl-6 phénol, soumis à l'action de l'oxyde de plomb et de l'oxyde d'argent donne un mélange de chloro-2 méthyl-6 parabenzoquinone (A) et d'un polyéther aromatique résultant de l'enchaînement de plusieurs groupes [$C_6H_2ClCH_3O$—] (B) avec comme chaînons terminaux, respectivement les restes dichloro-2.4 méthyl-6 phénoxy et hydroxy-4 chloro-3 méthyl-5 phényle :

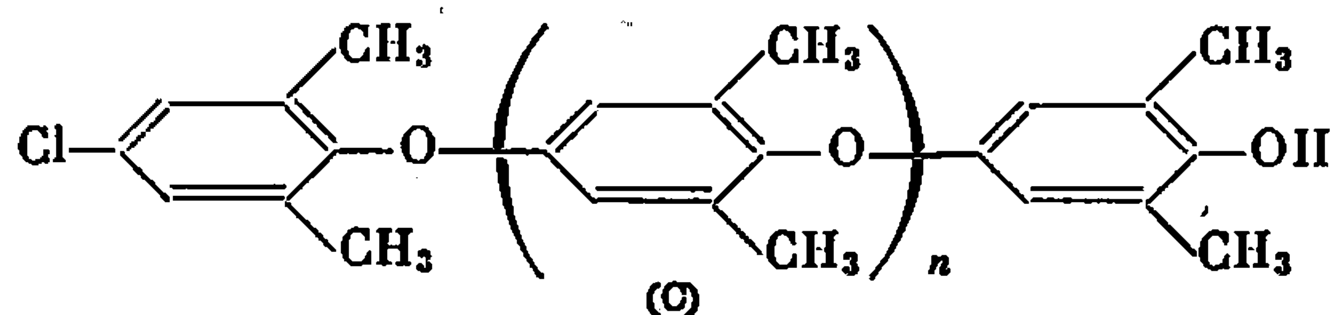


Le spectre d'absorption dans l'infrarouge de ce composé présente les bandes caractéristiques du pont éther —C—O—C— à 8,35 μ et celle du groupe hydroxyle terminal à 2,85 μ. Il s'agit du polyoxyde de chloro-2 méthyl-6 phénylène qui, après purification, fond à 182°. Sa masse moléculaire moyenne (1550) déterminée par cryoscopie dans le benzène est en bon accord avec les résultats de l'analyse élémentaire.

L'action du bromite de sodium en milieu aqueux alcalin sur le même phénol conduit, à l'exclusion de tout produit quinonique, au même polyéther, mais la masse moléculaire moyenne du produit obtenu est de l'ordre de 3 000.

L'acide chromique transforme le dichloro-2.4 méthyl-6 phénol en chloro-2 méthyl-6 parabenzoquinone alors que l'acide trifluoroperacétique, l'oxygène moléculaire et le chlorite de sodium en milieu alcalin, le laissent inaltéré.

Quant au chloro-4 diméthyl-2.6 phénol, il est transformé par action du bioxyde de plomb et de l'oxyde d'argent en un mélange de diméthyl-2.6 parabenzoquinone et d'un polyester aromatique résultant de l'enchaînement de plusieurs groupes [$C_6H_2(CH_3)_2O$] (C) ; il s'agit du polyoxyde de diméthyl-2.6 phénylène avec comme chaînons terminaux les groupes chloro-4 diméthyl-2.6 phénoxy et hydroxy-4 diméthyl-3.5 phényle.



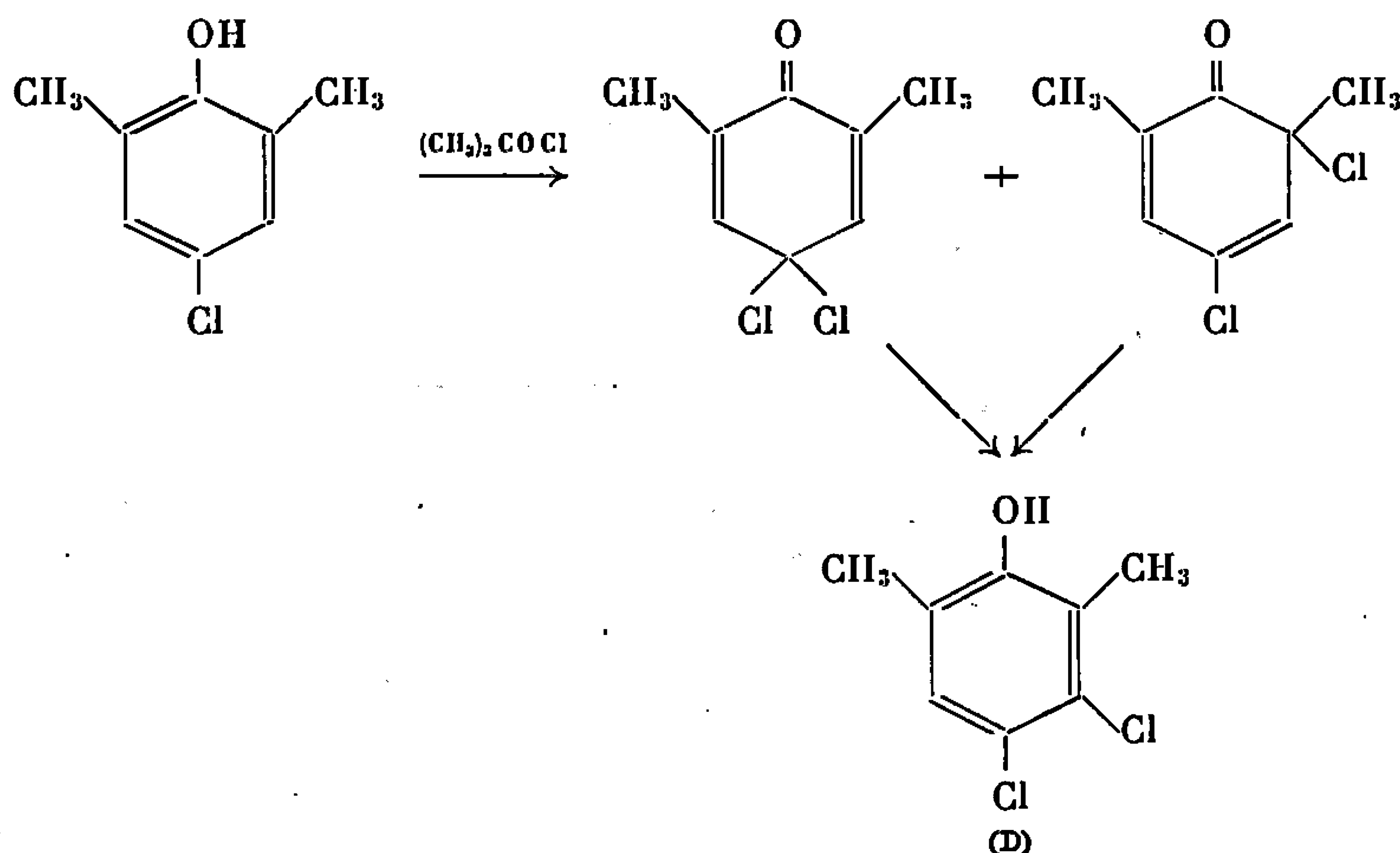
Ce produit qui fond à 225° a une masse moléculaire moyenne de 2 300.

L'action du chlorite et du bromite de sodium sur le même phénol et de l'iode sur son dérivé sodé, conduisent à des polyéthers homologues,

alors que l'acide chromique oxyde ce phénol en diméthyl-2.6 para-benzoquinone.

Nous signalerons enfin qu'au contact d'hypochlorite de butyle tertiaire, en milieu de tétrachlorure de carbone, à température ordinaire, le chloro-4 diméthyl-2.6 phénol conduit à la formation d'un mélange de deux cyclohexadiènones isomères ortho et para que nous n'avons pu séparer; le spectre dans l'infrarouge de ce mélange présente une bande C=O à 5,95 μ et son spectre dans l'ultraviolet comporte deux λ_{max} à 239 et 330 mμ.

Par irradiation ultraviolette, ce mélange conduit à un seul composé qui, d'après les résultats de l'analyse élémentaire et la nature des spectres infrarouge et R. M. N. semble être le dichloro-3.4 diméthyl-2.6 phénol (D).



(1) M. Hedayatullah et L. Denivelle, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2369.
(2) L. Denivelle, R. Fort et Pham Van Haï, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2766.
(3) L. Denivelle, J. P. Challaye et M. Hedayatullah, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5531.
(4) A. D. Jordan, *Temple Univer. Philadelphia*, Univers. Microfilms (*Ann. Aboro. Michi.*), n° 62.2661.

(*Laboratoire de Chimie tinctoriale,
Conservatoire National des Arts et Métiers,*
292, *rue Saint-Martin, Paris,* 3e.)

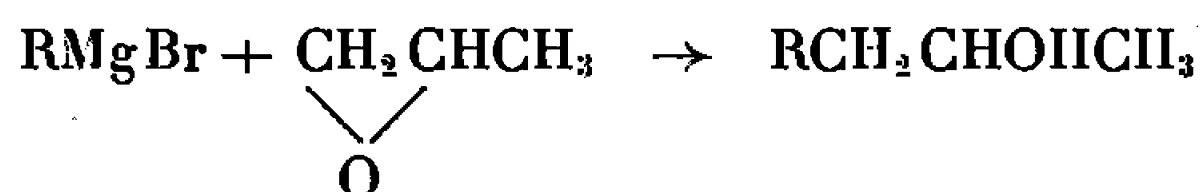
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la condensation du bromure de phényléthynylmagnésium avec l'oxyde de propylène.* Note (*) de M. **Roland Epsztein**, Mme **Nicole Le Goff**, et Mlle **Thérèse Cuvigny** présentée par M. Henri Normant.

L'action du bromure de phényléthynylmagnésium sur l'oxyde de propylène donne comme produit principal le méthyl-3 phényl-1 butyne-1 ol-3. Il se fait également le phényl-1 pentyne-1 ol-3, en quantités variables suivant la nature du solvant. Quant au composé normalement attendu, le phényl-1 pentyne-1 ol-4, il n'est présent qu'en petites quantités dans le mélange réactionnel.

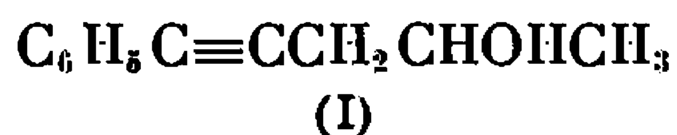
Dans une publication antérieure, l'un de nous avait montré que l'action des haloalcynes sur le magnésium dans le T. H. F. fournissait, avec d'excellents rendements, les magnésiens acétyléniques. Ces derniers ont pu être utilisés avec succès pour différentes condensations [1].

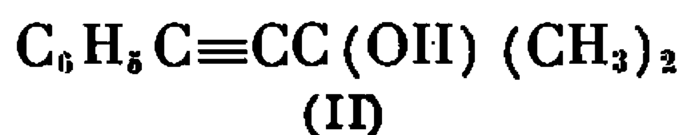
Parmi les exemples décrits, figurait l'action du bromure de phényléthynylmagnésium, préparé à partir du phénylbromoacétylène, sur l'oxyde de propylène qui a conduit, avec un très bon rendement, à un composé (A) de formule brute $C_{11}H_{12}O$ fondant à 55°.

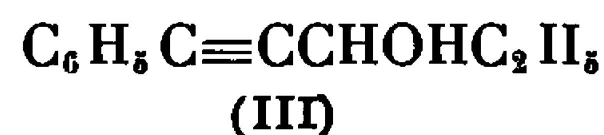
Comme on sait que l'action des organomagnésiens sur l'oxyde de popylène donne très généralement, à quelques rares exceptions près, un méthylcarbinol suivant la réaction :



il avait été admis que le composé (A) était le phényl-1 pentyne-1 ol-4 (I)







Or, ayant par la suite cherché à préparer ce même alcool à partir du phénylacétylure de sodium dans l'ammoniac liquide, nous avons isolé un produit (B) qui s'est révélé différent du premier. Il fond à 37° et donne, par mélange avec celui-ci, un net abaissement de point de fusion.

Le composé (B) a pu être identifié comme étant le phényl-1 pentyne-1 ol-4 (I). Son spectre R. M. N. est en accord avec cette structure. Par ailleurs, son hydrogénation catalytique en alcool saturé suivie d'une oxydation sulfochromique a conduit à une cétone qui s'est révélée identique à la phényl-1 pentanone-4 [2] : $C_6H_5(CH_2)_3COCH_3$, $É_{0,2}$ 60-61°, n_{20}^{D} 1,5065. Semicarbazone, F 128°, litt. [2] 127-128°. Dinitrophénylhydrazone, F 80°. Test à l'iodoforme positif.

Quant au composé (A), il s'est révélé être le méthyl-3 phényl-1 butyne-1 ol-3 (II) qui s'obtient, de façon classique, par condensation d'un dérivé organométallique du phénylacétylène avec l'acétone [3].

On connaît de nombreux exemples d'isomérisation des époxydes au cours de leur réaction avec des organomagnésiens. Mais, dans le cas des deux premiers termes, les oxydes d'éthylène et de propylène, une telle transposition semble être exceptionnelle. C'est pourquoi il nous a semblé intéressant de reprendre cette étude afin de déterminer au moyen de la chromatographie gazeuse, la nature et les proportions des constituants du produit de la réaction du bromure de phényléthynylmagnésium sur l'oxyde de propylène. Nous voulions voir également si, en modifiant les conditions expérimentales, ces proportions étaient susceptibles de varier.

Nous avons alors réalisé trois essais, sur 1/10 de mol chacun :

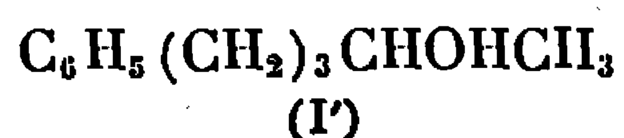
1° dans le tétrahydrofuranne;

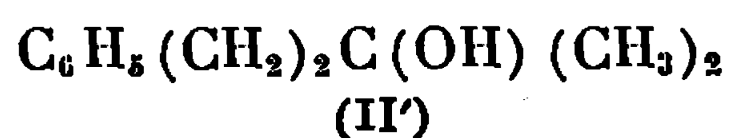
2° dans le benzène;

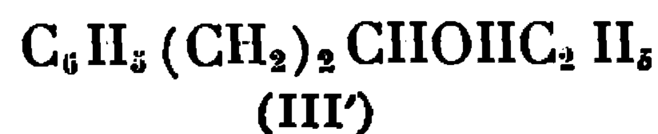
3° dans le tétrahydrofuranne en présence d'hexamétapol.

Le premier essai a fourni, après distillation des produits volatils, une fraction $É_{0,1}$ 69-77° pesant 9,8 g (61 %). Cette fraction, soumise à la chromatographie gazeuse, a donné un chromatogramme constitué par un large massif suivi d'un deuxième pic assez fin. Le massif a pu être identifié comme correspondant au composé (II) qui semble donc se décomposer sur la colonne. Quant au deuxième pic, il a pu être attribué au composé (I) : en effet, un mélange de celui-ci avec l'échantillon à l'étude a eu pour seul résultat un accroissement du pic.

L'allure du chromatogramme rendait cependant difficile toute détermination quantitative. C'est pourquoi nous avons essayé la chromatographie sur le produit d'hydrogénation du mélange. Comme on pouvait l'espérer, à la place du massif est apparu un pic bien dessiné. Par contre, le second pic s'est trouvé dédoublé en deux pics se chevauchant partiellement. L'addition de méthyl-2 phényl-4 butanol-2 [4] (II') a permis de confirmer que le premier de ces trois pics étant bien dû au dérivé saturé de (II). De la même façon, le troisième pic a été attribué au dérivé saturé (I') [5] de (I). Quant au deuxième pic, il s'est révélé qu'il correspond au phényl-5 pentanol-3 (III') [6]. Il apparaissait donc que l'oxyde de propylène s'était isomérisé, non seulement en acétone, mais également en aldéhyde propionique :







Les autres essais ont été conduits de façon analogue. Les chromatogrammes obtenus présentent la même allure que dans le premier exemple. Le calcul des aires des trois pics a permis de déterminer dans chaque cas les proportions des trois alcools présents.

Les résultats ainsi obtenus sont représentés dans le tableau ci-dessous :

Solvant.	Alcools obtenus (%). (a).	(b).	(c).
T.H.F.	9	88	3
Benzène	2,5	90	7,5
T.H.F. + 1 équiv. H.M.P.T.	6	52	42
T.H.F. + 2 équiv. H.M.P.T.	21	44	35

(a) (I) $C_6H_5C{\equiv}CCH_2CHOHCH_3$.
(b) (II) $C_6H_5C{\equiv}CC(OH)(CH_3)_2$.
(c) (III) $C_6H_5C{\equiv}CCHOHC_2H_5$.

Comme on le voit, le produit principal est toujours le composé (II). Il est largement majoritaire lorsque la condensation a été effectuée dans le benzène ou dans le T. H. F. pur. Si l'on ajoute au T. H. F. 1 mol de H.M.P.T. par molécule de magnésien, le pourcentage en alcool (II) diminue nettement mais au profit de l'alcool (III), le composé (I) n'étant présent qu'en toutes petites quantités. Par contre, si l'on ajoute une deuxième molécule de H. M. P. T., ce composé se forme en quantité nettement plus importante, tout en restant le moins abondant des trois alcools présents.

On voit donc que si le dérivé sodé du phénylacétylène réagit normalement avec l'oxyde de propylène pour conduire au phényl-1 pentyne-1 ol-4 (I), il n'en est pas de même dans le cas du magnésien de cet hydrocarbure. Le produit normal ne se forme qu'en petites quantités, à côté des alcools résultant de l'action du magnésien sur les deux produits de transposition de l'oxyde de propylène, l'acétone et l'aldéhyde propionique. Un accroissement de la basicité du milieu réactionnel se traduit moins par une régression de la transposition de l'époxyde que par un changement d'orientation de celle-ci.

Ces recherches sont poursuivies.

(*) Séance du 30 janvier 1967.

(1) H. Normant et T. Cuvigny, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1957, p. 1447.
(2) J. Lévy et M. Sfiras, *Comptes rendus*, 184, 1927, p. 1335.
(3) A. Willemart, *Ann. Chim.*, (10), 12, 1929, p. 345.
(4) A. Klages, *Chem. Ber.*, 37, 1904, p. 2301.
(5) T. Cuvigny et H. Normant, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 316.
(6) L. F. Hewitt et J. Kenyon, *J. Chem. Soc.*, 127, 1925, p. 1094.

(*Laboratoires C.N.R.S. et I.R.C.H.A.,*
Vert-le-Petit, Essonne
et *Laboratoire de Synthèse organique, Sorbonne,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Réactivité du méthyl-1 naphtalène vis-à-vis des radicaux libres phényles.* Note (*) de Mme **Jane-Marie Bonnier**, MM. **Maurice Gelus** et **Jean Rinaudo**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Étude de l'action des radicaux phényles sur le méthyl-1 naphtalène. Détermination par chromatographie en phase vapeur, du pourcentage d'isomères formés et comparaison des résultats expérimentaux aux indices de valence libre calculés.

Poursuivant notre étude sur la réactivité radicalaire des hydrocarbures polybenzéniques substitués (1), nous nous sommes proposés d'étudier la phénylation du méthyl-1 naphtalène. Des résultats expérimentaux obtenus, nous avons déduit l'ordre de réactivité des différents sommets que nous avons comparé à celui des indices de valence libre; en effet, nous savons qu'en absence de charges le sens de variation de l'indice de valence libre est l'inverse de celui de l'énergie de polarisation radicalaire (2), c'est-à-dire que plus l'indice de valence libre est grand, plus la réactivité est grande.

Résultats expérimentaux. — L'agent de phénylation utilisé est le peroxyde de benzoyle en solution à la concentration de 2.10^{-1} mole.l^{-1}. Le solvant choisi est le benzène. Une solution de 0,1 mole de peroxyde de benzoyle et 0,9 mole de méthyl-1 naphtalène dans 400 ml de benzène anhydre et déthiophéné est agitée pendant 48 h à 75°C. Après refroidissement, l'acide benzoïque (0,08 mole) est extrait par une solution saturée de carbonate acide de sodium; le solvant est distillé et le résidu de la distillation est traité, au reflux pendant 18 h, par 100 ml de soude 2 N. Les esters formés au cours de la réaction de phénylation sont éliminés sous forme de benzoate et de phénate de sodium. La phase organique, obtenue après saponification, est séchée et reprise par l'éther de pétrole (40-60°C); après filtration, la solution est concentrée et la majeure partie du méthyl-1 naphtalène est distillée sous vide; le résidu de la distillation est chromatographié sur colonne d'alumine (éluant : éther de pétrole 40-60°C) et distillé sous vide (0,1 mm de mercure); les fractions dont les points d'ébullition sont compris entre 130 et 220°C sont réunies et rectifiées une seconde fois. La fraction ($É_{0,1}$ 130-200°C) est retenue; elle contient les dérivés phénylés du méthyl-1 naphtalène (2,2 g, Rdt 5 %). Le mélange ainsi obtenu est analysé par chromatographie en phase vapeur (colonne : asphalte; isotherme : 282°C). Le chromatogramme présente six pics. Chaque isomère est identifié en procédant à des injections de mélange de

phénylation additionné d'un isomère de synthèse spécifique à l'exception du méthyl-1 phényl-8 naphtalène qui a été isolé par chromatographie préparative et caractérisé par son spectre infrarouge.

Quelle que soit la colonne utilisée, le méthyl-1 phényl-4 naphtalène et le méthyl-1 phényl-5 naphtalène ne sont pas différenciés; le mélange de ces deux isomères est isolé par chromatographie préparative et sa composition déterminée par dosage infrarouge.

De même, le benzyl-1 naphtalène et le méthyl-1 phényl-2 naphtalène ont des temps de rétention identiques. Le spectre infrarouge d'une fraction correspondant au pic n° 3 (*voir* tableau I) montre qu'il ne s'est pas formé de benzyl-1 naphtalène. Nous avions obtenu un résultat comparable lors de la phénylation du méthyl-2 naphtalène [1] et des méthyl-pyridines [3].

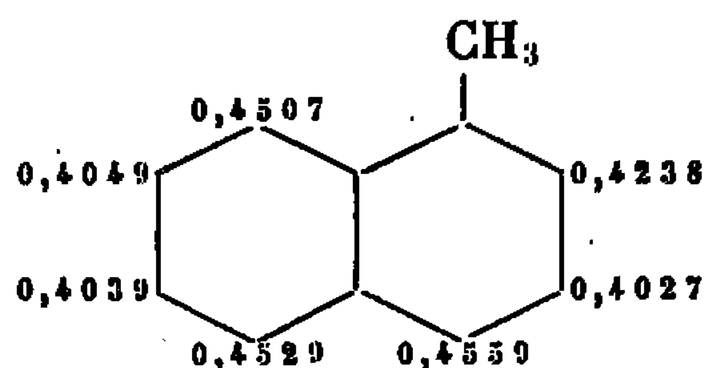
Les résultats sont réunis dans le tableau I.

TABLEAU I.

Phénylation homolytique du méthyl-1 naphtalène.

Composés.	N° du pic.	% isomère.
Méthyl-1 phényl-2 naphtalène	3	15,5
» phényl-3 naphtalène	5	6
» phényl-4 naphtalène	2	23,5
» phényl-5 naphtalène	2	21,5
» phényl-6 naphtalène	6	5,5
» phényl-7 naphtalène	4	7
» phényl-8 naphtalène	1	20,5

INTERPRÉTATION THÉORIQUE. — Nous avons calculé par la méthode de Hückel avec recouvrement les indices de valence libre des différents atomes du méthyl-1 naphtalène. Les paramètres choisis sont ceux que nous avons déjà utilisés [4]. Le diagramme est le suivant :



L'examen, d'une part de la répartition des indices de valence libre et, d'autre part, de la réactivité radicalaire observée, permet de classer les différents sommets par ordre de réactivité décroissante :

Ordre de réactivité :

— théorique : $4 > 5 > 8 > 2 > 7 > 6 > 3$;

— expérimentale : $4 > 5 > 8 > 2 > 7 > 3 > 6$.

L'accord entre nos résultats expérimentaux et théoriques est satisfaisant.

Différents auteurs [5] ont montré que le phénylation du naphtalène fournit 80 % de dérivé phénylé en position α, c'est-à-dire que chaque

sommet α représente 20 % de la réactivité totale et chaque sommet β 5 %. Cette réactivité rapportée à sept sommets, comme dans le cas du méthyl-1 naphtalène, serait de 25 % pour chaque sommet α et de 6,25 % pour chaque sommet β. L'examen de nos résultats met en évidence que la réaction de phénylation du méthyl-1 naphtalène fournit 15,5 % du méthyl-1 phényl-2 naphtalène. L'introduction du substituant méthyle crée donc une exaltation considérable de la réactivité du sommet 2. Afin de préciser l'influence du substituant méthyle sur les différents sommets du naphtalène, nous procédons à l'heure actuelle à l'étude de la phénylation compétitive du naphtalène et du méthyl-1 naphtalène.

Les synthèses des différences isomères seront décrites ultérieurement. A notre connaissance, les composés suivants n'ont jamais été préparés :

Méthyl-1 phényl-6 naphtalène : $C_{17}H_{14}$; F 101°C;

Spectre infrarouge : à 880, 822, 785 et 690 cm^{-1}, bandes caractéristiques respectivement de 1, 2, 3 et 5 atomes d'hydrogène adjacents sur un noyau aromatique ([6]).

Méthyl-1 phényl-7 naphtalène : $C_{17}H_{14}$; $É_1$ 182°C;

Spectre infrarouge : à 878, 828, 780 et 692 cm^{-1} ([6]).

Méthyl-1 phényl-8 naphtalène : $C_{17}H_{14}$; liquide (isolé par chromatographie en phase vapeur);

Spectre infrarouge : à 818 et 700 cm^{-1}, bandes caractéristiques de 3 atomes d'hydrogène adjacents sur un noyau naphtalénique disubstitué 1-8 ([6]) et de 5 atomes d'hydrogène adjacents sur un cycle aromatique.

(*) Séance du 30 janvier 1967.

(1) J. M. Bonnier, M. Gelus et J. Rinaudo, *Tetrahedron Letters* (à paraître).
(2) F. H. Burkitt, C. A. Coulson et H. C. Longuet Higgins, *Trans. Farad. Soc.*, 47, 1951, p. 553.
(3) J. M. Bonnier, J. Court et M. Gelus, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 262.
(4) J. M. Bonnier, M. Gelus et P. Nounou, *J. Chim. Phys.*, 63, 1965, p. 1191.
(5) A. Streitweiser, *Molecular orbital theory*, Wiley, New-York, 1961, p. 405.
(6) R. L. Werner, W. Kennard et D. Rayson, *Aust. J. Chem.*, 8, 1955, p. 346.

(*Laboratoire de Chimie générale,*
Faculté des Sciences de Grenoble,
B. P. n° 22, *Saint-Martin-d'Hères, Isère.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude du noir de carbone comme constituant du mélange dépolarisant des piles sèches du type Leclanché.* Note (*) de M. **Serge Flandrois**, transmise par M. Adolphe Pacault.

On recherche les propriétés optimales d'un carbone utilisé dans un mélange dépolarisant de piles sèches du type Leclanché.

Dès les premières fabrications de piles sèches utilisant le couple Zn-MnO_2, 10 à 20 % de graphite furent incorporés au bioxyde de manganèse afin de rendre le mélange conducteur. Le remplacement du graphite par du noir d'acétylène a constitué une importante amélioration de la qualité de ces piles. Pendant la seconde guerre mondiale, la production de ce noir étant insuffisante, on a essayé sans succès, de lui substituer d'autres noirs de carbone ([1]). A la suite de ces essais, Mrgudich et Clock ([2]), s'appuyant sur des mesures aux rayons X et au microscope électronique, ont proposé les trois conditions suivantes auxquelles doit satisfaire simultanément un noir de carbone :

1° les particules les plus fines doivent être suffisamment conductrices;

2° les forces superficielles qui déterminent la dispersibilité du noir doivent être comprises entre les valeurs extrêmes capables d'entraîner soit l'agglomération des particules, soit leur isolement total;

3° la dimension moyenne des particules doit être de l'ordre de 380 Å.

En effet, la « structure en chaîne » d'un noir de carbone permettra à une quantité relativement petite de noir de relier un nombre maximal de particules de bioxyde de manganèse, en formant à travers la masse dépolarisante un réseau de chaînes conductrices. De plus, si ce réseau est fait de chaînes minces, c'est-à-dire à petites particules, une quantité encore plus faible de noir sera nécessaire pour communiquer au mélange la conductivité désirée.

Cependant, cette représentation de la fonction d'un noir dans une pile est incomplète, puisqu'elle ignore d'importants facteurs tels que la facilité d'adsorption et de rétention d'électrolyte, la densité du noir, la compressibilité et l'élasticité du mélange, etc. Par ailleurs, Mrgudich et Clock signalent qu'ils n'ont trouvé aucune corrélation directe entre la conductivité d'un noir et son efficacité dans les piles.

Aucune autre étude systématique n'ayant été entreprise à notre connaissance, nous avons jugé utile de confronter les propriétés physiques d'une grande variété de carbones avec l'efficacité de ces carbones dans les piles sèches.

Les propriétés que nous avons mesurées peuvent être classées en trois groupes :

a. les propriétés de surface : surfaces spécifiques (mesurées par adsorption d'azote par la méthode de B. E. T.) et capacité d'adsorption des liquides;

b. les propriétés électroniques : susceptibilité magnétique, effet Hall et résistivité (résistivité de la poudre sous une pression de 600 kg.cm^{-2});

c. les propriétés structurales : densités, La (« diamètre moyen » des cristallites de la particule de carbone), $\bar{d}_{002}$ (distance moyenne entre les plans graphitiques).

Ces propriétés ont été obtenues grâce à des techniques déjà décrites ([3]). La capacité d'adsorption des liquides, L, a été déterminée à l'aide d'une

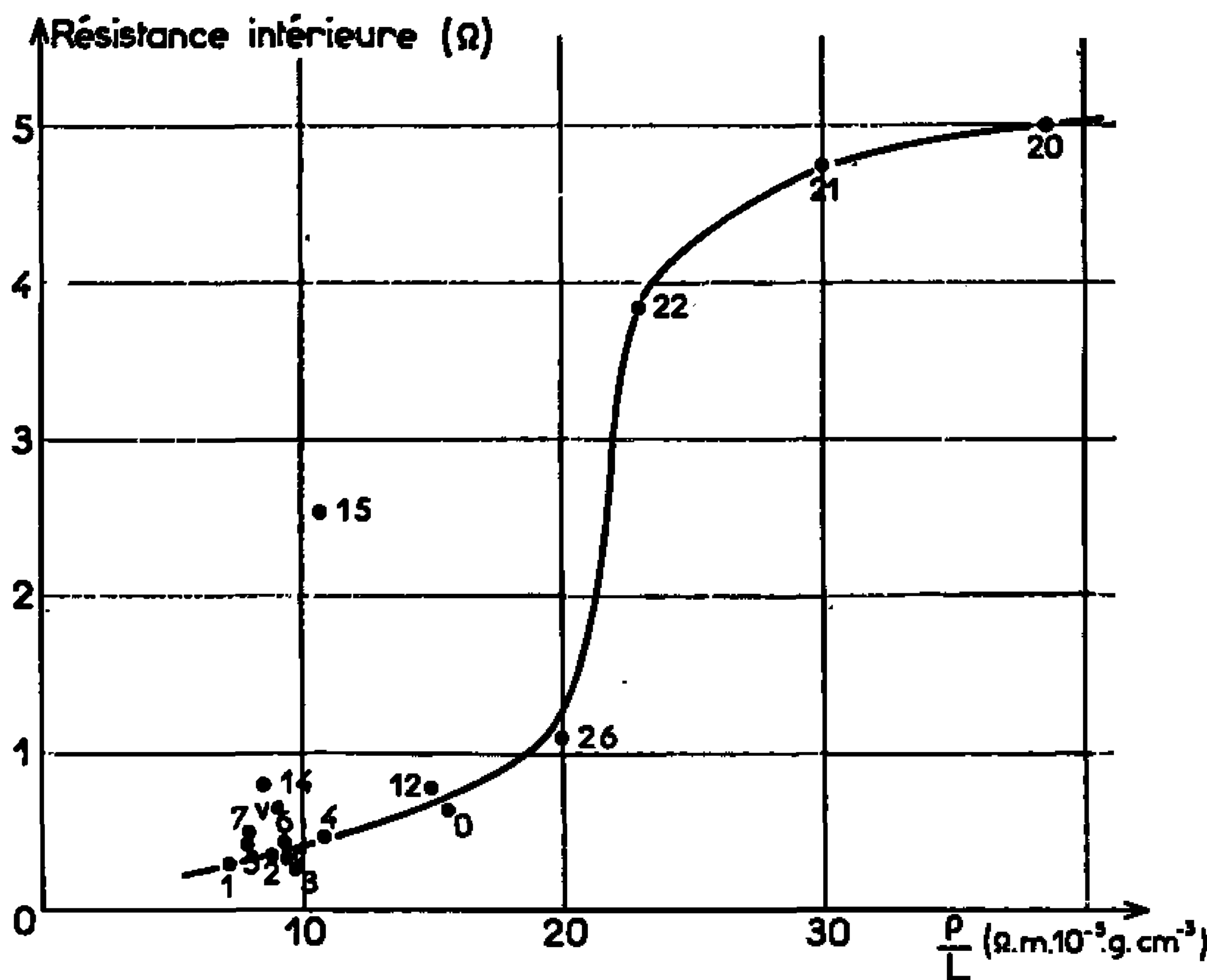


Fig. 1.

méthode que nous avons mise au point ([4]), consistant essentiellement à faire traverser une masse donnée de carbone par le liquide mouillant et à déterminer par pesée la quantité de liquide retenue.

Nous indiquons dans le tableau suivant les divers carbones choisis pour notre étude, avec les numéros que nous leur avons assignés pour distinguer leur point représentatif sur les courbes.

Type de carbone.	N°.	Type de carbone.	N°.
Graphite de Madagascar	0	Pyrocarbone déposé à 2100°C :	
Noir d'acétylène de Shawinigan	1	— broyé 2 h	12
Noirs d'acétylène de Lannemezan :		— » 1 h	13
— lot n° 367	2	— » 30 mn	14
— » n° X	3	— » 3 mn	15
— » n° 372	4	Cokes de brai ([5])	
— 367 retraité à 1500°C-3H	5	— brut	20
— 367 retraité à 2500°C-3H	6	— retraité à 1700°C-3H	21
— lot n° Y	7	— » 2000°C-3H	22
Noir de carbone Sphéron 6	10	Charbon actif « Acticarbone 2 S » :	
		— brut	25
		— retraité à 2400°C-3H	26

Avec chaque type de carbone, six éléments [6] de piles au minimum ont été réalisés, afin d'exclure les inégalités de fabrication. Après trois semaines de conservation, nous en avons mesuré les f. é. m., les résistances internes et les capacités (par intégration des courbes de décharge jusqu'à une tension de 0,9 V). Les décharges, continues, étaient faites sous deux régimes différents : rapide (résistance de décharge de 5 Ω) et lent (résistance de 50 Ω).

Hormis la f. é. m. qui est sensiblement la même (voisine de 1,7 V) puisque liée essentiellement au même couple Zn-MnO_2, les caractéristiques des piles dépendent fortement du carbone utilisé. De l'éventail des

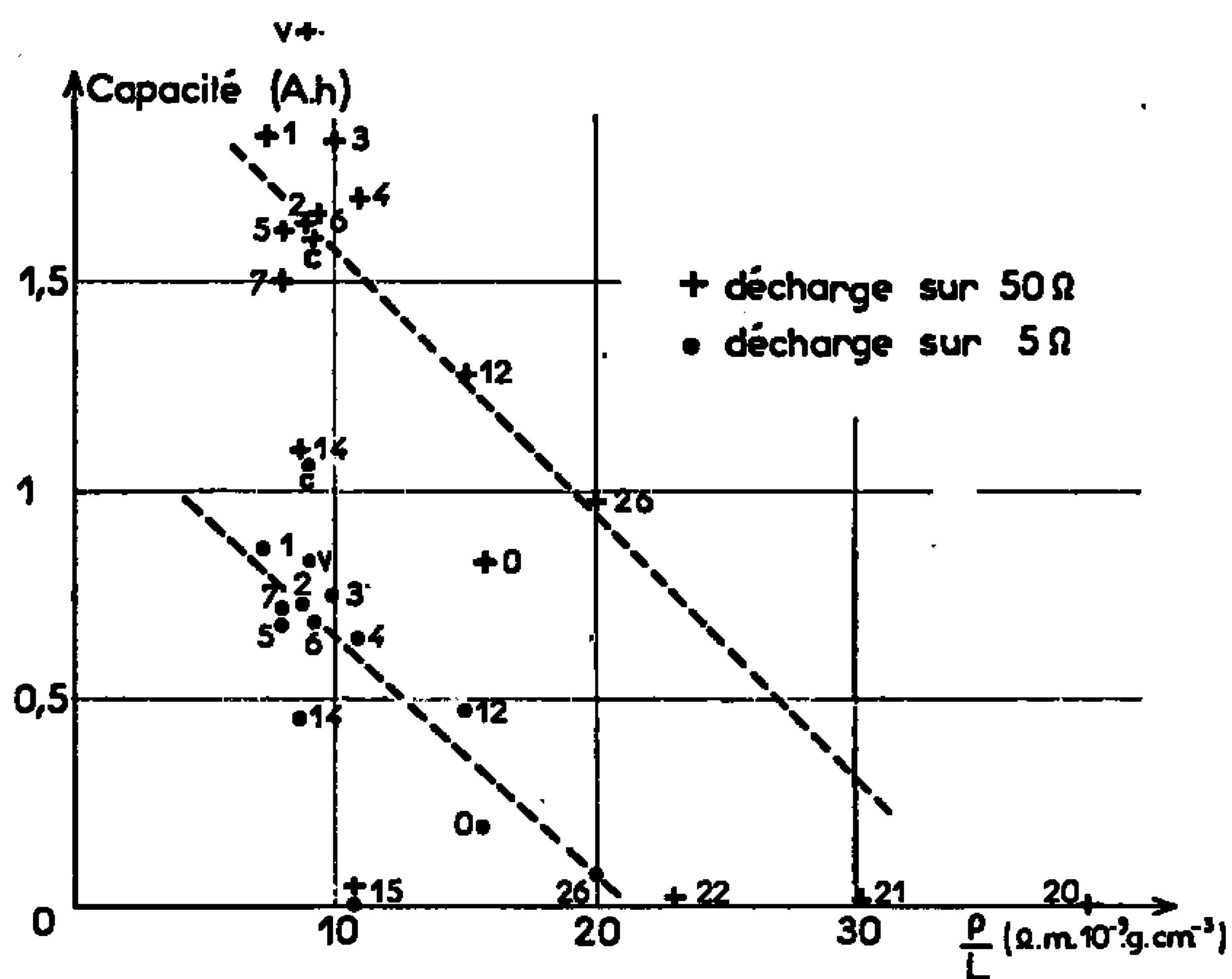


Fig. 2.

propriétés examinées, deux seulement et ensemble paraissent jouer un rôle particulièrement important : la résistivité ρ et l'adsorption de liquide L. Si l'on porte en effet la résistance interne (*fig.* 1) et la capacité (*fig.* 2) des piles en fonction du rapport ρ/L, on voit que, dans les deux cas, une pile aux performances convenables ne peut être obtenue si ce rapport est supérieur à 20 $\Omega.\text{m}.10^{-5}\,\text{g}.\text{cm}^{-3}$.

Cette corrélation ne saurait surprendre. En effet, pour que se produise la réaction [7] :



$$MnO_2 + H^+ + e \rightarrow MnOOH,$$

il faut que les particules de bioxyde de manganèse soient atteintes à la fois par des électrons et par des ions H^+, donc que le carbone employé soit conducteur (électrons) et retienne le plus d'électrolyte possible (protons).

Remarquons enfin que parmi les carbones que nous avons examinés, les noirs d'acétylène fournissent les piles qui possèdent les meilleures performances. Pour éprouver la validité du rapport ρ/L, nous avons cherché

quel autre noir de carbone pourrait donner des piles aux performances convenables, à l'aide des caractéristiques données par les fabricants (et en particulier la « prise d'huile », dont les résultats sont comparables à ceux que nous obtenons par notre méthode de mesure de l'adsorption de liquide). Par ailleurs, Mrozowski et coll. ([8]) ont effectué un travail considérable sur la résistivité des noirs de carbone. Ils ont montré en particulier que pour la plupart des noirs la résistivité passe par un minimum lorsqu'on retraite ces noirs à des températures de plus en plus élevées, le minimum de ρ se situant vers 1400°C.

Notre choix s'est ainsi porté sur deux noirs Cabot : le noir Carbolac 1 et le noir Vulcan XC 72. Après un traitement thermique à 1400°C (10 mn pour le noir Carbolac) et à 1450°C (10 mn pour le noir Vulcan), la valeur du rapport ρ/L est dans les deux cas, voisine de $9\,\Omega.\text{m}.10^{-5}\text{g}.\text{cm}^{-3}$. Les caractéristiques des éléments fabriqués avec ces noirs devraient donc être comparables à celles des piles contenant du noir d'acétylène. C'est bien ce que nous avons observé (points C et V sur les courbes, *fig.* 1 et 2). Nous avons même obtenu un gain de capacité d'environ 20 % par rapport aux meilleures piles contenant du noir d'acétylène, en décharge rapide dans le cas du noir Carbolac et en décharge lente dans le cas du noir Vulcan.

Le rapport ρ/L, que nous avons été amené à considérer comme le facteur primordial de l'efficacité d'un carbone dans les piles sèches, trouve donc ainsi une justification supplémentaire.

Cette Note constitue l'essentiel de résultats qui seront intégralement publiés dans ma thèse (n° 1258).

(*) Séance du 30 janvier 1967.

(1) V. F. Payne, *Trans. Electrochem. Soc.*, 86, 1944, p. 345.
(2) J. N. Mrgudich et R. C. Clock, *Trans. Electrochem. Soc.*, 86, 1944, p. 351.
(3) *Les Carbones*, Masson, Paris, 1965.
(4) S. Flandrois, *Thèse d'État*, Bordeaux, 1967, n° 1258 (à paraître).
(5) Échantillon sélectionné par le Groupe français d'Études des Carbones (3).
(6) Éléments R 12 type Leclanché.
(7) J. P. Gabano, B. Morignat et J. F. Laurent, *Electrochimica Acta*, 9, 1964, p. 1093.
(8) S. Mrozowski, A. Chaberski, E. E. Loebner et H. T. Pinnick, *Proc. of the Third Conf. on Carbon*, 1957, p. 211.

(*Institut de Magnétochimie, « Brivazac », Pessac, Gironde.*)

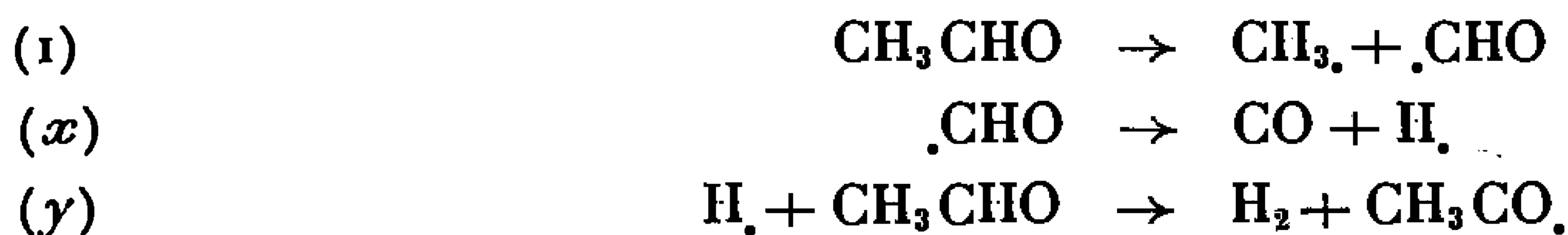
CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude cinétique, par chromatographie gazeuse, de la pyrolyse de l'éthanal.* Note (*) de MM. **Guy-Marie Côme**, **Marjan Dzierzynski**, **René Martin** et **Michel Niclause**, présentée par M. Maurice Letort.

On étudie, par chromatographie gazeuse, la cinétique de formation de CH_4 et de traces de H_2 et de C_2H_6, lors de la pyrolyse de l'éthanal vers 500°C et entre 50 et 400 mm de mercure de pression initiale.

Les résultats expérimentaux sont compatibles, à l'instant initial, avec un mécanisme radicalaire en chaînes longues, essentiellement initiées par un processus d'ordre proche de 1 et terminées par la combinaison, d'ordre voisin de 2, de deux radicaux libres CH_3. .

La pyrolyse de l'éthanal, vers 500°C et à faible avancement, a été interprétée par le mécanisme radicalaire (en chaînes longues) suivant [(1), (2), (3)] :

Initiation :

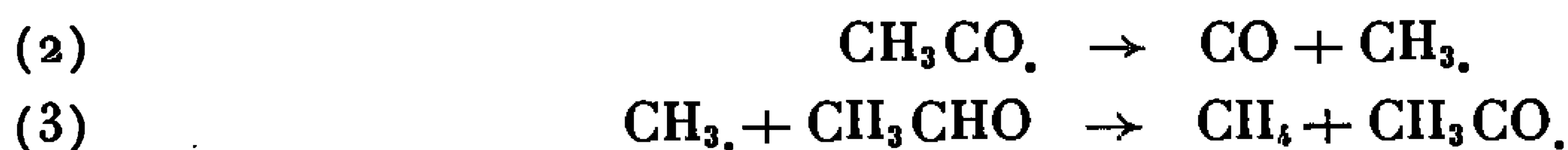


(1) $CH_3CHO \rightarrow CH_3. + .CHO$

(x) $.CHO \rightarrow CO + H.$

(y) $H. + CH_3CHO \rightarrow H_2 + CH_3CO.$

Propagation :



(2) $CH_3CO. \rightarrow CO + CH_3.$

(3) $CH_3. + CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CH_3CO.$

Terminaison :



($\beta\beta$) $2CH_3. \rightarrow C_2H_6.$

Dans le symbolisme de Goldfinger, Letort et Niclause (4), les porteurs de chaînes $CH_3.$ et $CH_3CO.$ sont des radicaux libres des types β et μ respectivement.

Si l'on suppose que le processus d'initiation (1) est d'ordre 1 et que celui de terminaison ($\beta\beta$) est d'ordre 2, ce mécanisme rend compte de l'ordre initial global $n_0 = 3/2$, qui a été déterminé manométriquement (2) et qui doit représenter l'ordre de formation de CH_4 (ou de CO) :

$$\left[\frac{d(CH_4)}{dt}\right]_0 = k_3 \left(\frac{k_1}{k_{\beta\beta}}\right)^{\frac{1}{2}} (CH_3CHO)_0^{\frac{3}{2}}.$$

D'après ce mécanisme simple, on s'attendrait à ce que les vitesses initiales de formation des traces de H_2 et de C_2H_6 soient égales et d'ordre 1 (par rapport à CH_3CHO) :

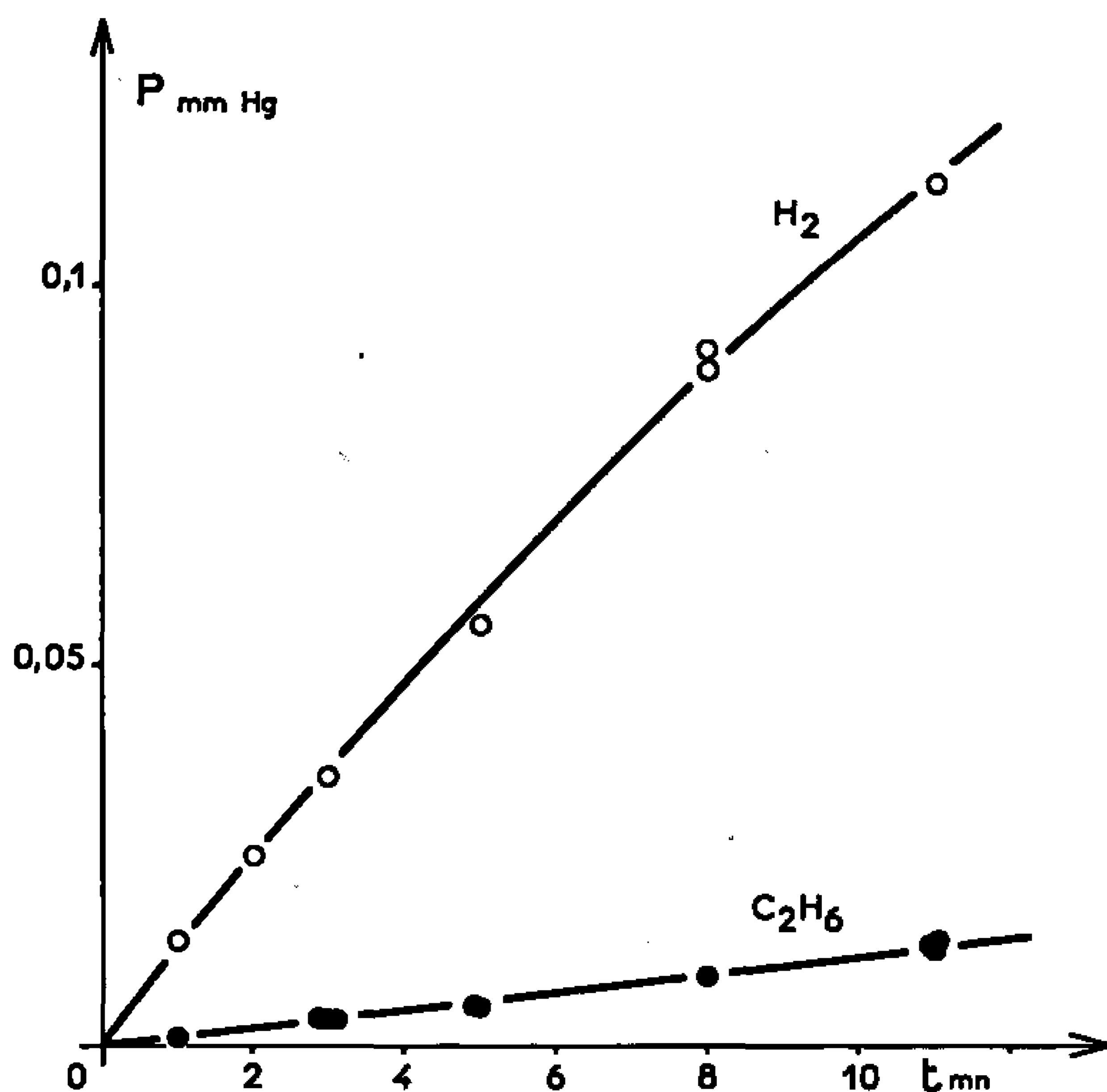
$$\left[\frac{d(H_2)}{dt}\right]_0 = \left[\frac{d(C_2H_6)}{dt}\right]_0 = k_1 (CH_3CHO)_0.$$

A partir de 1963, nous avons cherché à confronter ces prévisions à l'expérience. Pour cela, nous avons mis au point, puis utilisé, une technique chromatographique d'analyse (5) pour étudier la cinétique de formation

de CH_4, de H_2 et de C_2H_6 lors de la pyrolyse de l'éthanal pur (en particulier, exempt de traces d'oxygène) dans un récipient « vide » en pyrex.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — La vitesse initiale de formation de CH_4 est bien d'ordre $n_0 = 3/2$, vers 500°C et entre 50 et 400 mm de mercure de pression initiale.

Mais, dans les mêmes conditions, la vitesse initiale de formation des petites quantités de H_2 est très supérieure à celle d'apparition des traces de C_2H_6 (*fig.* 1), l'ordre initial de production de H_2 est de 1,35 environ et celui de formation de C_2H_6 est voisin de 1,2.



Formation de H_2 et de C_2H_6 lors de la pyrolyse de l'éthanal.
T = 500°C; P_0 = 200 mm de mercure.

INTERPRÉTATION. — 1. L'ordre de formation de C_2H_6 étant plus proche de 1 que de 2, il doit en être de même pour l'ordre du processus (1) d'initiation et, comme l'ordre global n_0 de pyrolyse de CH_3CHO est égal à 3/2, la terminaison des chaînes doit impliquer essentiellement le processus (ββ) d'ordre plus voisin de 2 que de 3 [(3), (4)].

La valeur un peu supérieure à 1 de l'ordre d'apparition des traces de C_2H_6 pourrait tenir au fait que, dans les conditions expérimentales utilisées ici, la constante de vitesse d'ordre 1 du processus quasi-monomoléculaire d'initiation augmente encore *légèrement* avec la pression ou au fait que l'initiation des chaînes relève aussi *un peu* d'un processus bimoléculaire tel que (6) :



$$2CH_3CHO \rightarrow CH_3CHOH. + CH_3CO.$$

suivi de



$$CH_3CHOH. \rightarrow CH_3CHO + H.$$

ou de



$$CH_3CHOH. + CH_3CHO \rightarrow CH_3CH_2OH + CH_3CO.$$

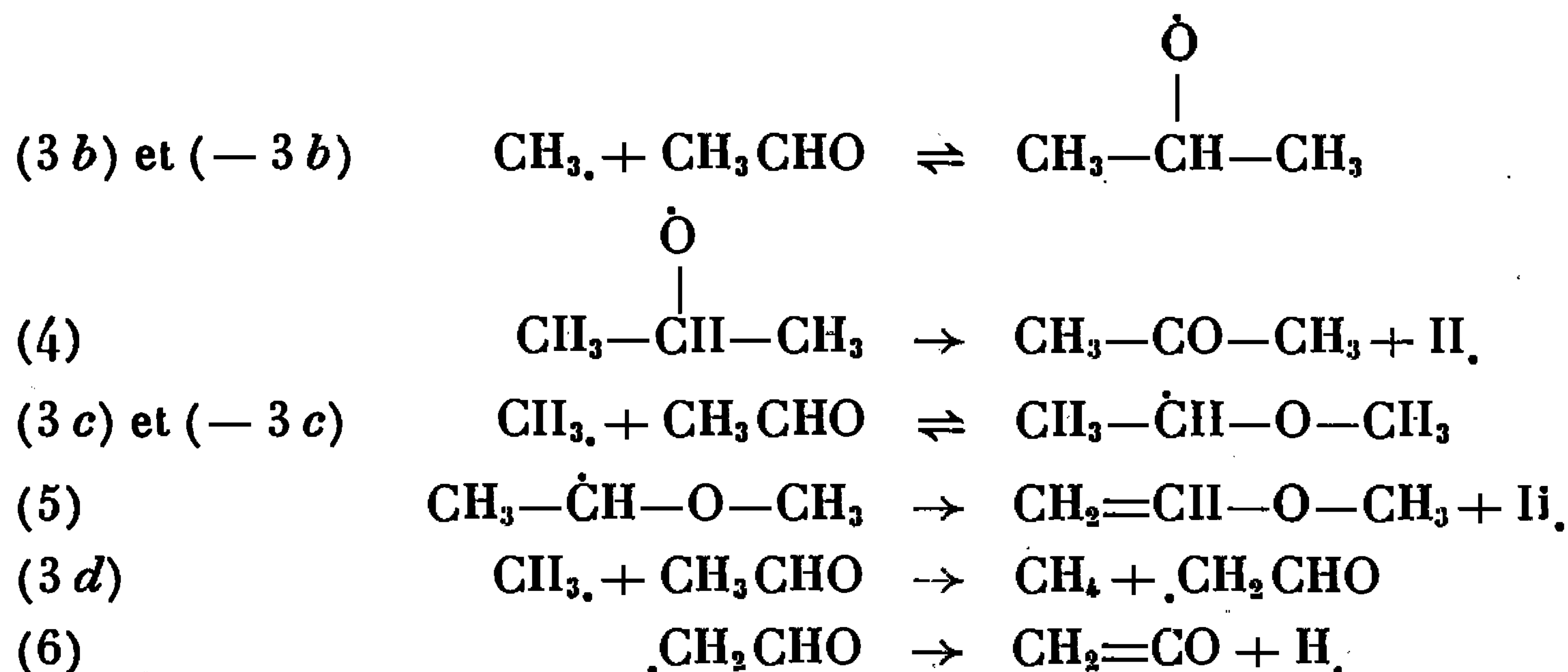
Mais la valeur légèrement supérieure à 1 de l'ordre de formation de C_2H_6 pourrait aussi être due à une formation supplémentaire de C_2H_6 par le processus :



$$(3\,a) \qquad CH_3. + CH_3CHO \rightarrow C_2H_6 + .CHO$$

dont la vitesse $k_{3a}(k_1/k_{\beta\beta})^{1/2}(CH_3CHO)^{3/2}$ serait négligeable par rapport à celle de propagation (3), mais non négligeable devant celle d'initiation (1) ou de terminaison (ββ).

2. Il est très probable que H_2 provient essentiellement du processus (y). Comme la vitesse initiale de formation de H_2 est beaucoup plus grande que celle de production de C_2H_6, il est vraisemblable que les processus (1), (x) et (3 a) ne sont pas seuls responsables de l'apparition d'atomes libres H. et que ceux-ci proviennent aussi de processus « accessoires » tels que :



$$(3\,b)\text{ et }(-3\,b) \qquad CH_3. + CH_3CHO \rightleftharpoons CH_3{-}\underset{}{CH}(\dot{O}){-}CH_3$$

$$(4) \qquad CH_3{-}CH(\dot{O}){-}CH_3 \rightarrow CH_3{-}CO{-}CH_3 + H.$$

$$(3\,c)\text{ et }(-3\,c) \qquad CH_3. + CH_3CHO \rightleftharpoons CH_3{-}\dot{C}H{-}O{-}CH_3$$

$$(5) \qquad CH_3{-}\dot{C}H{-}O{-}CH_3 \rightarrow CH_2{=}CH{-}O{-}CH_3 + H.$$

$$(3\,d) \qquad CH_3. + CH_3CHO \rightarrow CH_4 + .CH_2CHO$$

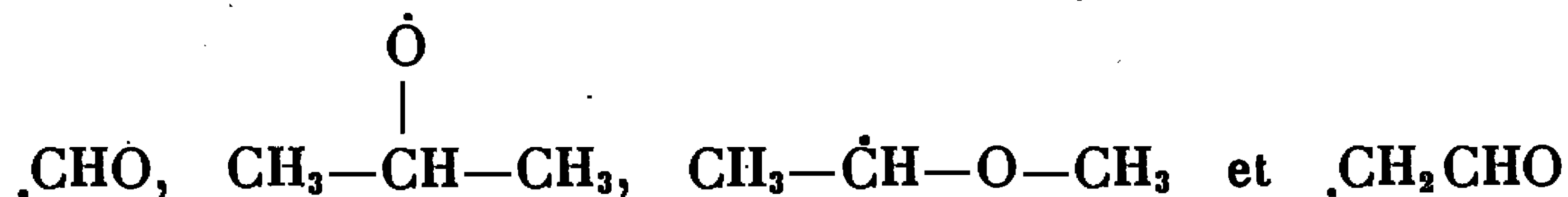
$$(6) \qquad .CH_2CHO \rightarrow CH_2{=}CO + H.$$

Il conviendrait de tenir éventuellement compte, en outre, de processus du type



$$R. + CH_3CHO \rightarrow RH + CH_3CO.$$

pour les radicaux libres (R.) :



$$.CHO,\quad CH_3{-}CH(\dot{O}){-}CH_3,\quad CH_3{-}\dot{C}H{-}O{-}CH_3 \quad\text{et}\quad .CH_2CHO$$

Le calcul montre qu'alors, la vitesse initiale de production de H_2 peut être supérieure à celle de formation de C_2H_6 et que l'ordre initial d'apparition de H_2 est inférieur à 3/2, en accord avec nos résultats expérimentaux.

Par ailleurs, les processus (3 b) et (4), déjà suggérés [6], rendent compte de la production de traces d'acétone, qui a été signalée [8] et que nous avons également décelée par chromatographie gazeuse.

Conclusions. — Nos résultats expérimentaux sont compatibles avec un mécanisme radicalaire en chaînes longues, essentiellement initiées par un processus d'ordre proche de 1 et terminées par la combinaison, d'ordre voisin de 2, de deux radicaux libres $CH_3.$.

Par ailleurs, ce travail attire l'attention sur le fait suivant : dans une réaction en chaînes longues, des traces de produits peuvent résulter, non seulement de processus d'initiation ou de terminaison, mais aussi de processus « accessoires », de vitesses négligeables par rapport à celle de propa-

gation, mais non négligeables devant celle d'initiation ou de terminaison; la vitesse de formation de telles traces peut donc ne pas constituer une mesure correcte de la vitesse d'initiation ou de terminaison des chaînes.

Nos observations et conclusions sont notablement différentes de celles publiées par Eusuf et Laidler (6) et par Trenwith et Dexter [(7), (8)] au cours de l'exécution de nos recherches (1963-1966). Dans une publication ultérieure, nous comparerons ces travaux et nous discuterons les interprétations contradictoires proposées.

(*) Séance du 30 janvier 1967.

(1) F. O. Rice et K. F. Herzfeld, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 284.
(2) M. Letort, *J. Chim. Phys.*, 34, 1937, p. 265 et 355.
(3) M. Niclause, *Rev. Inst. Fr. Pétrole*, 9, 1954, p. 327 et 419.
(4) P. Goldfinger, M. Letort et M. Niclause, *Volume commémoratif Victor Henri, Desoer*, Liège, 1948, p. 283.
(5) G. M. Côme, M. Dzierzynski et R. Martin, à paraître prochainement.
(6) M. Eusuf et K. J. Laidler, *Canad. J. Chem.*, 42, 1964, p. 1851.
(7) A. B. Trenwith, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 4426.
(8) R. W. Dexter et A. B. Trenwith, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 5459.

(*E.N.S.I.C.* et *Faculté des Sciences,*
1, *rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Mise en évidence micrographique de l'élimination des lacunes de trempe de l'aluminium au cours de réchauffages progressifs à diverses températures.* Note (*) de MM. **Arnaldo R. Marmai, Gérard Wyon** et **Michel Leroy**, présentée par M. Georges Chaudron.

Divers auteurs [(1), (2)] ont signalé le développement de « figures thermiques » au cours du refroidissement de cristaux d'aluminium et ont attribué ces figures au rassemblement des lacunes en sursaturation, lesquelles se trouvent piégées à l'interface métal-oxyde thermique. Après une trempe, un réchauffage permet l'élimination des lacunes gelées, et ce phénomène correspond à l'apparition de « microfigures thermiques ».

Nous avons montré [(1), (6)], ainsi que divers auteurs (2), que le refroidissement lent depuis les hautes températures (de 600 à 640°) de l'aluminium préalablement poli électrolytiquement provoquait la formation de « figures thermiques » attribuées au rassemblement et au piégeage des

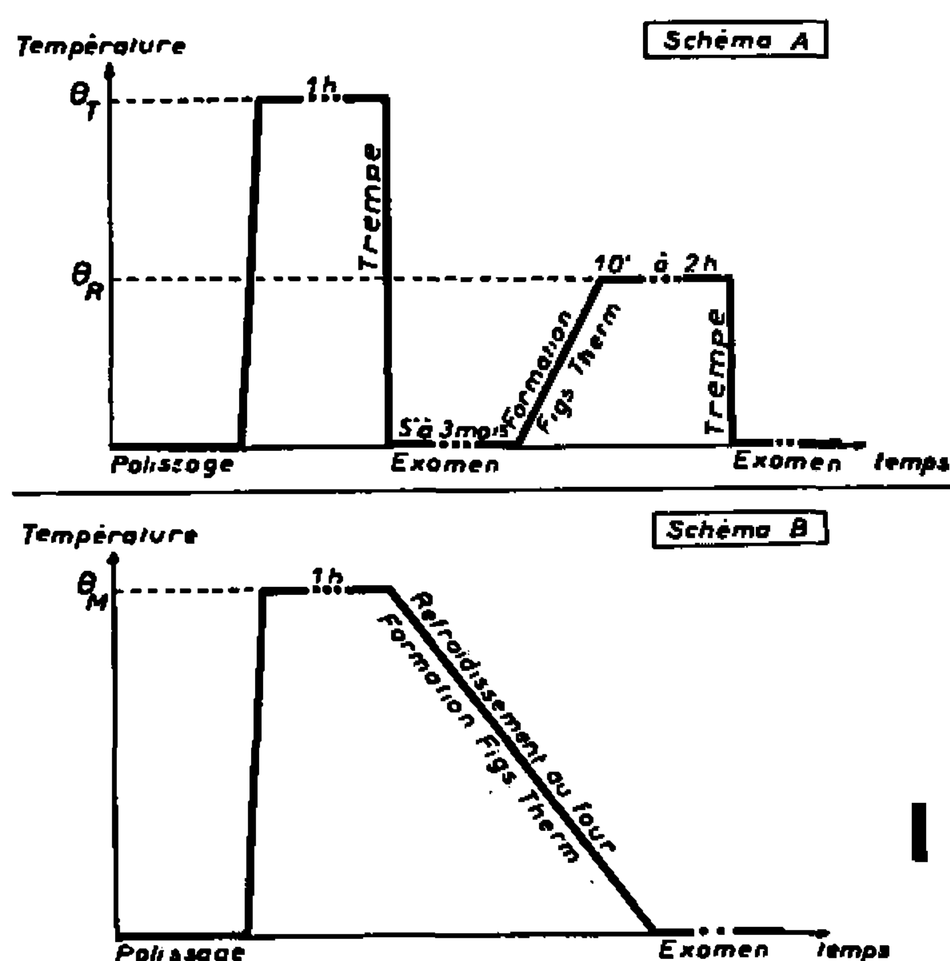




Fig. 1. — Schémas des divers cycles thermiques.

Aluminium à 20.10⁻⁶ *de fer :*

Fig. 2. — Microfigures sur des joints et des sous-joints ($\theta_T = 640°C$, $\theta_R = 400°C$). Échantillon oxydé anodiquement avant réchauffage à θ_R (G × 75).

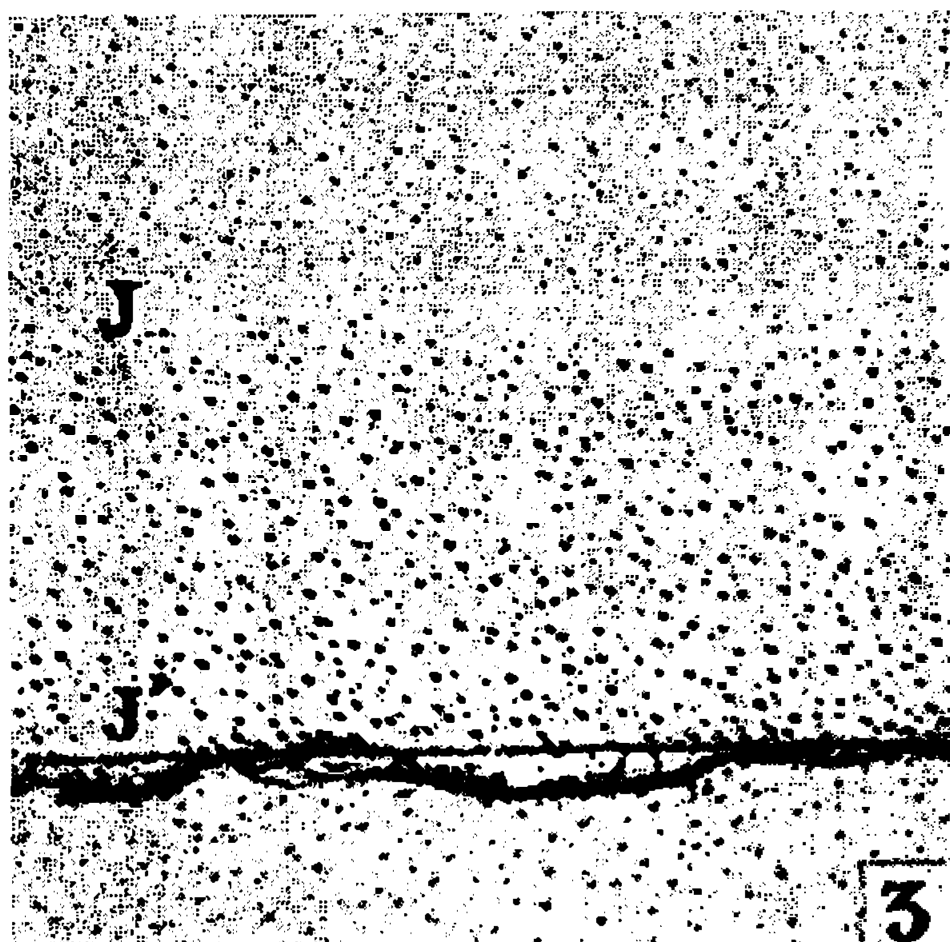
lacunes créées à haute température à l'interface métal-oxyde thermique. Si l'aluminium est au contraire trempé des hautes températures dans une saumure à — 10°C, on n'observe plus la formation des figures thermiques au cours du refroidissement [(1), (6)].

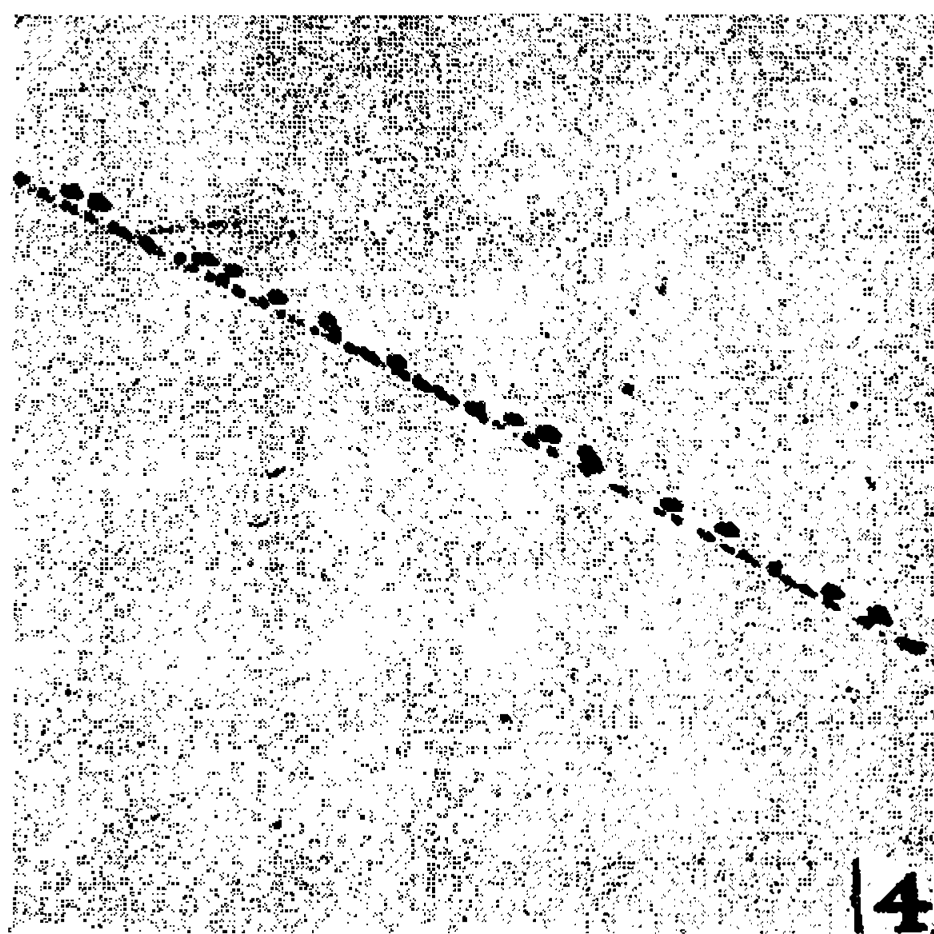
Durant un réchauffage ultérieur à 400°C, sans polissage intermédiaire, on voit apparaître un grand nombre de petites figures thermiques, fait nouveau qui n'avait pu être observé par Doherty (2).

La formation de figures thermiques durant le réchauffage pourrait correspondre à un processus d'élimination des lacunes gelées au cours de

la trempe initiale. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons précisé le rôle de divers facteurs sur la densité et la répartition de ces « microfigures thermiques ».

Les éprouvettes à gros grains d'aluminium pur (titrant 20 à 300.10^{-6} de fer, 10.10^{-6} de silicium, et 10.10^{-6} de cuivre environ), en plaquettes de $4\times2\times0,2$ cm sont chauffées à 640°C et refroidies à 20°C à la vitesse de 150°/h pour que la sursaturation en lacunes thermiques soit faible. Après repolissage électrolytique, les éprouvettes sont portées à la température θ_T de trempe dans un four chaud durant 1 h, trempées à — 10°C, puis réchauffées progressivement à θ_R (schéma A, *fig.* 1) ; θ_T a varié de 400 à 640°C et θ_R de 150 à 400°C, les durées de séjour à θ_R étant de 5 mn





Aluminium à 20.10^{-6} *de fer :*

Fig. 3. — Migration de joint de J en J' ($\theta_T = 640$°C, $\theta_R = 400$°C) ($G\times600$).

Fig. 4. — Joint marqué par des microfigures thermiques ($\theta_T = 400$°C, oxydé anodiquement, $\theta_R = 400$°C) ($G\times1000$).

à 3 h. Les éprouvettes sont enfin trempées à 0°C depuis θ_R. L'observation de la surface des cristaux au microscope optique en champ clair ou en fond noir a montré les faits suivants :

1° La *taille* des « microfigures thermiques », ayant une forme à tendance géométrique, mais à contours très arrondis, est de l'ordre de 1 μ^2.

2° La *densité* des figures dépend de θ_T : on trouve de 1 à 5.10^7 figures/cm² au maximum pour un aluminium à 20.10^{-6} de fer trempé depuis 640°C et réchauffé 30 mn à 400°C alors qu'il n'y en a pas après réchauffage si θ_T est de l'ordre de 400°C.

3° *La durée du séjour à* 20°C entre la trempe et le réchauffage, variant entre quelques minutes et trois mois, ne modifie pas la densité des figures.

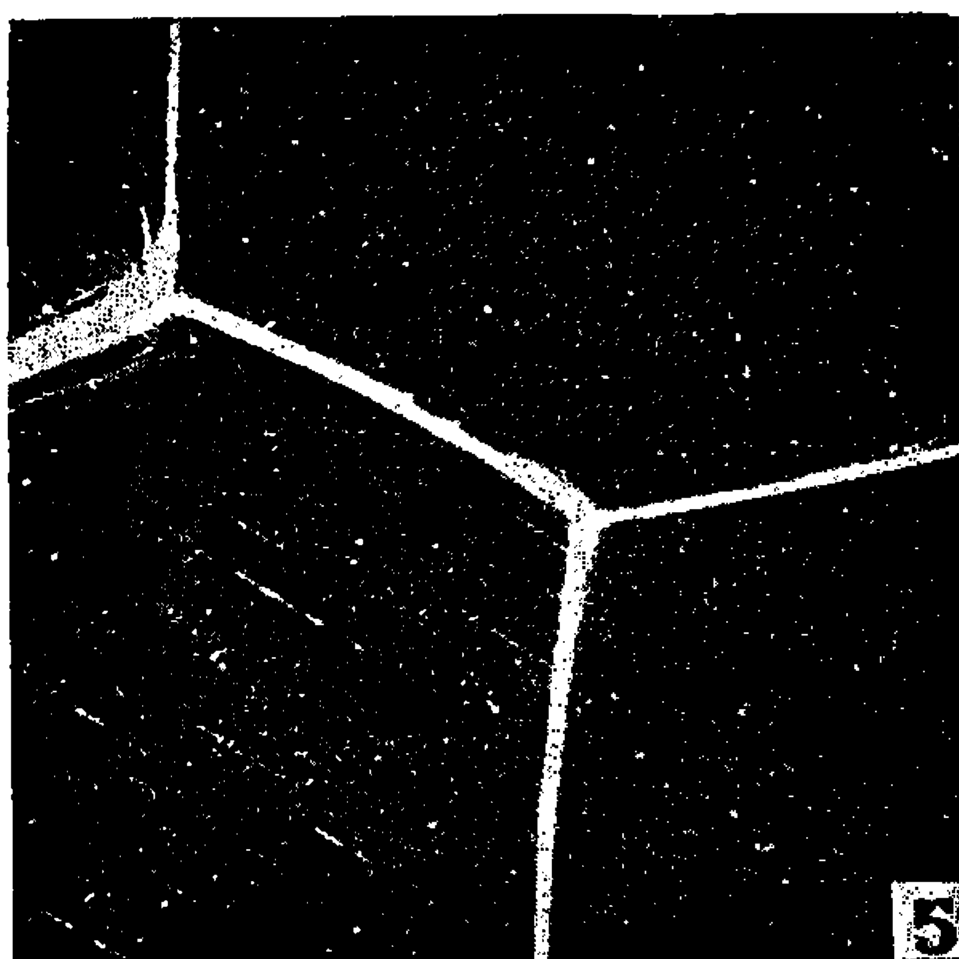
4° La *répartition* des « microfigures thermiques » n'est pas quelconque : si l'on ne constate aucun liséré à l'aplomb des joints et des sous-joints, on peut observer par contre des figures un peu plus grosses au niveau des sous-joints, et dans les zones balayées par les joints migrant au cours du traitement à θ_T (*fig.* 2 et 3). Les figures sont plus nombreuses à l'aplomb des bandes de glissement produites au moment de la trempe depuis θ_T (*fig.* 5).

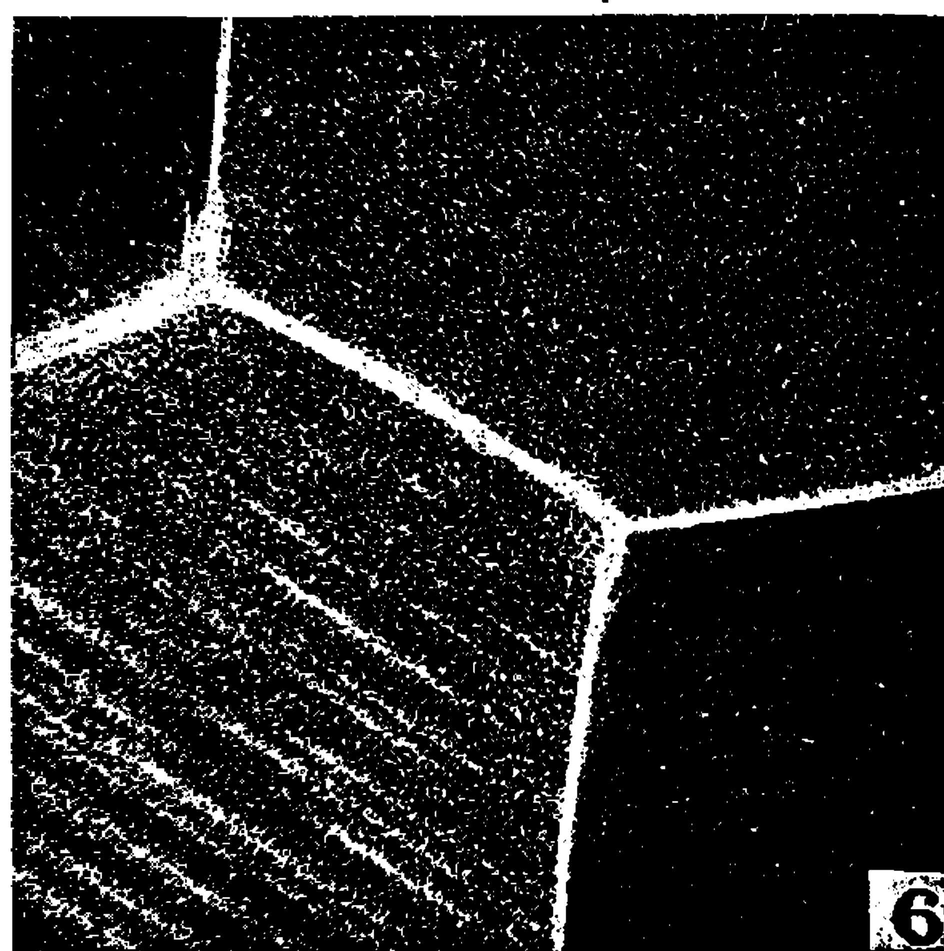
5° Pour θ_T inférieure à 500°C, aucune microfigure n'est observable après réchauffage à θ_R. On pourrait objecter que l'oxyde thermique formé aux températures inférieures à 500°C n'est plus capable de piéger les lacunes (3). Aussi, après trempe, certains des échan-

tillons repolis sont-ils oxydés anodiquement [solution à 3 % de tartrate d'ammonium [4], avec addition d'un agent mouillant]. Nous avons vérifié que, pour des températures θ_T élevées, ce traitement ne modifie pas la densité des microfigures formées au cours d'un réchauffage. Nous avons pu ainsi observer à nouveau l'absence complète des figures si θ_T est compris entre 400 et 450°C (avec θ_R égal à 400°C). Par contre, seuls les joints de grains sont marqués par des microfigures thermiques (*fig.* 4). Si θ_T est supérieure à 500°C, tous les échantillons oxydés anodiquement entre la trempe et le réchauffage ont leurs joints de grains soulignés par des figures thermiques, phénomène non perceptible dans le cas de la couche d'oxyde thermique.

6° *La cinétique de développement* des microfigures thermiques a pu être suivie sur une platine chauffante au cours du réchauffage après trempe depuis 640°C. Pour une vitesse de réchauffage de 15°/mn, les figures thermiques sont visibles dès 100°C. Au cours d'une montée ultérieure à 270°C, avec un séjour isotherme à 270°C, on observe un accroissement de la densité et de la taille des figures en fonction du temps (*fig.* 5 et 6).

7° Si la vitesse de réchauffage est trop rapide on n'observe plus de figures thermiques si θ_T et θ_R sont égales, même si ces températures sont élevées (640°C).





Aluminium à 20.10^{-6} *de fer :*

Fig. 5. — Après 5 mn à 270°C ($\theta_T = 640$°C et $\theta_R = 270$°C) (G × 75).

Fig. 6. — Après 90 mn à 270°C ($\theta_T = 640$°C et $\theta_R = 270$°C) (G × 75).

Ces faits permettent de relier le développement des microfigures thermiques à l'élimination, au cours du réchauffage, des lacunes gelées au moment de la trempe. Il faut remarquer que ces lacunes gelées constituent des ensembles particulièrement stables à 20°C [5] et nous-mêmes avons mis en évidence cette grande stabilité, puisqu'un séjour de trois mois entre trempe et réchauffage ne modifie ni la taille, ni la densité, des microfigures thermiques observées.

L'élimination des amas de lacunes se ferait au cours du réchauffage grâce aux dislocations qui conduiraient des lacunes jusqu'à l'interface métal-oxyde. Cependant, les microfigures thermiques semblent ne révéler que certaines intersections de dislocation avec la surface des cristaux. En effet, la densité des microfigures varie d'un cristal à l'autre, sur un même échantillon, particulièrement dans le cas des éprouvettes oxydées anodiquement.

L'absence de figures thermiques après réchauffage lorsque θ_T est inférieure à 500°C montre bien qu'une certaine quantité de lacunes en sursaturation est nécessaire pour que les figures soient perceptibles au microscope optique.

La présence de figures plus grosses à l'aplomb des joints ou des sous-joints suggère que *ces sites sont des lieux d'élection privilégiés pour les lacunes* en sursaturation. Nos expériences antérieures [(1), (6)] en avaient déjà fourni la preuve : nous avions montré qu'il existe un liséré privé de figures thermiques à l'aplomb de ces mêmes contours lorsque les figures se produisent au cours d'un refroidissement pas trop rapide (schéma B). Ces observations ne permettaient pas de savoir si les lacunes étaient *piégées* ou *annihilées* aux joints de grains et dans les sous-joints. Puisque des figures thermiques y prennent naissance au cours d'un réchauffage postérieur à une trempe, il semble bien qu'un certain nombre de lacunes demeurent *piégées* dans ces sites préférentiels.

Enfin, la présence de figures thermiques plus nombreuses sur les traces des bandes de glissement actif (*fig.* 5 et 6) appuie l'hypothèse que les dislocations sont des voies préférentielles pour l'élimination des lacunes vers la surface.

(*) Séance du 23 janvier 1967.

(1) G. Wyon, J. M. Marchin et P. Lacombe, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 53, 1956, p. 945.

(2) P. E. Doherty et R. S. Davis, *Acta Met.*, 7, 1959, p. 118; J. R. Jasperse et P. E. Doherty, *Phil. Mag.*, 9, 1964, p. 635.

(3) M. S. Hunter et P. Fowle, *J. Electrochem. Soc.*, 103, 1956, p. 482.

(4) G. Hass, *J. Opt. Soc. Amer.*, 39, 1949, p. 532-540.

(5) K. H. Westmacott, *Phil. Mag.*, 14, 1966, p. 239.

(6) G. Wyon, J. M. Marchin et P. Lacombe, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 56, 1959, p. 549 et 60, 1963, p. 257.

(Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines de Paris, 60, boulevard Saint-Michel, Paris, 6e.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence du bore, du cuivre et de l'étain sur la ductilité en torsion à chaud d'un alliage* Fe-Ni. Note (*) de MM. **Frederick White** et **Claude Rossard**, présentée par M. Georges Chaudron.

La ductilité en torsion à chaud d'un alliage Fe-25 % Ni est améliorée par une faible addition de bore, tandis que des additions de cuivre et d'étain la diminuent. L'effet de ces éléments est dû à leur influence sur la vitesse de recristallisation du métal pendant le travail à chaud; la recristallisation est favorisée par une addition de bore mais freinée par les additions de cuivre et d'étain.

Nous avons récemment montré (1) que la rupture en torsion à chaud d'un alliage Fe-25 % Ni résulte de la formation de fissures intergranulaires, d'abord aux joints de grains austénitiques initiaux et ensuite aux joints des nouveaux grains formés pendant la déformation. La naissance et la croissance de ces fissures dépendent de la vitesse de migration des joints, et donc de la vitesse de recristallisation de l'alliage. Tout facteur qui aura pour effet de freiner la migration — tel une diminution de la température ou de la vitesse de déformation — favorise la naissance et la croissance des fissures et diminue donc la ductilité.

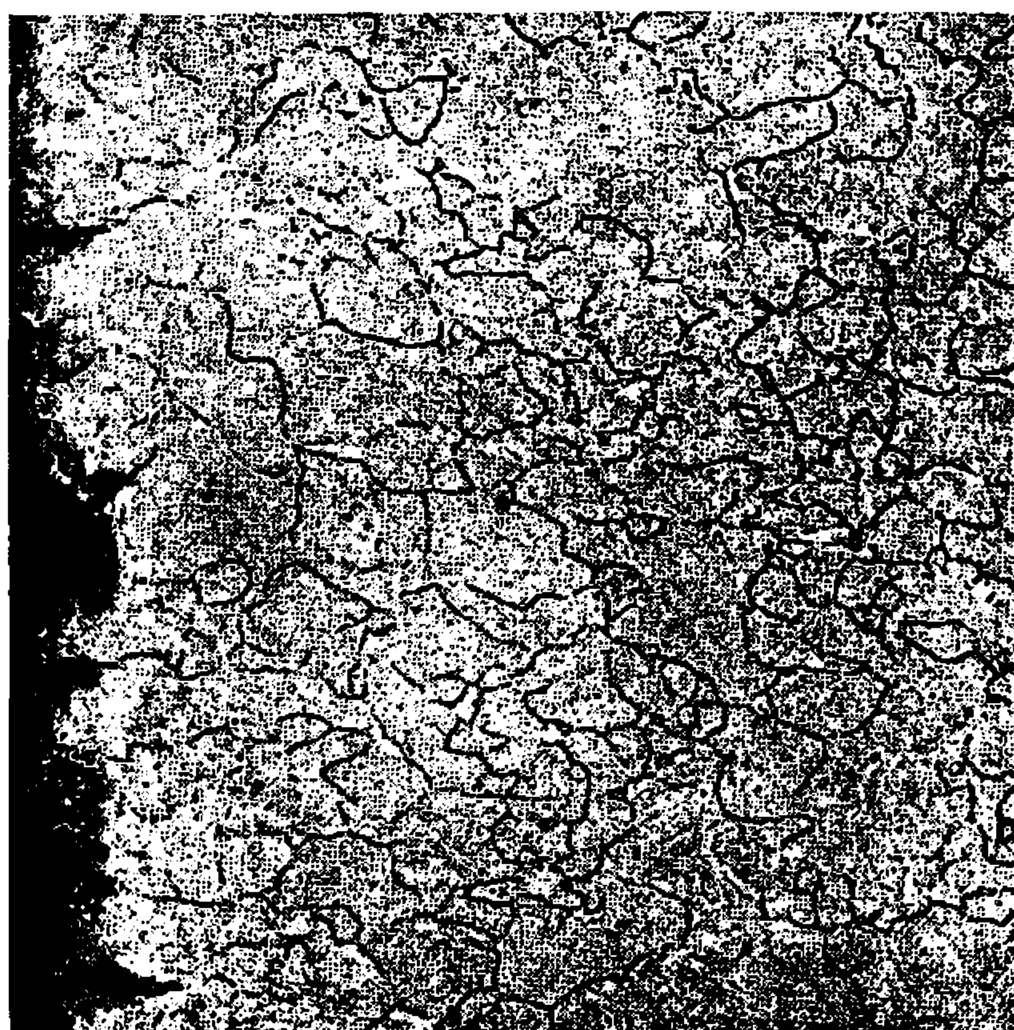
L'influence des éléments d'addition sur la ductilité de l'alliage de base a été étudiée avec les compositions indiquées dans le tableau I.

Tableau I.

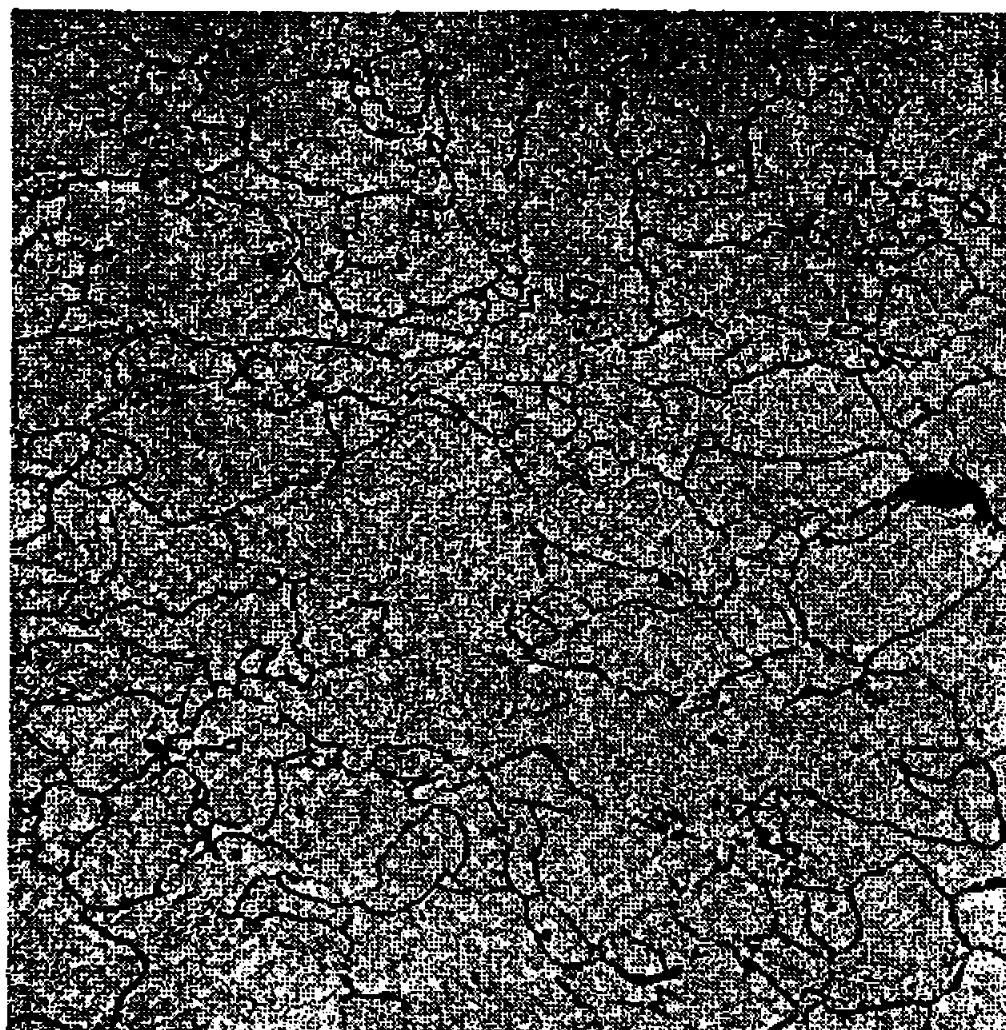
Composition chimique des alliages étudiés (en %).

Repère.	C.	Ni.	Cu.	Sn.	B.	Fe.
T 6	0,004	24,1	–	–	0,005	Compl.
T 7	0,007	24,72	0,15	–	–	»
T 8	0,005	24,1	0,15	0,099	–	»
T 10	0,0043	24,28	–	0,102	–	»
T 11	0,0031	24,78	–	–	–	»

Des essais à la rupture à une vitesse de 500 tr/mn sur des éprouvettes comprenant une partie utile de 50 mm de long et de 6 mm de diamètre, et à des températures comprises entre 950 et 1200°C, ont montré l'alliage Fe-Ni-B comme étant le plus ductile suivi, en ordre de ductilité décroissante, par le Fe-Ni, le Fe-Ni-Cu, le Fe-Ni-Sn et le Fe-Ni-Cu-Sn. A 1200°C, par exemple, les nombres de tours à la rupture pour ces alliages sont comme suit : Fe-Ni-B, 226 tours; Fe-Ni, 189 tours; Fe-Ni-Cu, 136 tours; Fe-Ni-Sn, 96 tours; Fe-Ni-Cu-Sn, 92 tours. D'après l'étude citée, le développement des fissures intergranulaires après un même taux de déformation devrait être minimal dans l'alliage Fe-Ni-B et maximal dans l'alliage Fe-Ni-Cu-Sn. Sur une section axiale d'une éprouvette déformée de 5 tours à 1100°C et à 500 tr/mn, nous avons mesuré la longueur totale des fissures dans une zone limitée par le diamètre de l'éprouvette et par la largeur du champ du microscope (grossissement $\times$ 350). Les moyennes des valeurs

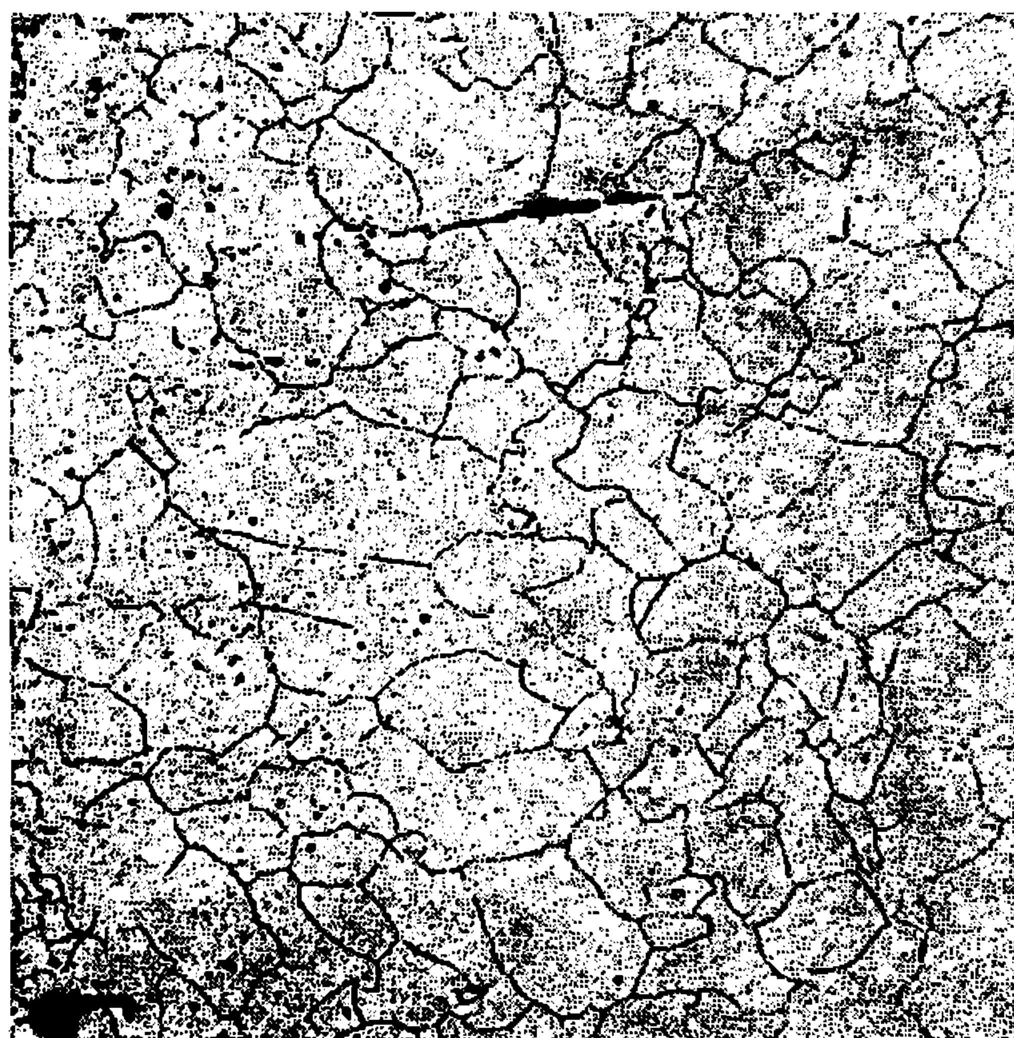


Bord.

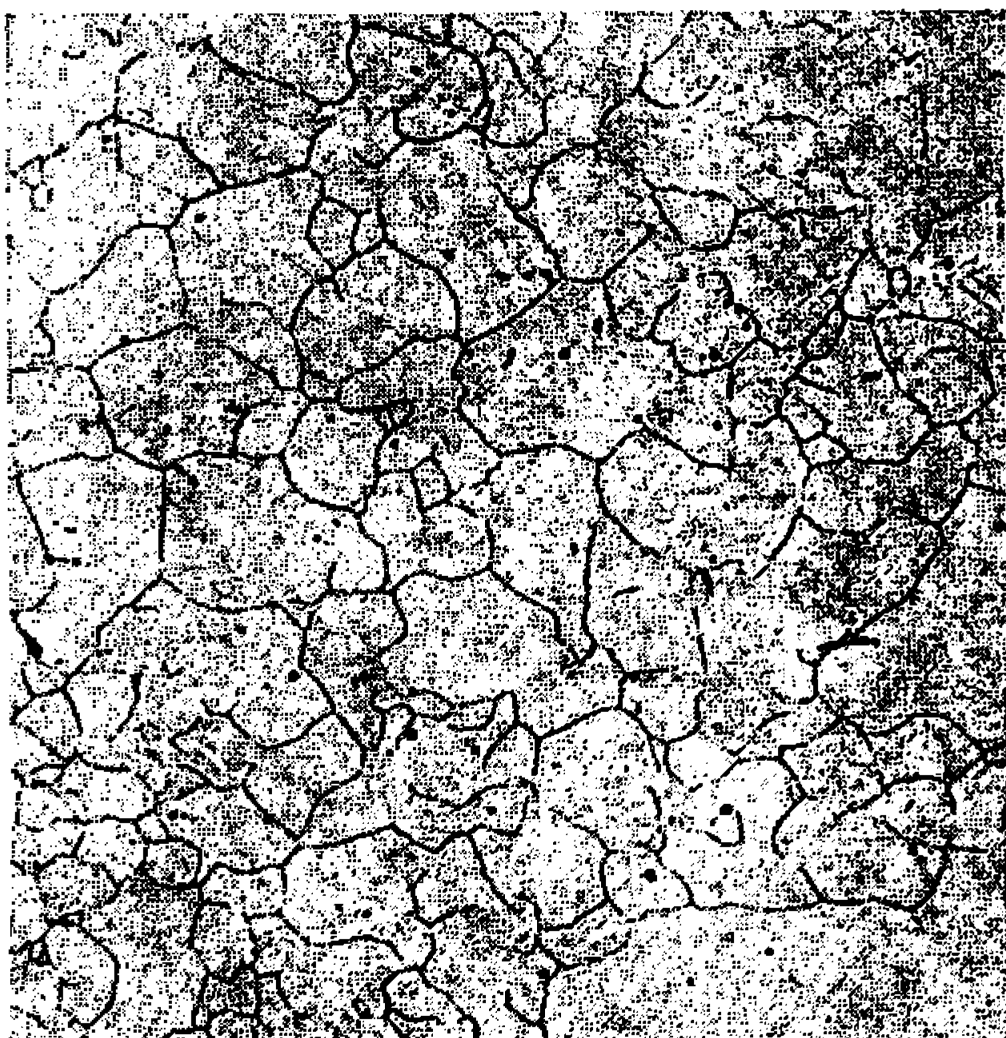


1 mm du bord.

1 A : Fe-25 % Ni.



Bord.



1 mm du bord.

1 B : Fe-25 % Ni-0,005 % B.

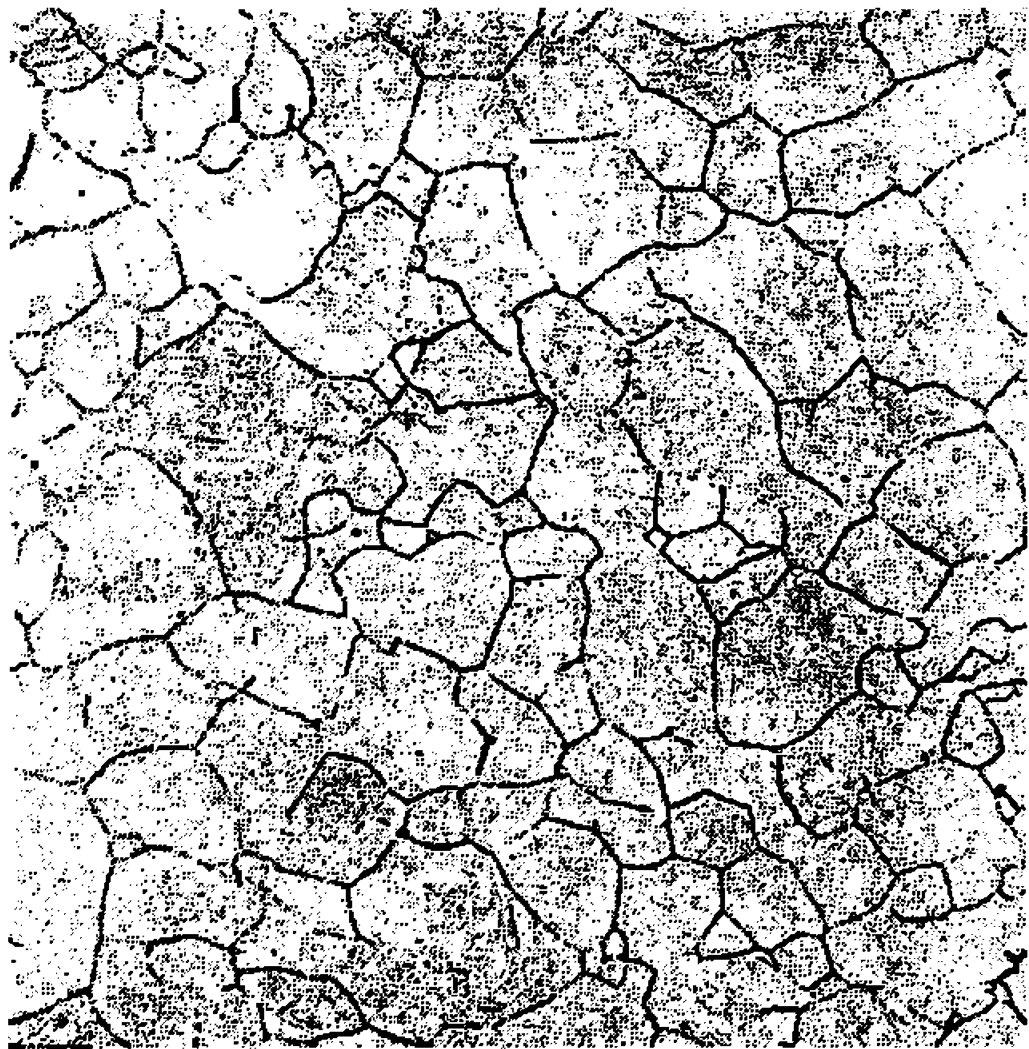
Fig. 1. — Microstructure d'un alliage Fe-Ni et d'un alliage Fe-Ni-B trempés après ∼ 5 tours de torsion à 500 tr/mn et à 1100°C. Section longitudinale passant par l'axe. Axe vertical. (G × 150.)

obtenues au cours de trois balayages par éprouvette sont les suivantes (en microns) :

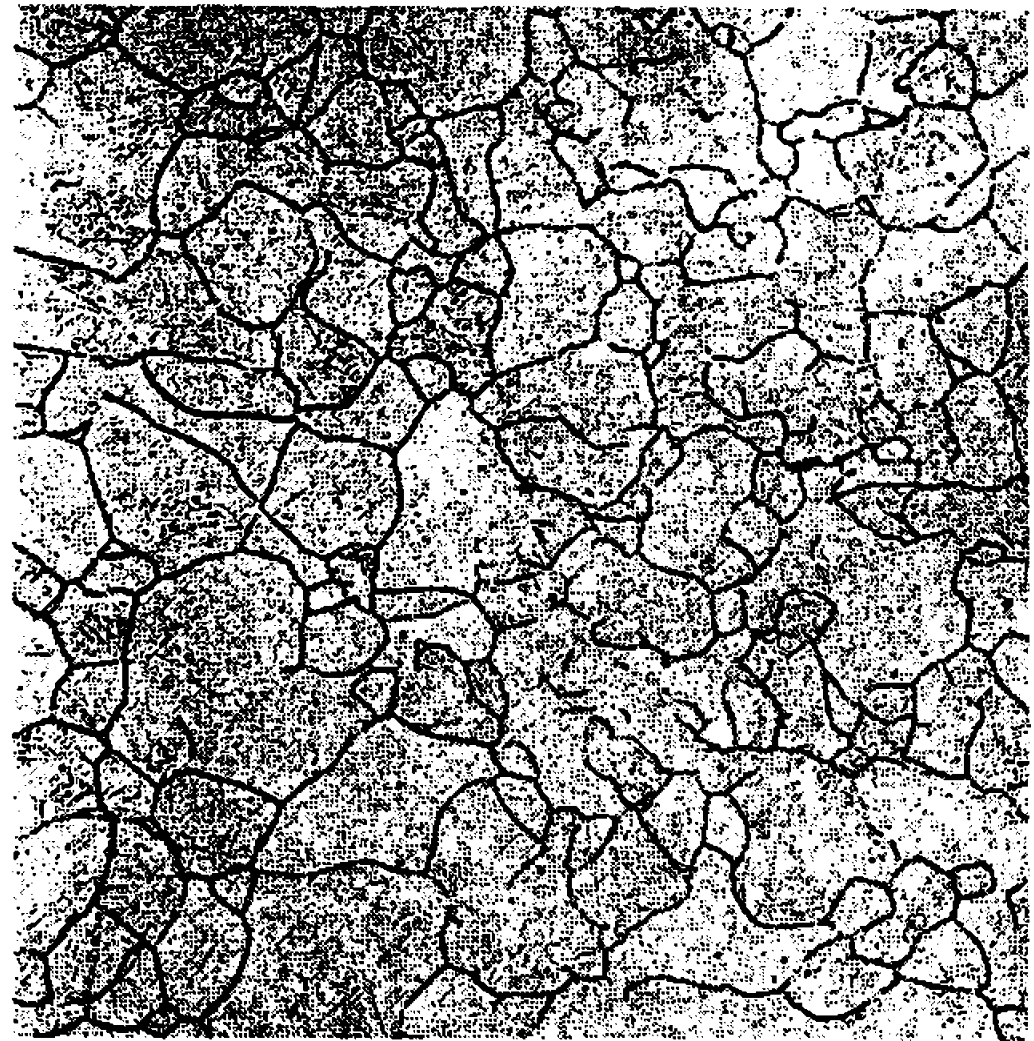
Fe-Ni-B : 42 μ; Fe-Ni : 168 μ; Fe-Ni-Cu : 222 μ;
Fe-Ni-Sn : 305 μ; Fe-Ni-Cu-Sn : 442 μ.

On voit que le développement des fissures après un même taux de déformation va de pair avec l'ordre de ductilité décroissante de ces alliages.

Les figures 1 et 2 montrent la structure de l'alliage de base Fe-Ni et de l'alliage Fe-Ni-B après la même déformation de 5 tours de torsion



Bord.



1 mm du bord.

2 A : Fe-25 % Ni.



bord.



1 mm du bord.

2 B : Fe-25 % Ni-0,005 % B.

Fig. 2. — Microstructure d'un alliage Fe-Ni et d'un alliage Fe-Ni-B déformés ~ 5 tours en torsion à 500 tr/mn et à 1100°C, maintenus 10 mn à 1100°C, puis trempés. Section longitudinale passant par l'axe. Axe vertical (G × 150.)

à 500 tr/mn et à 1100°C. La figure 1 montre le grain austénitique, en deux endroits de l'éprouvette, lorsque celle-ci est trempée immédiatement après la fin de la déformation. La figure 2 donne l'influence d'un maintien de 10 mn à 1100°C, consécutif à la déformation, sur l'évolution de ces structures. Bien que les différences entre les deux alliages soient moins importantes dans le premier cas, on voit néanmoins que le grain est plus homogène, avec des joints moins déformés, dans l'alliage au bore que dans l'alliage de base. Après un maintien de 10 mn à 1100°C la recristallisation

est nettement plus avancée pour l'alliage Fe-Ni-B, sauf dans la zone périphérique de l'éprouvette. Plumensi et Kohn ([2]) ont déjà montré que lors d'un chauffage à haute température il peut se produire une déboruration de la couche superficielle du métal. La différence de comportement entre cette couche superficielle et le reste de l'éprouvette au cours de nos essais montre donc que c'est bien le bore qui est responsable pour la plus grande facilité de recristallisation de l'alliage Fe-Ni-B. Signalons également que presque toutes les fissures observées dans l'alliage Fe-Ni-B après 5 tours de torsion étaient localisées dans cette couche superficielle, tandis que dans les autres alliages les fissures se trouvent dans le corps de l'éprouvette.

La microstructure des alliages Fe-Ni-Cu, Fe-Ni-Sn et Fe-Ni-Cu-Sn est peu différente de celle de l'alliage Fe-Ni dans ces mêmes conditions de déformation. Cependant il y a un autre moyen de déterminer la facilité de recristallisation d'un métal en torsion à chaud. Rossard et Blain ([3]) ont montré que pour un métal donné et pour une même vitesse de déformation, le maximum de la courbe contrainte-déformation (σ_{max}) et la déformation à laquelle correspond ce maximum ($\varepsilon_{\sigma max}$) sont d'autant plus élevés que la température de l'essai est basse. Ce maximum représente la fin de l'écrouissage et le début de la restauration ou de la recristallisation dynamique. L'examen des courbes couple-déformation des cinq alliages étudiés nous permet de constater que σ_{max} et $\varepsilon_{\sigma max}$ augmentent, pour les mêmes conditions de déformation, dans le sens Fe-Ni-B; Fe-Ni; Fe-Ni-Cu; Fe-Ni-Sn; Fe-Ni-Cu-Sn. Autrement dit, la recristallisation commence pour le Fe-Ni-B la première et pour le Fe-Ni-Cu-Sn la dernière.

Ainsi l'influence des éléments d'addition sur la ductilité en torsion à chaud d'un alliage Fe-Ni peut être reliée à leurs effets sur la recristallisation de celui-ci et donc, par le mécanisme précédemment cité ([1]) à la formation de fissures intergranulaires pendant la déformation ([4]).

(*) Séance du 30 janvier 1967.

([1]) F. E. White et C. Rossard, Communication à la Conférence « Deformation under Hot Working Conditions », Université de Sheffield (G. B.), juillet 1966 (à paraître).

([2]) J. P. Plumensi et A. Kohn, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5651.

([3]) C. Rossard et P. Blain, *Revue Métallurgie*, 55, n° 6, 1958, p. 573-594.

([4]) Cette étude, ainsi que celle citée ci-dessus ([1]), font partie d'un travail qui sera soumis en 1967 à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le titre de Docteur ès sciences appliquées.

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie Française, 185, rue Président Roosevelt, Saint-Germain-en-Laye, Yvelines.*)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Mise en évidence de la polygonisation et de deux processus de recristallisation au cours du recuit de fer de pureté électrolytique préalablement écroui par compression.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Hilger**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude statistique des variations de la grosseur du grain avec le taux de compression sur des échantillons de fer ayant subi, après écrouissage, un recuit de 30 mm à 700°C et l'étude détaillée des micrographies, mettent en évidence un processus de polygonisation pour les taux de compression inférieurs à 10 %, une migration des joints pour les taux compris entre 10 et 50 %, une germination au-delà de 50 %.

Nous utilisons des plaquettes de 7 mm d'épaisseur en fer électrolytique à 99,98 % renfermant, en parties par million : C, 20; S, 30; P, 1; O, 30; Zn, 30; autres métalloïdes, 50; autres métaux, 6. Ces plaquettes sont sciées en baguettes de section carrée de 7×7 mm², recuites 15 mn à 930°C dans un vide de 10^{-4} torr puis laminées à froid au laminoir à gorges jusqu'à la section de 5×5 mm². On prépare, par usinage de ces ébauches, des échantillons cylindriques de 6 mm de hauteur et de 4 mm de diamètre qu'on recuit 8 h à 850°C et qu'on soumet ensuite à un écrouissage par compression à l'aide de la semi-micromachine Chévenard.

L'examen micrographique est effectué sur des surfaces polies électrolytiquement au bain acétoperchlorique de proportions 85-15 puis attaquées le plus souvent au nital à 4 %, et, plus rarement au picral.

La figure 1 qui représente les variations, en fonction du taux de compression C, soit du nombre $\underline{N}$ de grains par millimètre carré, soit du diamètre moyen $\overline{D}$ des grains, exprimé en microns, obtenues sur des échantillons écrouis par compression puis recuits pendant 30 mn à 700°C montre que le processus d'évolution de la microstructure se divise en trois domaines distincts notés $\underline{A}$, $\underline{B}$ et $\underline{C}$ sur la figure.

Dans le domaine $\underline{A}$ ($C < 10$ %), le grain conserve son diamètre moyen initial de 110 μ. Au taux d'écrouissage critique de 10 %, $\overline{D}$ passe brutalement de 110 à 315 μ. Puis il décroît dans le domaine $\underline{B}$ (10 % $< C <$ 50 %) d'abord très rapidement, puis plus lentement. Pour un taux supérieur à 50 % (domaine $\underline{C}$) $\overline{D}$ décroît à nouveau rapidement puis plus lentement. Au taux de compression maximal que nous pouvions exercer (70 %), le diamètre moyen des grains $\overline{D}$, de l'ordre de 48 μ est très nettement inférieur au diamètre initial de 110 μ.

La courbe de variations de $\underline{N}$ est évidemment complémentaire de celle de $\overline{D}$.

Les micrographies des planches I et II permettent d'interpréter ces courbes.

Le domaine A est un domaine de polygonisation. Nous ne sommes pas parvenus à mettre ce phénomène en évidence pour un court recuit de 30 mn à 700°C mais, en prolongeant le recuit pendant 24 h, nous l'avons observé nettement après attaque au picral. La figure 2, qui correspond au recuit de 15 h à 850°C d'un échantillon écroui à 8 %, met nettement en évidence la structure polygonisée.

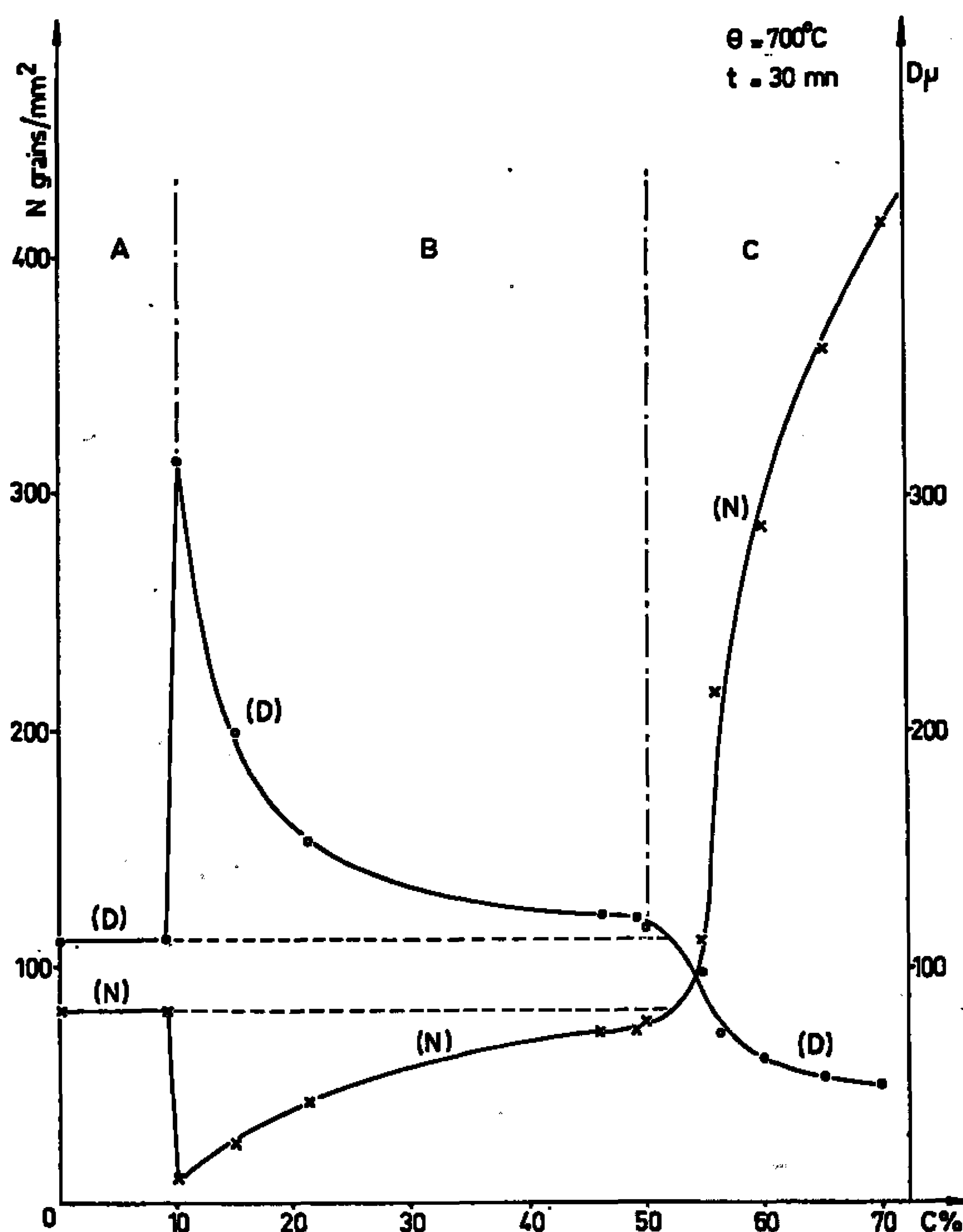


Fig. 1. — Variations, en fonction du taux de compression préalable, du nombre $\overline{N}$ de grains par millimètre carré et du diamètre moyen $\overline{D}$ des grains au cours d'un recuit de 30 mn à 700°C.

Le domaine B correspond à une évolution de la structure par migration des joints. Les figures 3 *a*, 3 *b*, 3 *c*, 3 *d* et les figures 4 *a* et 4 *b* mettent ce processus en évidence.

Pour révéler cette migration des joints nous avons effectué, avant recuit, le polissage et une première attaque, puis après recuit, une nouvelle attaque. C'est ainsi que sur les figures 3 *a*, 3 *c* et 3 *d* on aperçoit à la fois le nouveau et l'ancien joint de grains. La comparaison de la figure 3 *a* à la figure 3 *b* d'une part, de la figure 3 *d* à la figure 3 *c*, de l'autre, est particulièrement démonstrative à cet égard. Sur la figure 3 *d*, en particulier, on voit trois positions successives du même joint de grains dans la région centrale du champ. Il faut noter que nous avons pu repérer et

identifier les joints qui migrent parce que les recuits que nous avons effectués étaient de très courte durée (2 mn 30 s). Nous avons observé ces déplacements de joints soit à travers un seul cristal, soit à travers deux ou plusieurs cristaux. La migration est souvent accélérée lorsque le joint rencontre un point de convergence de trois joints. Elle réatteint parfois le cristal d'où elle est partie (*fig.* 4 *a*) et l'on pourrait croire, si l'on n'avait pas suivi toute l'évolution, que le cristal ainsi délimité (*fig.* 4 *b*) a été créé par un processus de germination.

Nos observations rejoignent celle de A. Hamelin et C. Goux [1], P. Morgand [2] et K. T. Aust [3] qui ont observé des phénomènes du même genre en utilisant d'autres techniques.

Le domaine C correspond à la recristallisation par germination et croissance dont le premier effet est de réduire considérablement la taille moyenne des grains (*fig.* 1 et 6). Il est mal séparé du domaine B. Au taux de compression de 50 à 55 % le processus de migration des joints et le processus de germination se superposent. C'est ainsi qu'on observe sur la figure 5 trois joints de grains qui se sont déplacés et trois germes inter- ou intra-cristallins.

Les essais de compression sur agrégats polycristallins permettent donc de mettre en évidence de façon particulièrement claire l'influence du taux de déformation imposé au métal avant recuit sur le processus d'évolution des grains. Si la polygonisation et la germination ont été très étudiées

EXPLICATION DES PLANCHES.

Planche I.

Fig. 2. — Polygonisation (A). Écrouissage : 8 %; recuit = 15 h à 850°C; attaque au picral.

Fig. 3. — Migration des joints (B) :

(*a*) Écrouissage 20 %; attaque au nital avant et après un recuit de 2 mn 30 s à 700°C.

(*b*) Même plage après un léger repolissage et une nouvelle attaque au nital.

(*c*) Même plage que (*b*) après un nouveau recuit de 2 mn 30 s à 700°C et nouvelle attaque au nital.

(*d*) Même plage que (*c*), attaque au picral.

Planche II.

Fig. 4. — Migration des joints (B) : (*a*) comme 3 *a*; (*b*) 4 *a* après léger repolissage et nouvelle attaque au nital.

Fig. 5. — Simultanéité des processus de migration des joints et de germination (B) et (C). Écrouissage à 55 %; attaque au nital avant et après un recuit de 2 mn à 700°C.

Fig. 6. — *Germination seule* (C). Écrouissage à 60 %; recuit de 2 mn à 700°C polissage et attaque au nital.

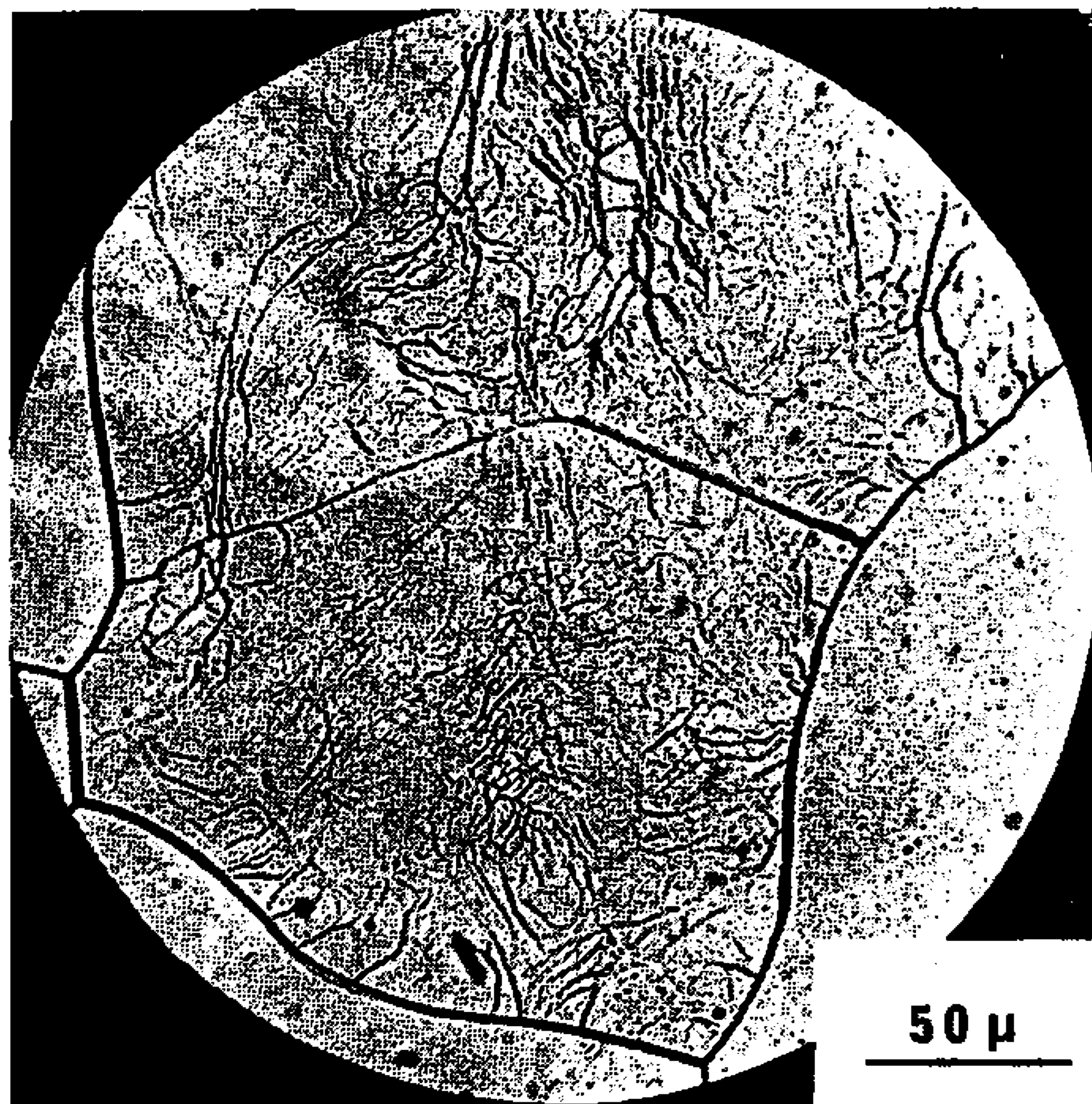


Fig. 2.

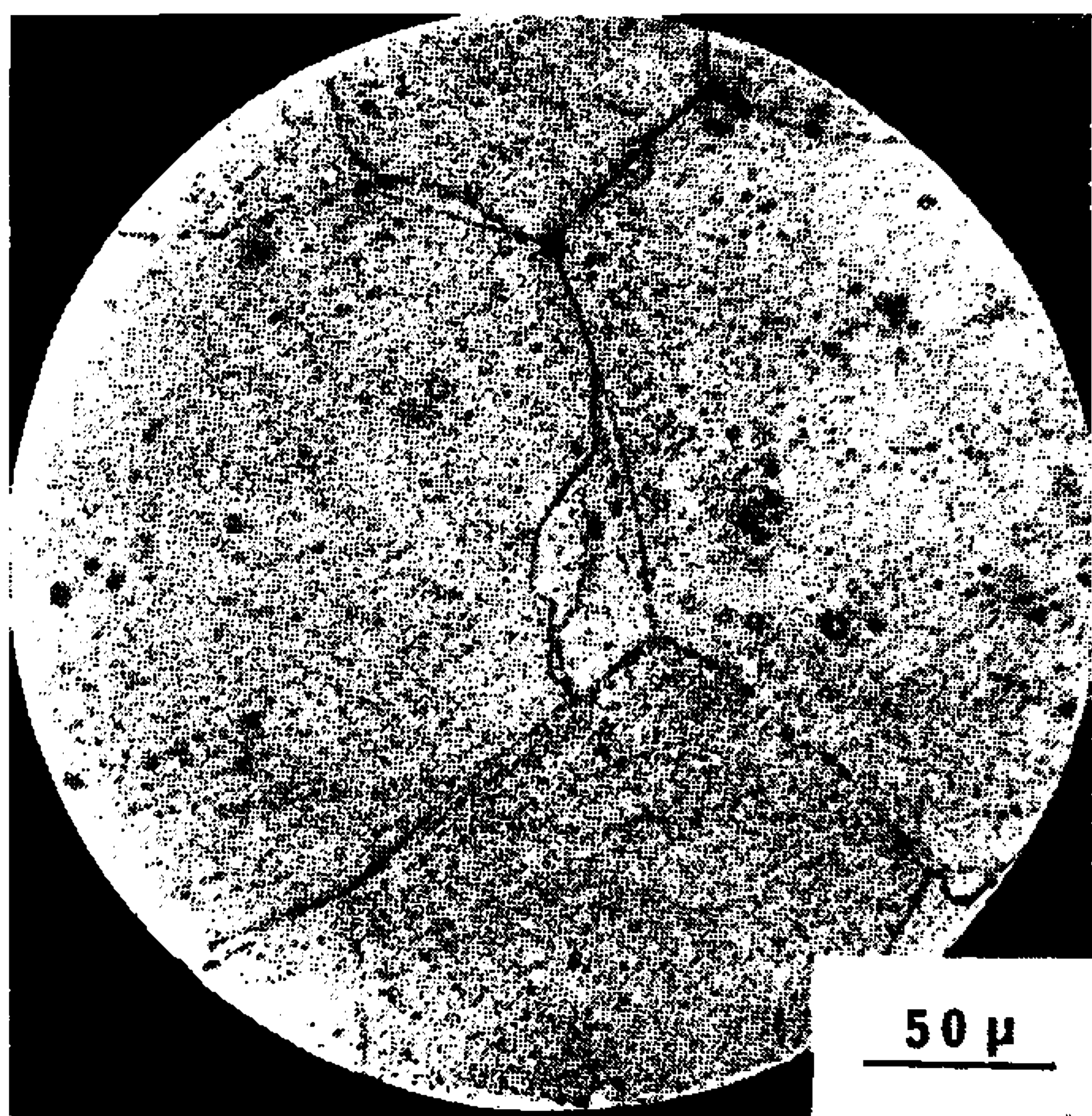


Fig. 3 *a*.

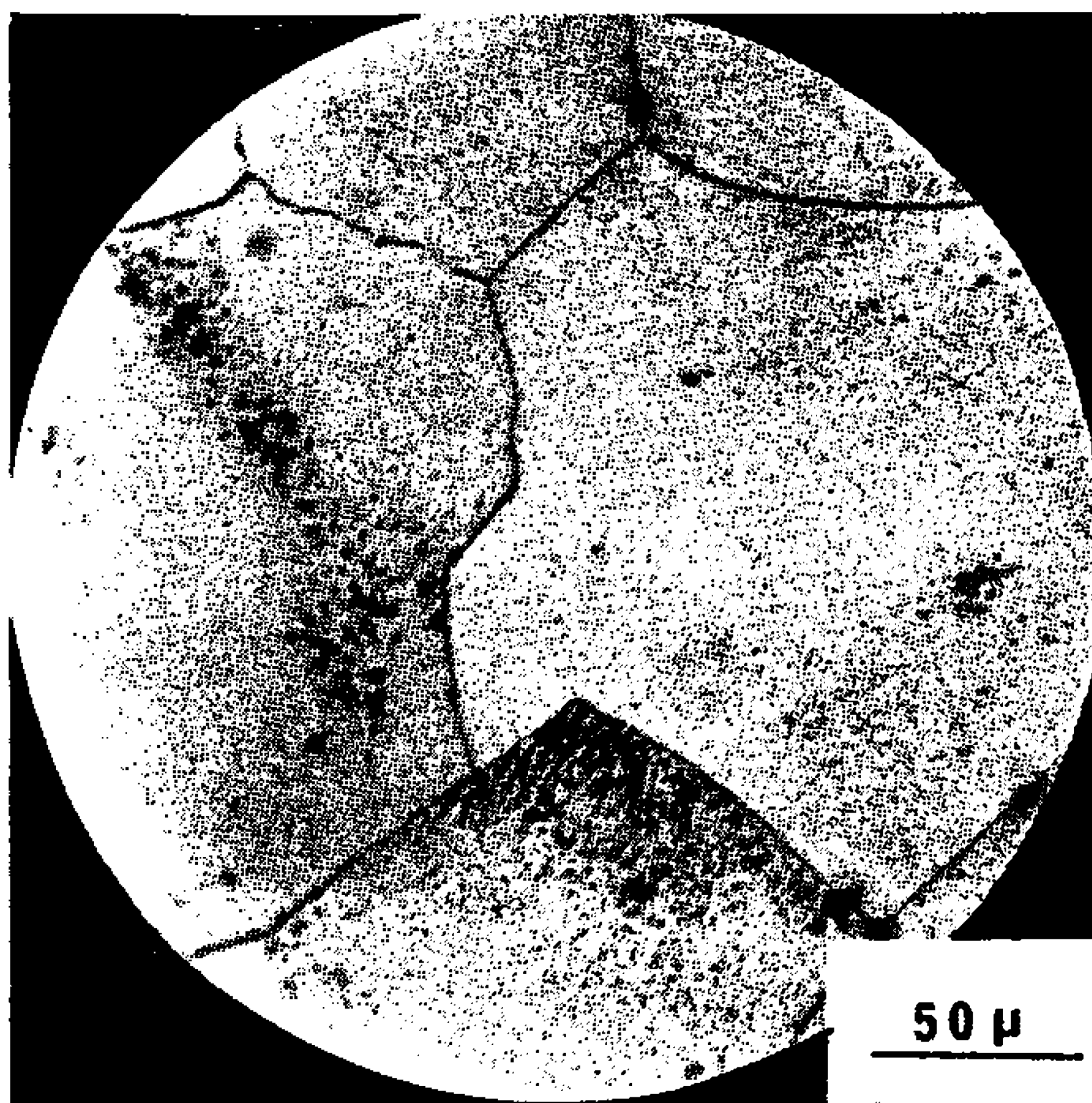


Fig. 3 *b*.

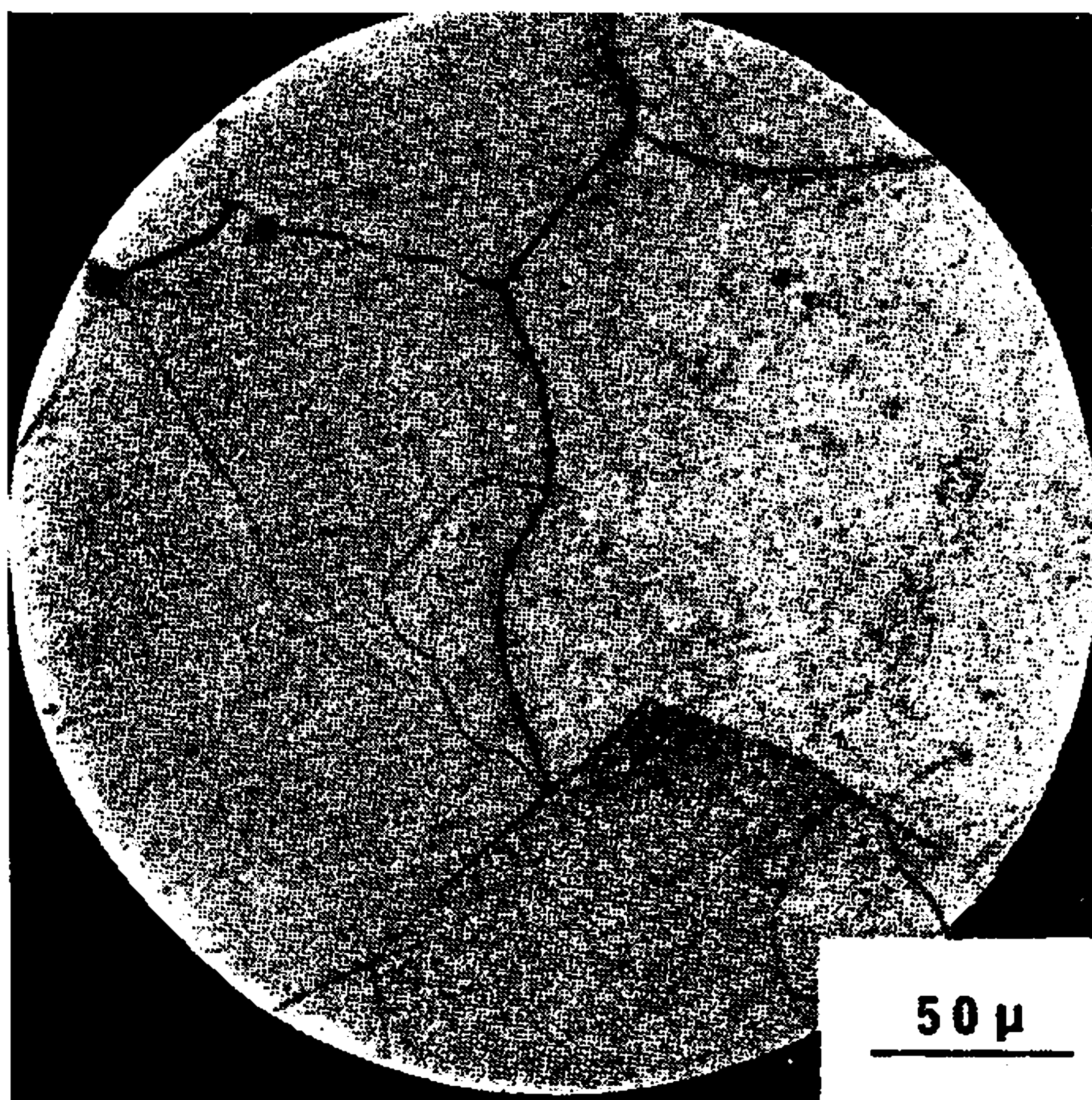


Fig. 3 *c*.

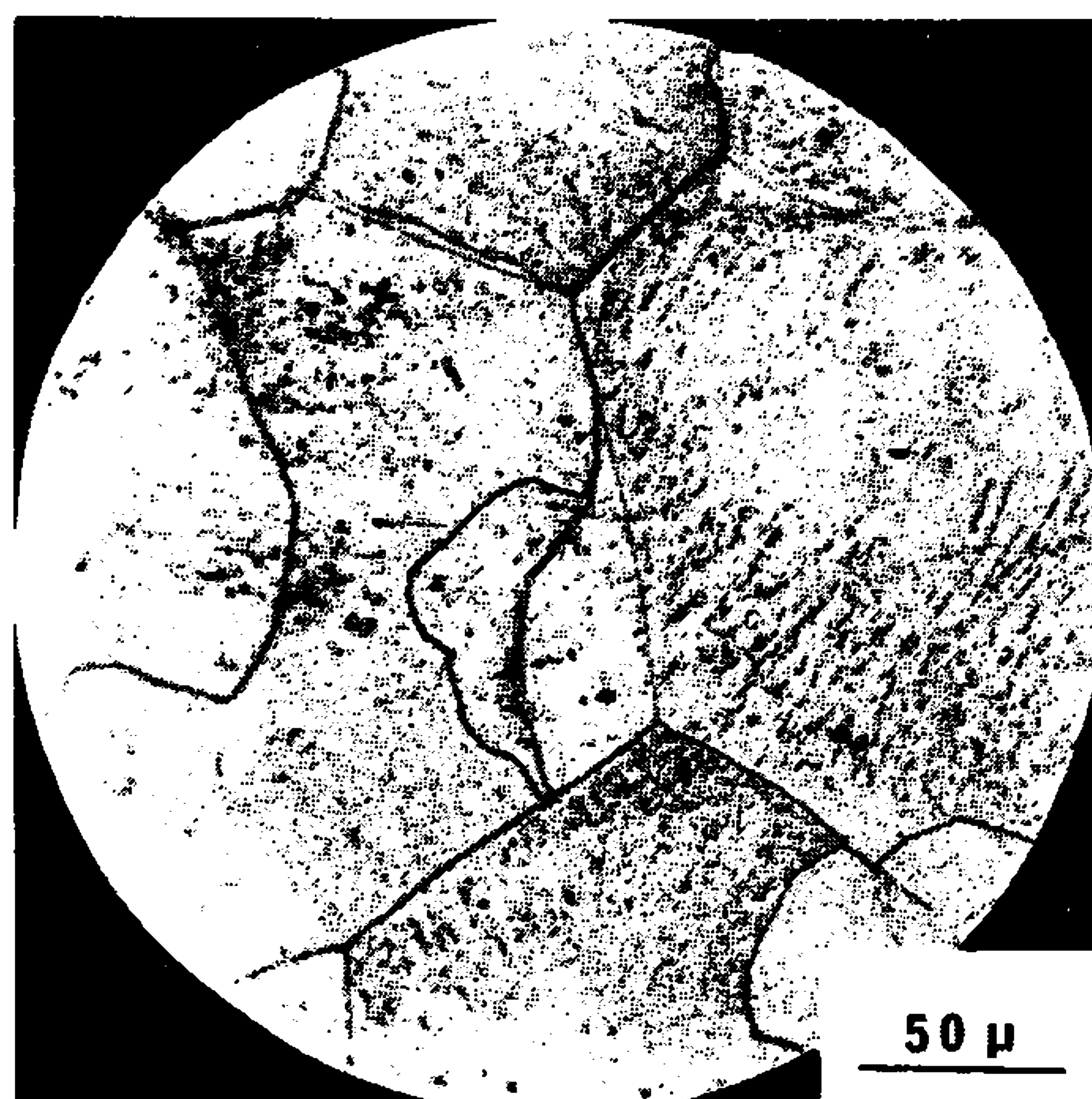


Fig. 3 *d*.

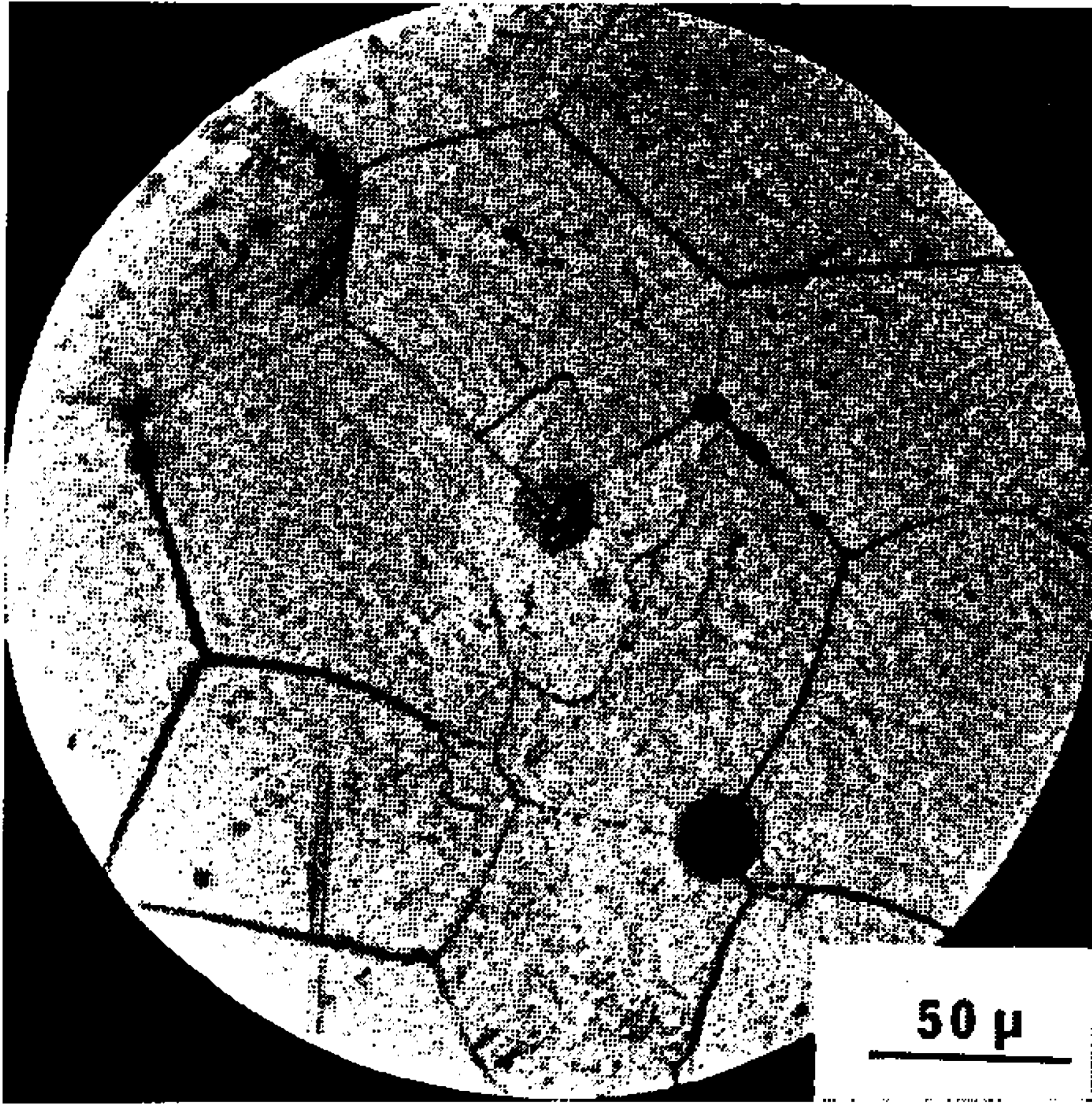


Fig. 4 *a*.

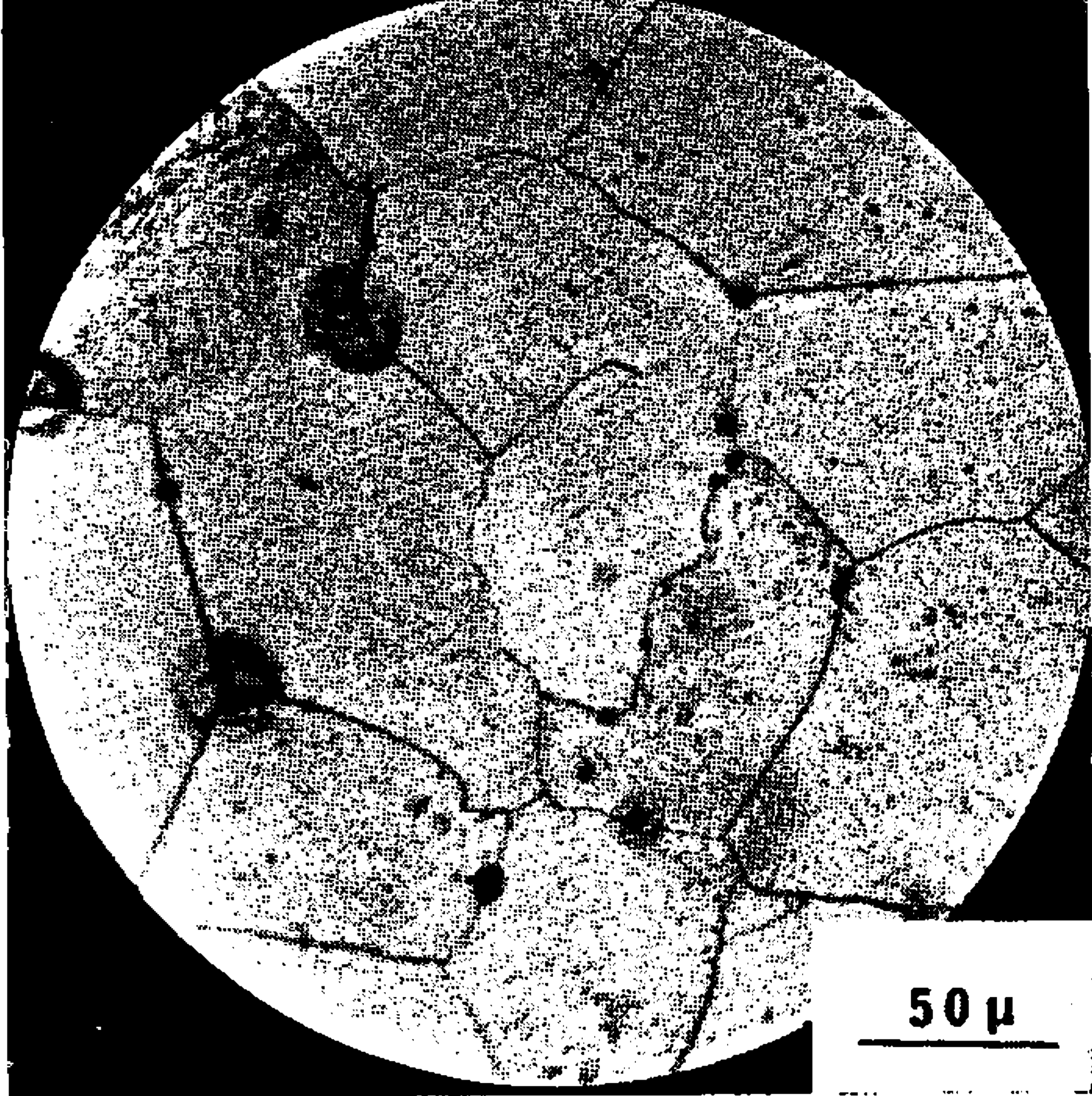


Fig. 4 *b*.

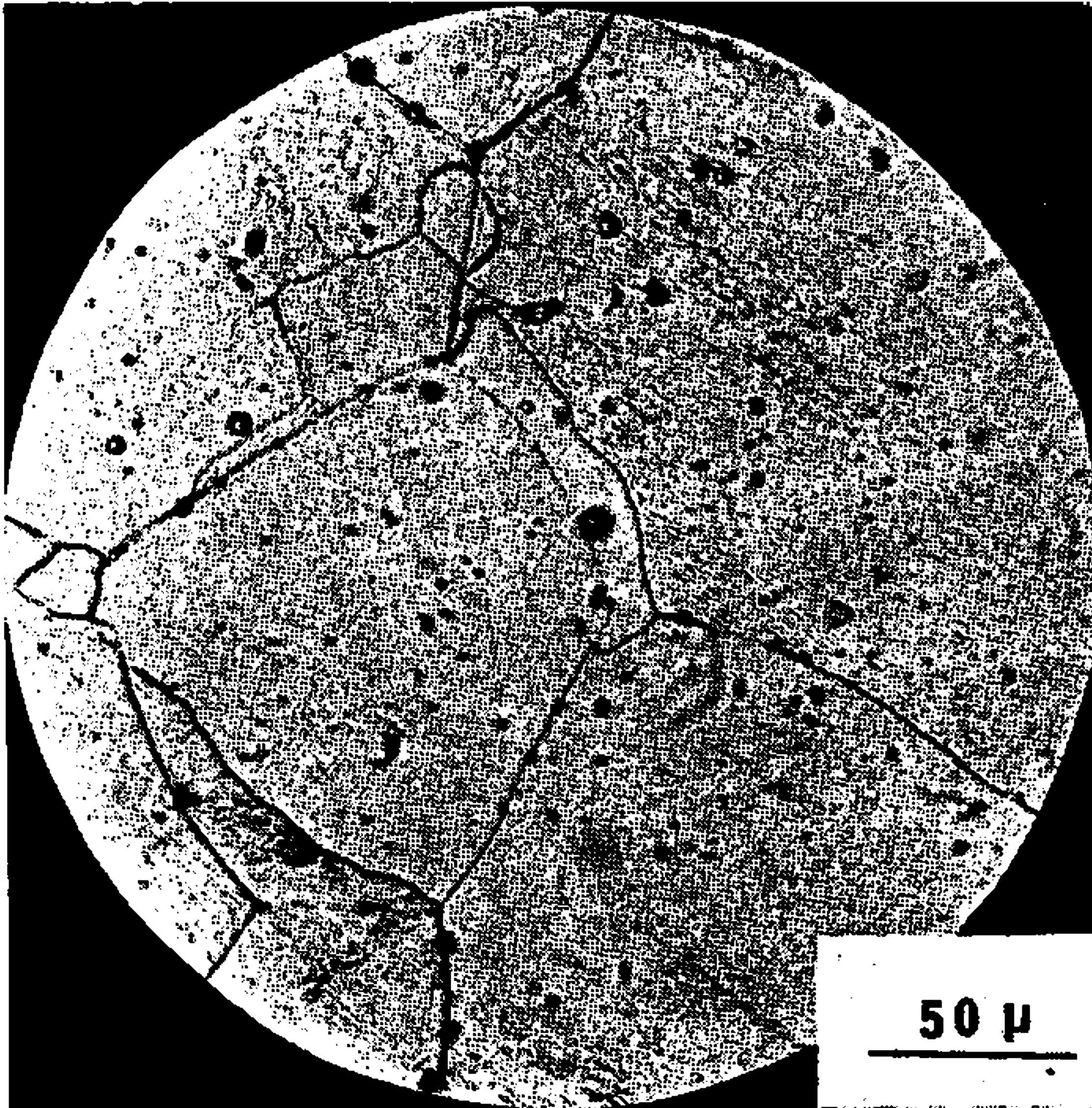


Fig. 5.

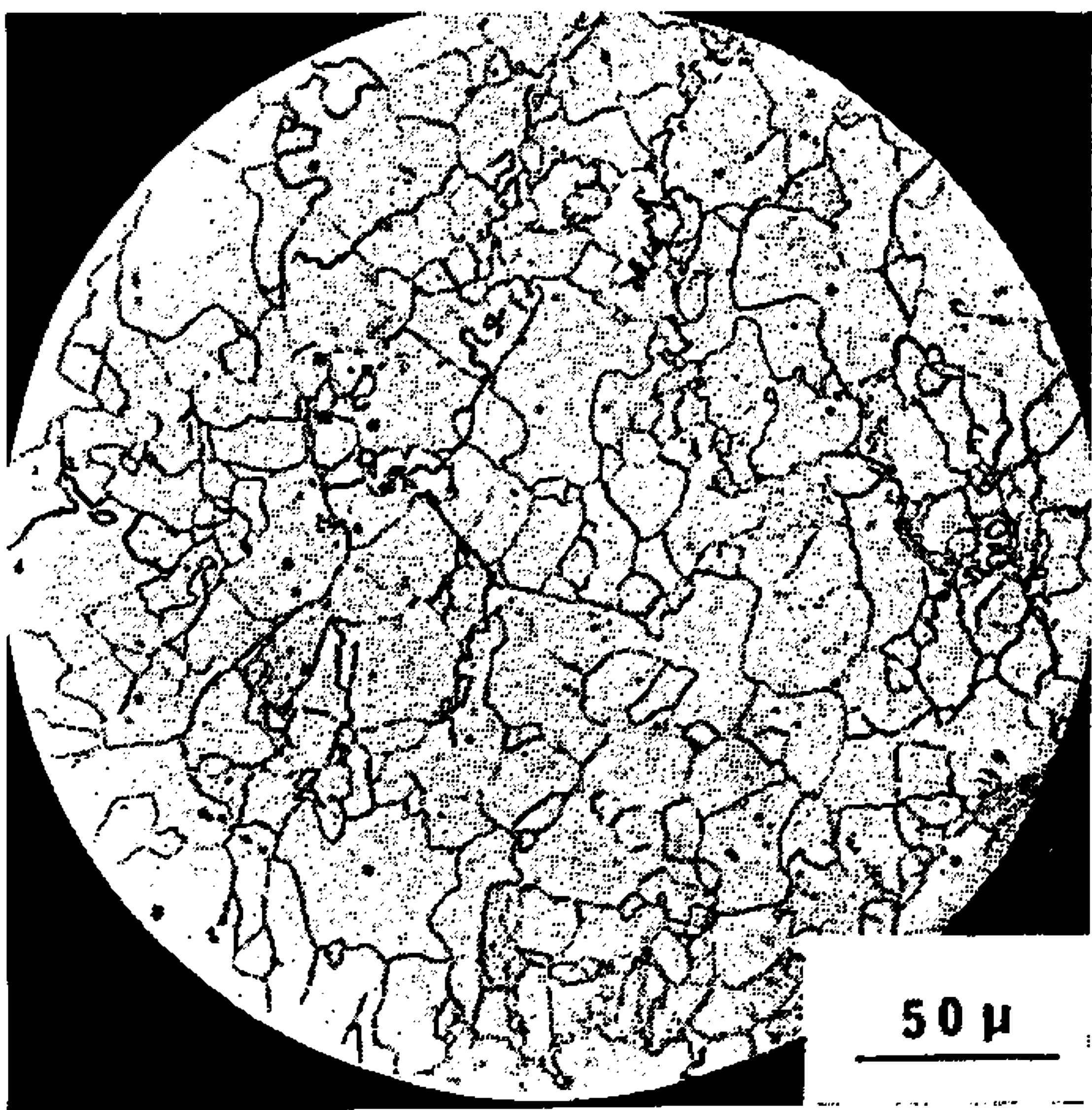


Fig. 6.

et sont fort bien connues dans le cas des monocristaux, elles le sont beaucoup moins dans le cas d'échantillons polycristallins.

De plus la succession des phénomènes lorsque le taux de déformation croît et, en particulier, l'observation sur une même plage de la migration des joints et de la formation de germes n'avaient encore jamais été signalées, du moins à notre connaissance.

(*) Séance du 23 janvier 1967.

(1) A. Hamelin et C. Goux, 7e *Colloque de Métallurgie*, Presses Universitaires de France, 1963, p. 167.

(2) P. Morgand, *Ibid.*, p. 51.

(3) K. T. Aust, *Ibid.*, p. 97.

(*Laboratoire de Métallurgie et de Chimie du Solide,*
associé au C. N. R. S., sous le n° 26 :
Groupe de Métallurgie physique E.N.S.M.I.M.,
parc de Saurupt, Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Nouvelles méthodes de préparation des composés d'addition de l'urée avec les hydrocarbures saturés normaux et les macromolécules.* Note (*) de MM. **Gérard Hild**, **André Kohler** et **Jacques Parrod**, présentée par M. Georges Champetier.

Deux nouveaux procédés de préparation des combinaisons de l'urée avec les hydrocarbures aliphatiques, les polyesters et les polyoxyéthylènes, sont mis en évidence. Le premier consiste à épuiser l'urée au Soxhlet, le ballon de ce dernier contenant une solution benzénique du polymère expérimenté.

Dans le second, on broye longuement le mélange des deux constituants solides. La structure finale des poudres obtenues est déterminée par diffraction des rayons X.

Parmi les nombreuses molécules qui forment des combinaisons d'addition avec l'urée ([1]), se détachent les molécules linéaires des hydrocarbures, et, comme nous l'avons montré depuis quelques années, certaines macromolécules : polyoxyéthylènes ([2]), copolymères séquencés comportant une chaîne de polyoxyéthylène ([2]), polyesters ([3]).

Pour obtenir les combinaisons des hydrocarbures, le procédé consiste toujours à mélanger leur solution dans un solvant approprié comme l'alcool isopropylique ou le méthanol à une solution saturée d'urée.

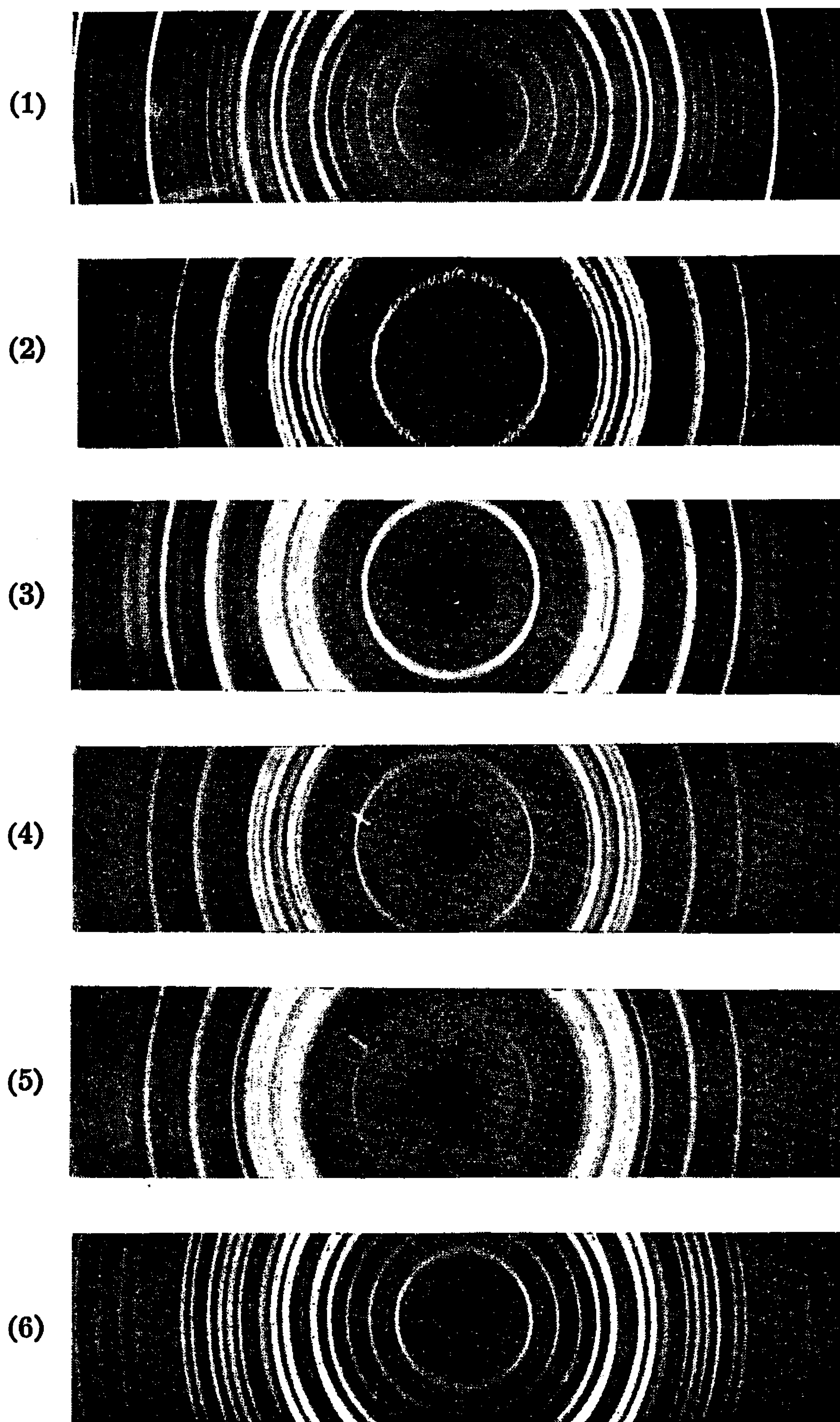
La structure cristallographique de ces composés est bien connue et correspond, d'après A. E. Smith ([4]), à une maille hexagonale de paramètres

$$a = 8{,}23\ \text{Å}, \qquad c = 11{,}00\ \text{Å} \qquad \left(\frac{c}{a} = 1{,}336\right) \quad \text{(Paramètres I).}$$

Dans le cas des macromolécules, nous avons préféré agiter l'urée pulvérisée avec une solution de l'autre constituant, dans le benzène ou le dichloro-1.2 éthane. La réaction s'effectue alors, au moins en apparence en milieu hétérogène.

Elle conduit à des combinaisons cristallisées, dont la maille élémentaire est également hexagonale. Nous en avons déterminé ([5]) les paramètres qui sont dans le cas des combinaisons des polyoxyéthylènes et de leurs dérivés avec l'urée :

$$a = 10{,}52\ \text{Å}, \qquad c = 9{,}20\ \text{Å} \qquad \left(\frac{c}{a} = 0{,}875\right) \quad \text{(Paramètres II).}$$



Diagrammes de Debye-Scherrer des combinaisons de l'urée.
(1) Urée-polyoxyéthylène (voie classique);
(2) Urée-*n*-octadécane (voie classique);
(3) Urée-*n*-octadécane (broyage);
(4) Urée-paraffine (broyage);
(5) Urée-polyesters (broyage);
(6) Urée-polyoxyéthylène (broyage).

Les polyesters ([3]), par contre, forment avec l'urée des combinaisons cristallisées dont la maille élémentaire est celle définie par A. E. Smith ([4]) (Paramètres I).

Nous décrivons maintenant deux nouveaux procédés de préparation de ces combinaisons.

Le premier repose sur la solubilité très faible, mais cependant décelable de l'urée dans le benzène. Cette substance bien pulvérisée est épuisée au Soxhlet par du benzène. Celui-ci distille à reflux, non pas à partir du liquide pur, mais à partir d'une solution à 4 % de polyoxyéthylène de masse moléculaire moyenne en poids 2 000, par exemple.

L'urée se trouve entraînée lentement dans cette solution où elle s'accumule et forme la combinaison attendue, qui se dépose sous forme d'un magma microcristallin.

L'autre procédé consiste à broyer à l'état solide un mélange de l'urée et du second constituant. L'opération s'effectue dans un broyeur en agate mû électriquement. Les proportions mises en présence correspondent à la composition de la combinaison attendue, soit 40 g d'hydrocarbure ou de polymère pour 100 g d'urée. Les progrès de la réaction sont suivis en prenant des clichés de Debye-Scherrer sur la substance traitée et en les comparant à ceux des combinaisons obtenues par d'autres voies (clichés 1 et 2), ce qui permet d'évaluer à environ 6 h la durée du broyage nécessaire à une réaction complète.

Nous avons signalé brièvement [6] cette façon de faire à propos d'un polyoxyéthylène combiné aux extrémités de ses chaînes à l'amino-9 acridine et montré que ce procédé se généralisait à l'ensemble des combinaisons de l'urée et des polyoxyéthylènes et de ses dérivés. A présent, nous l'avons étendue à d'autres types de composés solides : le *n*-octadécane, le dibromo-1.10-décane, le polysébaçate d'hexaméthylène-glycol, et même à la paraffine du commerce riche en hydrocarbures en C_{25} et C_{26}.

Le succès de cette technique permet d'envisager l'extension à des produits insolubles des recherches sur la formation des combinaisons avec l'urée.

Il est remarquable que la structure cristalline des combinaisons de l'urée ne dépende pas du procédé utilisé pour les obtenir. Celles du *n*-octadécane (cliché 3), du dibromo-1.10-décane, de la paraffine en C_{25}-C_{26} (cliché 4), du polysébaçate d'hexaméthylèneglycol (cliché 5), obtenues par broyage des solides, conservent la maille hexagonale des combinaisons classiques de l'urée avec les hydrocarbures. Les paramètres cristallographiques des composés d'addition entre l'urée et les polyoxyéthylènes (cliché 6) restent ceux que nous avons défini précédemment (Paramètres II).

(*) Séance du 30 janvier 1967.

(1) F. CRAMER, *Einschlussverbindungen*, Springer Verlag, 1955; R. W. SCHLIESSER et D. FLITTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 1720.

([2]) G. Hild, *Thèse 3e cycle*, Strasbourg, 1962; J. Parrod, A. Kohler et G. Hild, *Makromol. Chem.*, 75, 1964, p. 52.

([3]) R. Mayer, *Thèse 3e cycle*, Strasbourg, 1964; A. Kohler, R. Mayer, G. Hild et J. Parrod, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2064; R. Mayer, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 9, 1966, p. 2998.

([4]) A. E. Smith, *Act. Crystal.*, 5, 1952, p. 224.

([5]) G. Hild, A. Kohler et J. Parrod, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 7, 1966, p. 2284.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules,*
6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.)

CHIMIE STRUCTURALE. — *Analyse conformationnelle des alcanes normaux par diffusion Rayleigh dépolarisée.* Note (*) de MM. **Pierre Bothorel, Claude Clément** et **Philippe Maraval**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Les anisotropies optiques moléculaires d'alcanes normaux C_nH_{2n+2}, n variant de 4 à 23, ont été interprétées à l'aide de la théorie de la valence optique. Les différences d'énergie entre isomères de rotation ont été déterminées avec précision. L'existence d'un ordre à courte distance dans les alcanes liquides rendrait compte de la différence entre les anisotropie optiques d'un même composé liquide ou en solution.

Les valeurs expérimentales des anisotropies moléculaires γ^2 d'alcanes normaux liquides ou en solution dans divers solvants ont été publiées dans des Mémoires antérieurs (1). Le nombre n d'atomes de carbone des alcanes étudiés variait de 4 à 32. L'interprétation théorique de la variation de γ^2 en fonction de n n'avait pu être faite que pour n compris entre 4 et 10 (2). Depuis, l'étude expérimentale de γ^2 a été complétée et l'utilisation d'une calculatrice électronique a permis d'étudier la variation théorique de $\gamma^2(n)$ pour des valeurs de n supérieures à 10.

Comme précédemment, les anisotropies optiques moléculaires ont été déterminées à température ordinaire par comparaison directe des intensités dépolarisées diffusées par le composé étudié et un étalon, le cyclohexane (D. R. D.). Ces valeurs expérimentales ainsi que celles obtenues antérieurement, sont représentées sur la figure. L'erreur expérimentale sur chaque valeur de γ^2 est représentée par le diamètre vertical du cercle ou le côté du carré correspondant.

Comme on l'a déjà signalé (1), les anisotropies optiques moléculaires apparentes des alcanes liquides sont systématiquement supérieures à celles des mêmes composés étudiés en solution dans des solvants ne présentant que de faibles interactions; les écarts observés sont très supérieurs au domaine d'imprécision. Par contre, tant que le nombre d'atomes de carbone reste relativement faible ($n < 20$), les valeurs de γ^2 relatives aux solutions dans le tétrachlorure de carbone et le cyclohexane sont pratiquement identiques. Cependant, quand ce nombre n est grand, il semble que les solutions dans le cyclohexane conduisent à des valeurs de γ_n^2 plus élevées que les solutions dans le tétrachlorure de carbone.

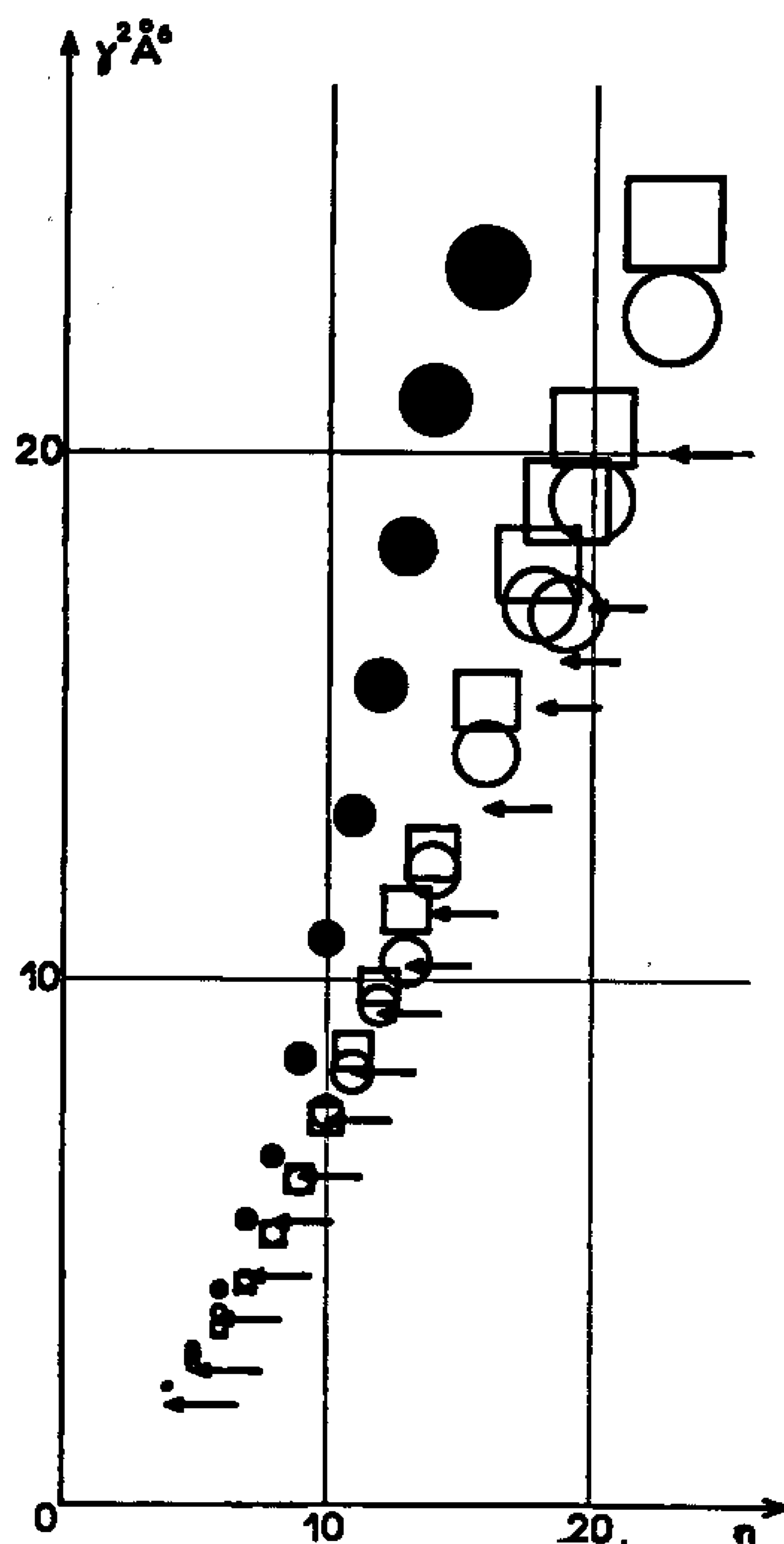
On peut tenter d'interpréter la variation de l'anisotropie optique moléculaire en fonction de n à l'aide de la théorie de la valence optique [(2), (3)]. Rappelons que l'anisotropie optique moléculaire d'un alcane de conformation donnée est reliée très simplement aux anisotropies optiques γ_C et γ_H des liaisons C—C et C—H (on admet que seules les conformations trans et gauches sont permises :

$$(1) \qquad \gamma_n^2 = \Gamma^2\left[\frac{4}{3}(n_1^2+n_2^2+n_3^2+n_4^2)-\frac{1}{3}(n-1)^2\right]=\Gamma^2\Lambda^2,$$

avec $\Gamma = \gamma_C - 2\gamma_H$; n_1, n_2, n_3, n_4 sont les nombres de liaisons C—C parallèles respectivement aux quatre diagonales d'un cube pris comme référence [(2), (4)]. De même l'anisotropie optique moléculaire moyenne $\overline{\gamma_n^2}$ d'un alcane, à la température T, s'écrit

$$\overline{\gamma_n^2} = \Gamma^2 \sum_i x_i(\Delta E, T) \, \Lambda_i^2 \text{ (conformation)}. \tag{2}$$

Dans cette expression ΔE est la différence d'énergie à 0°K entre le conformère gauche le plus stable et conformère entièrement trans



Anisotropies optiques moléculaires γ^2 théoriques (←) et expérimentales d'alcanes normaux (C_nH_{2n+2}) : liquides (●) et en solution dans le tétrachlorure de carbone (○) et le cyclohexane (□).

(« zigzag »), x_i est la fraction molaire du conformère i dans le mélange d'isomères de rotation; elle est fonction de ΔE et de T, tandis que Λ_i^2 ne dépend que de la conformation de l'isomère i.

Lorsque le nombre n dépasse quelques unités le nombre de conformations possibles d'un alcane normal croît très rapidement (3^{n-3}). C'est pourquoi il a été nécessaire de faire appel à une calculatrice électronique « I. B. M. 7044 » pour calculer $\overline{\gamma_n^2}$ quand n est supérieur à 10; même dans ce cas, la durée du calcul direct selon l'équation (2) devient abusive dès que n dépasse 16. La mise au point d'une méthode par récurrence a permis de déterminer $\overline{\gamma_n^2}$ pour des valeurs élevées de n (supérieures à 30) en un temps très court.

Les valeurs théoriques de $\overline{\gamma_n^2} = f(\Delta E, \Gamma, T, n)$ ainsi calculées ont permis de paramétrer la courbe expérimentale $\overline{\gamma_n^2} = f(n)$.

Pour un nombre d'atomes de carbone inférieur à 14, on obtient un bon accord entre la théorie et l'expérience avec les valeurs suivantes des paramètres :

$$\Delta E = 600 \pm 50 \text{ cal.mole}^{-1}; \qquad \Gamma = 0,87 \pm 0,02 \text{ Å}^3.$$

Cette valeur de ΔE, légèrement plus faible que celle trouvée précédemment (780 cal.mole^{-1}) quand l'interprétation portait sur un nombre plus limité d'alcanes est en bon accord avec les valeurs expérimentales proposées par d'autres auteurs [(2), (5)].

On peut expliquer la différence entre les valeurs de $\overline{\gamma_n^2}$ d'un alcane liquide et en solution par l'existence d'un ordre à courte distance dans les liquides purs; cet ordre apparaîtrait même en solution quand le nombre d'atomes de carbone est élevé, ce qui expliquerait le désaccord entre les valeurs théoriques et expérimentales de γ_n^2 des alcanes en solution quand n est supérieur à 13. Une étude approfondie de ce phénomène par Diffusion Rayleigh Dépolarisée sera publiée prochainement.

(*) Séance du 30 janvier 1967.

(1) C. Clément et P. Bothorel, *J. Chim. phys.*, 1964, p. 878-883.
(2) C. Clément et P. Bothorel, *J. Chim. phys.*, 1964, p. 1262-1270.
(3) M. V. Volkeinstein, *Configurational statistics of polymeric chains*, Wiley, New York, 1963.
(4) R. P. Smith et E. M. Mortensen, *J. Chem. Phys.*, 32, 1960, p. 502-507.
(5) O. G. Lewis, *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, p. 2693-2696.

(*Institut de Magnétochimie du C.N.R.S., « Brivazac », Pessac, Gironde.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Cristallisation des organomagnésiens acétyléniques.*

Note (*) de Mlle **Marie-Claire Perucaud**, MM. **Jean Ducom** et **Maurice Vallino**, présentée par M. Jean Wyart.

Les solutions de bromure de phényléthynylmagnésium dans le tétrahydrofuranne fournissent simultanément des cristaux solvatés de bromure de magnésium et de bis-(phényléthynyl) magnésium, dont on donne les caractéristiques cristallographiques.

Dans le cadre d'une étude physicochimique des organomagnésiens acétyléniques, nous nous sommes intéressés à leur cristallisation, en particulier à celle des solutions de bromure de phényléthynylmagnésium dans le tétrahydrofuranne (THF), préparées par action du phénylacétylène sur le bromure d'éthylmagnésium.

Contrairement à ce qui se passe pour les organomagnésiens saturés ([1]), le solide contient un excès de dérivé symétrique $Mg(C_8H_5)_2$ et sa redissolution dans du solvant pur, suivie d'une évaporation partielle, l'enrichit encore. Mais les analyses de ces solides se révèlent peu reproductibles : divers échantillons du même précipité n'ont pas la même composition, ce qui suggère une hétérogénéité confirmée par l'aspect des cristaux; on distingue en effet facilement des plaquettes et des aiguilles. Une étude radiocristallographique a été entreprise pour préciser ces remarques.

Les plaquettes appartiennent au système quadratique :

$$a = 7,84 \pm 0,02\,\text{Å}, \qquad c = 17,30 \pm 0,05\,\text{Å};$$

Groupe spatial : $P\,4_2 2_1 2$.

Ces caractéristiques sont proches de celles indiquées par F. Schroder ([2]), pour le composé $MgBr_2$, 4THF.

Par ailleurs, le spectre de poudre obtenu en broyant des plaquettes se révèle identique à celui d'un échantillon de $MgBr_2$, 4THF, préparé directement par action du brome sur le magnésium dans le tétrahydrofuranne, technique qui ne nous a permis d'obtenir que des microcristaux.

Une étude détaillée de la structure, actuellement en cours, a confirmé la disposition octaédrique des atomes de brome et d'oxygène autour du magnésium, avec les distances interatomiques suivantes :

$$\text{Mg-Br} = 2,75\,\text{Å}, \qquad \text{Mg-O} = 2,10\,\text{Å}.$$

Quant aux aiguilles, nous en avons trouvé deux sortes, appartenant toutes deux au système triclinique :

Forme I :

$$a = 9,63 \pm 0,05\,\text{Å}, \qquad b = 11,05 \pm 0,05\,\text{Å}, \qquad c = 17,00 \pm 0,05\,\text{Å};$$
$$\alpha = 98^\circ 10', \qquad \beta = 94^\circ 40', \qquad \gamma = 117^\circ, \qquad V = 1576\,\text{Å}^3;$$
$$\text{Groupe spatial : } P\bar{1}; \qquad Z = 2.$$

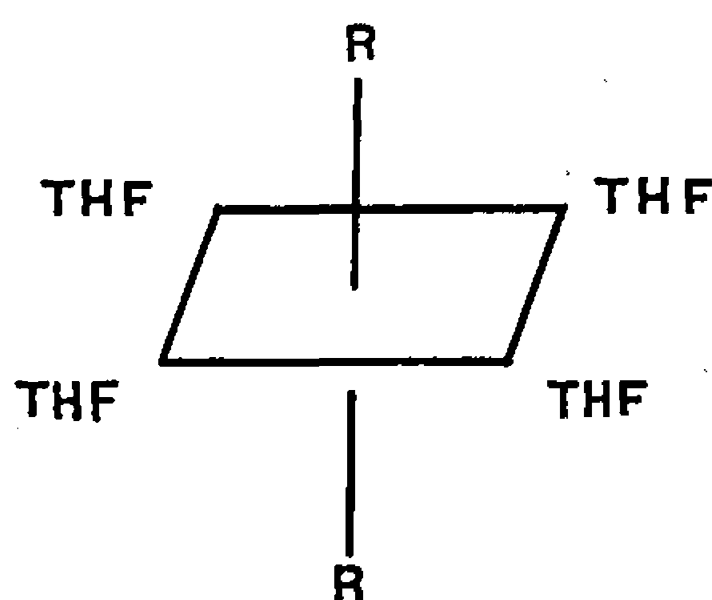
Forme II :

$$a = 8,57 \pm 0,05\,\text{Å}, \quad b = 15,53 \pm 0,05\,\text{Å}, \quad c = 11,02 \pm 0,05\,\text{Å};$$
$$\alpha = 124^\circ 15', \quad \beta = 80^\circ 15', \quad \gamma = 136^\circ 30', \quad V = 770\,\text{Å}^3;$$

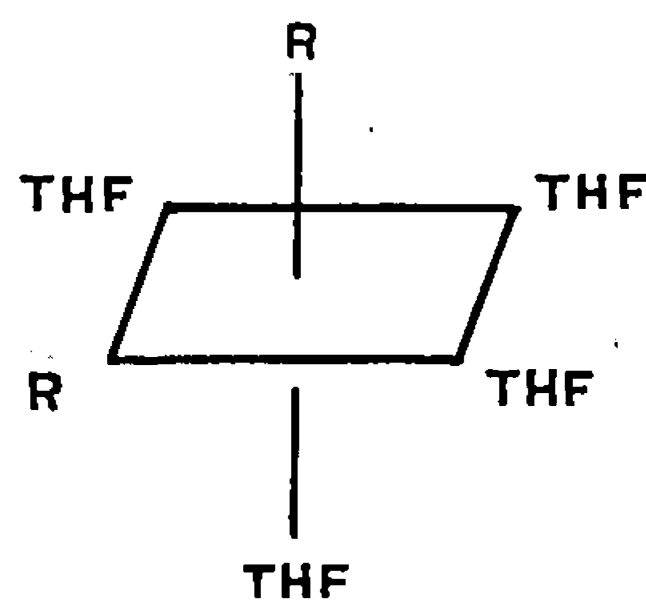
Groupe spatial P 1 ou P $\bar{1}$, $Z = 1$.

La présence d'un centre de symétrie pour la forme I résulte d'une étude statistique portant sur la répartition des intensités des réflexions; les résultats des tests statistiques effectués pour la forme II n'ont pas été concluants.

Pour ces deux espèces, nous n'avons pas trouvé de cristaux uniques mais seulement des assemblages formés de deux individus accolés selon la même loi de macle. L'espèce I donne des associations de deux cristaux symétriques par rapport au plan réticulaire (010); dans le cas de l'espèce II,



Forme *trans*.



Forme *cis*.

les deux individus en relation de macle sont symétriques par rapport au plan réticulaire (100).

Les paramètres linéaires et angulaires des mailles élémentaires des deux espèces ont été définis de telle sorte que les plans de macle soient des plans réticulaires simples.

Par cristallisation à partir d'une solution de bis-(phényléthynyl) magnésium nous avons pu obtenir les mêmes aiguilles et déterminer leur composition qui correspond à $(C_6H_5\text{-}C\equiv C)_2Mg$, 4THF. La densité mesurée est $d = 1,10 \pm 0,05$; les densités calculées sont respectivement : $d_I = 1,08$ et $d_{II} = 1,10$.

Ceci suggère qu'on ait deux structures moléculaires différentes du même composé; nous pensons qu'il pourrait s'agir d'une isomérie *cis-trans* dans un complexe octaédrique.

La détermination des structures atomiques a été entreprise pour éclaircir ce point.

Il est à remarquer qu'à partir de solutions d'organomagnésiens mixtes nous n'avons jamais obtenu de cristaux du composé mixte $C_6H_5C\equiv CMgBr$ mais seulement un mélange de bromure de magnésium et de dérivé symétrique.

Quadratique $MgBr_2$, 4 THF ($P4_22_12$).

$\frac{I}{I_0}$.	$d_{mes} \pm dm.$	$d_{calc.}$	h, k, l.
10	8,29 ± 0,48	8,64	0 0 2
5	5,47 ± 0,19	5,51	1 1 0
		5,28	1 1 1
9	4,14 ± 0,09	3,99	1 1 3
10	3,80 ± 0,09	3,80	0 2 1
		3,78	1 0 4
2	3,60 ± 0,06	3,56	0 2 2
5	3,40 ± 0,05	3,40	1 1 4
4	3,10 ± 0,05	3,12	1 2 0
5	2,93 ± 0,04	2,93	1 1 5
		2,89	0 2 4
5	2,75 ± 0,05	2,75	2 2 0
		2,72	2 2 1
		2,72	1 2 4
2	2,63 ± 0,03	2,64	2 2 2
3	2,51 ± 0,03	2,50	3 1 0
		2,49	2 2 3
3	2,42 ± 0,03	2,39	1 3 2
3	2,29 ± 0,03	2,34	2 2 4
		2,32	0 2 6
		2,28	1 3 3

Triclinique I $(C_6H_5)_2Mg$, 4 THF ($P\bar{1}$)

$\frac{I}{I_0}$.	$d_{mes} \pm dm.$	$d_{calc.}$	h, k, l.
5	9,90 ± 0,51	9,64	0 1 0
7	8,45 ± 0,24	8,48	1 0 0
		8,25	0 0 1
6	7,40 ± 0,24	7,50	0 1 1
		7,17	1 0 1
6	6,23 ± 0,20	6,42	$\bar{1}$ 0 2
10	5,11 ± 0,13	5,25	0 $\bar{1}$ 3
		5,05	$\bar{1}$ 0 3
8	4,81 ± 0,01	4,82	0 2 0
		4,80	$\bar{2}$ 1 0
10	4,67 ± 0,14	4,58	0 $\bar{2}$ 2
8	4,22 ± 0,01	4,24	2 0 0
7	4,12 ± 0,01	4,14	0 $\bar{1}$ 4
5	3,98 ± 0,01	4,00	$\bar{1}$ 0 4
8	3,84 ± 0,01	3,85	0 2 2
5	3,73 ± 0,04	3,67	$\bar{2}$ 0 3
4	3,54 ± 0,14	3,58	0 1 4
		3,52	2 0 2
		3,46	$\bar{2}$ 3 0
6	3,25 ± 0,06	3,28	$\bar{2}$ 4 0
		3,22	$\bar{2}$ 3 0
5	2,98 ± 0,06	3,02	0 3 1
		2,91	$\bar{3}$ 3 0
3	2,79 ± 0,01	2,82	0 $\bar{3}$ 4
8	2,68 ± 0,03	2,67	$\bar{1}$ 4 0

Triclinique II $(C_6H_5)_2Mg$, 4 THF.

$\frac{I}{I_0}$.	$d_{mes} \pm dm.$	$d_{calc.}$	h, k, l.
5	9,64 ± 0,27	9,60	0 $\bar{1}$ 1
5	8,02 ± 0,25	8,28	0 0 1
		8,22	0 1 0
		8,22	$\bar{1}$ 1 0
5	6,13 ± 0,18	6,29	$\bar{1}$ 2 0
9	5,03 ± 0,09	5,20	0 $\bar{2}$ 1
6	4,73 ± 0,01	4,80	0 $\bar{2}$ 2
8	4,53 ± 0,01	4,52	0 1 1
10	4,15 ± 0,07	4,19	$\bar{1}$ 0 2
		4,14	0 0 2
		4,11	0 2 0
		4,08	$\bar{2}$ 2 0
9	3,96 ± 0,06	3,95	$\bar{1}$ 3 0
		3,90	$\bar{2}$ 3 0
10	3,74 ± 0,07	3,83	1 0 1
5	3,58 ± 0,05	3,60	$\bar{2}$ 1 0
3	3,37 ± 0,01	3,35	0 1 3
4	3,29 ± 0,02	3,28	0 $\bar{3}$ 1
7	3,22 ± 0,03	3,22	0 $\bar{3}$ 3
3	3,08 ± 0,04	3,14	$\bar{2}$ 4 0
6	2,98 ± 0,02	3,00	0 2 1
5	2,92 ± 0,02	2,88	$\bar{2}$ 0 2
5	2,77 ± 0,02	2,72	1 1 1
6	2,66 ± 0,03	2,67	0 3 4

Quant au degré de solvatation élevé (les organomagnésiens cristallisés déjà étudiés contiennent deux molécules de solvant par atome de magnésium) il est à rapprocher du faible encombrement au voisinage de l'atome de magnésium dû à un groupe acétylénique. De plus, le groupe phényléthynyl permet, grâce à sa structure conjuguée, de délocaliser les électrons fournis par les molécules de solvant.

Nous donnons ci-contre les spectres Debye-Scherrer des trois espèces étudiées.

(*) Séance du 23 janvier 1967.

(1) R. Hamelin et S. Goypiron, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2382; R. Hamelin et S. Hayes, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 692;

(2) F. Schroder, *Naturwissenschaften*, 53, n° 14, 1966, p. 360.

(Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de la Faculté des Sciences,
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e
et Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure,
Mécanismes Réactionnels,
24, rue Lhomond, Paris, 5e, associés au C. N. R. S.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Étude de l'influence de la polarité des phases stationnaires et de la température sur le temps de rétention des alcanes normaux en chromatographie de partage en phase gazeuse.* Note (*) de MM. **Robert Luft** et **Claude Pin**, présentée par M. Henri Normant.

Il est possible de relier la polarité d'une phase stationnaire à la pente d'une droite de référence judicieusement choisie et d'établir ainsi une échelle de polarité directement liée aux phénomènes expérimentaux.

La variation du temps de rétention avec la température est étudiée et une relation est proposée.

On caractérise souvent [1] la polarité d'une phase stationnaire par la pente d'une droite qui représente la variation du logarithme du temps de rétention t des alcanes normaux avec leur nombre n d'atomes de carbone

$$\log t = an + b. \tag{1}$$

En général on attribue aux deux extrémités d'une telle échelle de polarité des valeurs arbitraires (par exemple 0 et 100) mais il nous a paru plus intéressant d'établir une échelle dont la signification expérimentale serait en relation directe avec la pente d'une droite de référence.

Nous avons choisi d'effectuer nos mesures à la température de 25°C. Aussi, pour rester dans des conditions où le soluté, bien que liquide, possède une tension de vapeur élevée, le premier terme utilisable dans la série des alcanes normaux est le n-pentane (É 36°C) que nous avons retenu comme corps de référence.

Il nous est ainsi possible de déterminer des temps de rétention t_R rapportés à celui du n-pentane et de tracer à l'aide de la série n-pentane — n-hexane — n-heptane une droite de référence :

$$\log t_R = A(n - 5). \tag{2}$$

A l'aide de cette droite nous avons pu établir une échelle de polarité

$$\Gamma = (1 - 2A) \cdot 10^3. \tag{3}$$

Les valeurs Γ correspondant à sept phases stationnaires sont rassemblées dans le tableau I.

Lorsqu'on étend les mesures aux termes supérieurs de la série des alcanes normaux on s'aperçoit que les points représentatifs de ces derniers ne s'alignent pas exactement sur la droite de référence. Pour les phases stationnaires peu polaires la courbure est négative, elle est positive pour

TABLEAU I.

Phases stationnaires.	A.	r.
Tétraamylsilane	0,500	0
Squalane	0,496	8
Dioctylphtalate	0,483	34
S. E. 30	0,468	64
Diméthylsulfolane	0,424	148
Acide butylsulfurique	0,409	182
β, β'-oxydipropionitrile	0,373	254

les phases stationnaires fortement polaires comme le fait apparaître le tableau II.

La cause de ces écarts réside dans la non idéalité des solutions des alcanes normaux dans la phase stationnaire. Quelle que soit sa nature chimique, la caractéristique principale de cette dernière est sa faible volatilité. Dans le cas qui nous intéresse ici cela signifie que les alcanes normaux conduisent à des solutions qui se rapprochent d'autant plus de l'idéalité que la masse de l'alcane est plus élevée.

TABLEAU II.

Alcanes normaux.	Benzyldiphényle (78,5°C).		*n*-hexatriacontane (78,5°C).		Methoxy P. E. G. 350 (100°C).	
	$\log t_R$.	$\Delta \log t_R$.	$\log t_R$.	$\Delta \log t_R$.	$\log t_R$.	$\Delta \log t_R$.
Pentane	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Hexane	0,364	0,000	0,384	0,000	0,250	0,000
Heptane	0,721	—0,007	0,758	—0,010	0,505	+0,004
Octane	1,079	—0,013	1,128	—0,024	0,764	+0,013
Nonane	1,434	—0,022	1,491	—0,045	1,023	+0,022
Décane	1,787	—0,033	1,835	—0,085	1,283	+0,045

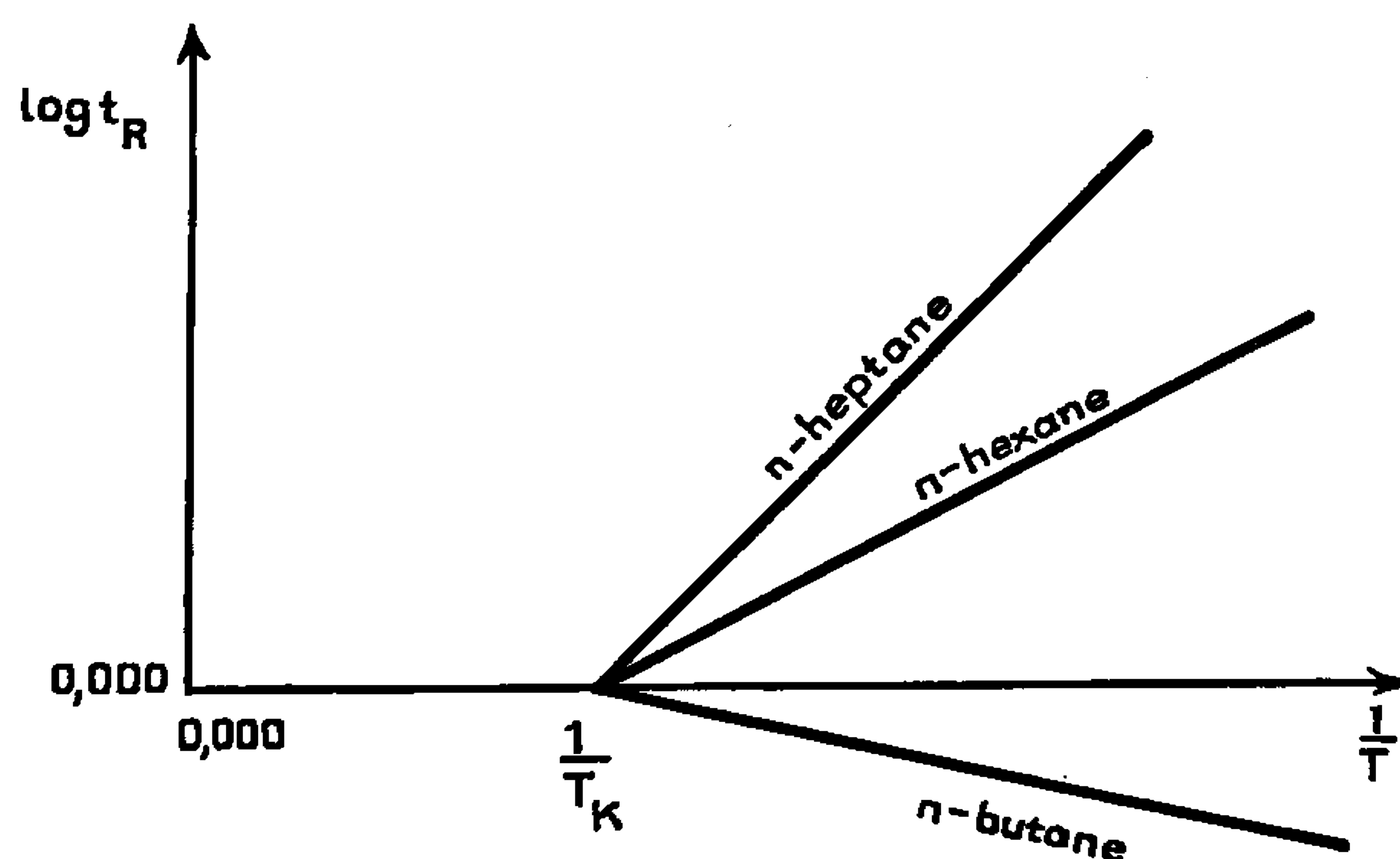
En fait, les résultats du tableau II montrent que les écarts augmentent avec la masse croissante de l'alcane. Cette contradiction n'est qu'apparente. Elle est liée au fait que nous avons pris comme référence le *n*-pentane qui est très éloigné de l'idéalité. Ce choix entraîne, comme conséquence, une croissance de $\Delta \log t_R$ avec le nombre d'atomes de carbone de l'alcane car il est de la forme

$$\Delta \log t_R = f(\log \gamma_n - \log \gamma_s), \tag{4}$$

où γ représente le coefficient d'activité de l'alcane en solution dans la phase stationnaire. Cette relation laisse apparaître que les écarts seront les plus faibles pour les termes à 5, 6 et 7 atomes de carbone, ce qui justifie le choix de notre droite de référence.

Comme l'ont montré Hoare et Purnell [2], la représentation graphique du logarithme du temps de rétention en fonction de l'inverse de la tempé-

rature absolue, pour une série homologue, correspond à un faisceau de droites convergeant en un point de coordonnées ($1/T_K$, o), lorsqu'on choisit l'un des corps de la série comme étalon de référence (*fig.*).



Ainsi, à l'aide d'un calcul simple, deux temps de rétention relatifs au *n*-pentane d'un même corps à deux températures T et T′ peuvent être reliés par l'expression

$$(5) \qquad \frac{\log t_R}{\log t'_R} = \frac{\frac{1}{T} - \frac{1}{T_K}}{\frac{1}{T'} - \frac{1}{T_K}} = \Phi\left(\frac{1}{T_K}\right).$$

Par conséquent, en tenant compte de la relation (1) on peut écrire

$$(6) \qquad \log t'_R = (an + b)\frac{1}{\Phi\left(\frac{1}{T_K}\right)}$$

et calculer à l'aide de cette relation les temps de rétention à une température T′ connaissant ceux à une température T.

Les valeurs caractéristiques $1/T_K$ ont été calculées pour sept phases stationnaires et groupées dans le tableau III.

TABLEAU III.

Phases stationnaires.	$\frac{1}{T_K}.10^{-3}$.
Diisodécyl phtalate	$0,594 \pm 0,012$
D. C. 200	$1,280 \pm 0,070$
Silicone grease	$1,487 \pm 0,053$
Hallcomid	$0,960 \pm 0,055$
Di-2-éthyl-hexyl-sebeccate	$1,190 \pm 0,130$
Polydiéthylène glycol succinate	$1,677 \pm 0,177$
S. E. 30	$1,104 \pm 0,102$

Nous avons mis en œuvre l'étude des facteurs sur lesquels la polarité d'une phase stationnaire influe de façon très nette.

Cette méthode de base, mise au point à l'aide des alcanes normaux, est applicable aux isoalcanes, néoalcanes etc. et à des familles de corps possédant d'autres fonction chimiques, en particulier les alcènes.

(*) Séance du 23 janvier 1967.

(1) N. H. Ray, *J. Appl. Chem.*, 4, 1954, p. 21.
(2) M. R. Hoare et J. H. Purnell, *Research, London*, 8, 1955, S. 41.

(Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences, parc Vairose, Nice, Alpes-Maritimes.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Un nouveau type de bronzes oxygénés : les bronzes mixtes de vanadium et de molybdène à insertion de lithium.* Note (*) de MM. **Jean Galy**, **Jacques Darriet** et **Daniel Canals**, présentée par M. Paul Pascal.

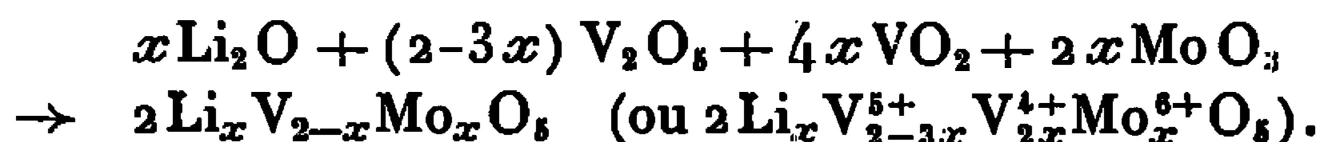
Par synthèse directe à 650°C à partir des oxydes Li_2O, V_2O_5, VO_2 et MoO_3, les auteurs obtiennent une nouvelle famille de bronzes oxygénés de formule $Li_xV_{2-x}Mo_xO_5$. Deux phases sont mises en évidence : une phase α orthorhombique ($0 < x \leq 0,04$) et une phase β monoclinique ($0,17 \leq x \leq 0,45$), isotypes de $Li_xV_2O_5$ α et β avec substitution partielle de vanadium V par le molybdène VI et le vanadium IV; leurs caractères cristallographiques ont été étudiés.

On sait que dans les phases $M_xV_2O_5$ des ions M^+, M^{2+} ou M^{3+} s'insèrent dans un réseau $(V_2O_5)_n$, dont la structure dépend essentiellement de la nature de l'élément M et de son taux d'insertion x [(1), (2)].

J. Galy a notamment étudié la série $Li_xV_2O_5$ caractérisée par trois types de structures différents : une phase orthorhombique $Li_xV_2O_5\alpha$, solution solide d'ions Li^+ dans la maille de l'anhydride vanadique V_2O_5 ($0 < x \leq 0,13$ à 650°C), une phase monoclinique $Li_xV_2O_5\beta$ ($0,22 \leq x \leq 0,62$), une phase orthorhombique $Li_xV_2O_5\gamma$ ($0,88 \leq x \leq 1$) (3).

Les propriétés magnétiques et électriques de ces composés permettent, en localisant les électrons *d*, de les formuler schématiquement $Li_xV_{2-x}^{5+}V_x^{4+}O_5$. Nous nous sommes efforcés de remplacer partiellement le vanadium par le molybdène : la proximité des « rayons ioniques » et la stabilité du molybdène VI par rapport au vanadium IV permettaient d'espérer en effet une substitution du couple Mo^{6+}-V^{4+} au vanadium pentavalent. Nous nous sommes limités dans cette Note à l'étude des phases pour lesquelles le taux de substitution du vanadium par le molybdène était égal au taux d'insertion du lithium.

La méthode de préparation choisie était la synthèse en tube d'or scellé sous vide à partir des oxydes simples. Après deux traitements de 24 h à 650°C séparés par un broyage, les produits obtenus subissaient une trempe à l'eau :



$$x\,Li_2O + (2-3x)\,V_2O_5 + 4x\,VO_2 + 2x\,MoO_3 \rightarrow 2\,Li_xV_{2-x}Mo_xO_5 \quad (\text{ou } 2\,Li_xV_{2-3x}^{5+}V_{2x}^{4+}Mo_x^{6+}O_5).$$

Pour les valeurs croissantes de x l'analyse radiocristallographique a permis de mettre en évidence les phases suivantes :

- $0 < x \leq 0,04$: une phase α isotype de $Li_xV_2O_5\alpha$;
- $0,04 < x < 0,17$: le système biphasé $\alpha + \beta$;
- $0,17 \leq x \leq 0,45$: une phase β monoclinique isotype de $Li_xV_2O_5\beta$;
- $0,45 < x < 0,667$: la phase $Li_{0,45}V_{1,55}Mo_{0,45}O_5\beta + VO_2 + Li_2Mo_2O_7$;
- $x = 0,667$: les deux phases $Li_2Mo_2O_7$ et VO_2.

TABLEAU I.

$Li_x V_{2-x} Mo_x O_5$. $x = 0,04$ (phase α).

h, k, l,	d_{obs} (Å).	d_{calc} (Å).	$\frac{I}{I_0}$.
2 0 0	5,75	5,74	20
0 0 1	4,35	4,36	100
1 0 1	4,07	4,07	32
2 0 1	3,47	3,47	8
1 1 0	3,40	3,40	32
4 0 0	2,873	2,871	50
0 1 1	2,756	2,757	12
1 1 1	2,680	2,681	5
3 1 0	2,606	2,607	8
0 0 2	2,180	2,179	28
1 0 2	2,142	2,140	12
4 1 1	1,988	1,989	6
6 0 0	1,915	1,914	7
3 0 2	1,894	1,893	10
0 1 2	1,858	1,858	6
1 1 2	1,834	1,834	<2
0 2 0	1,781	1,780	3
6 0 1	1,755	1,752	3
4 0 2	1,735	1,736	<2
0 2 1	1,647	1,648	2
1 2 1	1,631	1,631	<2
2 2 1	1,584	1,584	<2
6 1 1	1,575	1,572	<2
4 1 2	1,562	1,560	3

$Li_x V_{2-x} Mo_x O_5$. $x = 0,30$ (phase β).

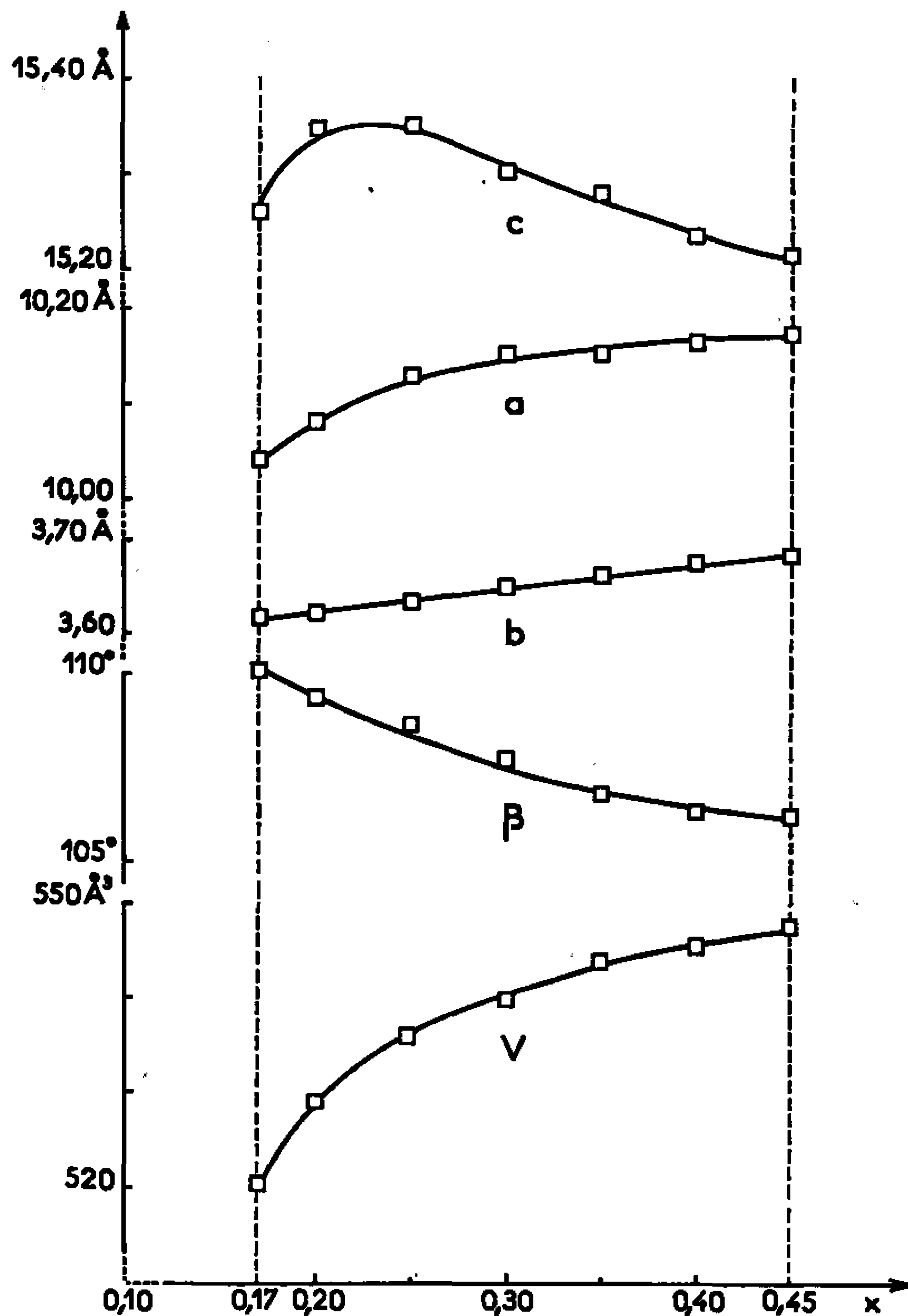
h, k, l,	d_{obs} (Å).	d_{calc} (Å).	$\frac{I}{I_0}$.
1 0 0	9,65	9,66	90
0 0 2	7,27	7,28	100
1 0 $\bar{2}$	6,91	6,92	17
1 0 2	5,11	5,12	5
2 0 0	4,82	4,83	27
1 0 $\bar{4}$	3,814	3,814	6
0 0 4	3,642	3,642	17
2 0 2	3,556	3,557	21
1 1 $\bar{1}$	3,404	3,405	20
1 1 1	3,249	3,246	6
3 0 0	3,218	3,221	19
1 0 4	3,110	3,109	60
3 0 $\bar{4}$	2,886	2,890	40
2 1 $\bar{3}$	2,728	2,728	11
4 0 $\bar{2}$	2,532	2,536	15
3 1 1	2,475	2,475	6
4 0 0	2,412	2,416	13
4 0 $\bar{4}$	2,372	2,375	11
3 0 $\bar{6}$	2,305	2,307	5
2 1 $\bar{5}$; 0 1 5	2,276	2,279 ; 2,276	10
1 0 6	2,204	2,201	40
5 0 $\bar{2}$	2,026	2,028	7
5 0 $\bar{4}$	1,973	1,975	25
2 0 6	1,947	1,944	6
2 0 $\bar{8}$	1,908	1,907	7
1 0 $\bar{8}$; 4 1 $\bar{5}$	1,897	1,898 ; 1,898	7
2 2 0 ; 3 0 6	1,705	1,706 ; 1,705	7
6 0 $\bar{2}$; 5 1 $\bar{5}$	1,684	1,685 ; 1,685	7
2 2 $\bar{4}$; 6 0 0	1,610	1,613 ; 1,611	7

Nous avons étudié les caractères cristallographiques des phases $Li_x V_{2-x} Mo_x O_5 \alpha$ et $Li_x V_{2-x} Mo_x O_5 \beta$, qui se présentent sous forme de poudres de couleur bleu acier.

La phase α est caractérisée par une insertion de lithium dans un réseau de V_2O_5, dans lequel le vanadium est partiellement remplacé par le molybdène ; cette substitution diminue sensiblement la quantité de lithium insérable. Le tableau I donne le dépouillement du spectre de diffraction X de la phase $Li_{0,04} V_{1,96} Mo_{0,04} O_5$ obtenu à partir du rayonnement K_α du cuivre ; l'indexation est effectuée par comparaison avec $Li_{0,04} V_2 O_5 \alpha$

à l'aide des paramètres suivants : $a = 11,485 \pm 0,009$ Å, $b = 3,561 \pm 0,004$ Å, $c = 4,357 \pm 0,006$ Å (groupe spatial D_{2h}^{13}). La densité mesurée $d = 3,40 \pm 0,03$ est en bon accord avec la densité calculée $d_x = 3,43$ pour deux motifs $Li_{0,04}V_{1,96}Mo_{0,04}O_5$ par maille.

Nous avons isolé après fusion à 720°C un monocristal d'une phase β de composition $Li_{0,30}V_{1,70}Mo_{0,30}O_5$. L'étude radioacristallographique confirme



l'isotypie avec $Li_xV_2O_5$ β. Les paramètres sont : $a = 10,148 \pm 0,009$ Å, $b = 3,647 \pm 0,004$ Å, $c = 15,298 \pm 0,009$ Å et $\beta = 107°43' \pm 15'$. Le groupe spatial est A 2/m. La densité mesurée $d = 3,62 \pm 0,03$ implique six motifs $Li_{0,30}V_{1,70}Mo_{0,30}O_5$ par maille ($d_x = 3,65$). Le spectre de diffraction X a été indexé (tableau I).

Nous avons suivi l'évolution des paramètres a, b, c et β ainsi que du volume V de la maille élémentaire en fonction de la composition en nous appuyant sur une technique d'étalonnage par le germanium. La figure montre que le remplacement progressif du vanadium par le molybdène affecte de manière très sensible le volume de la maille, qui croît rapidement avec le taux de substitution ; l'allure de la courbe de variation, qui diffère nettement d'une droite, semble impliquer un mode de substitution non statistique. L'influence marquée de l'introduction du molybdène dans

la maille cristalline contraste avec la très faible modification de paramètres précédemment observée en fonction du taux d'insertion; le lithium occupe en effet des « tunnels » de section importante, dont le taux de remplissage n'affecte donc pratiquement pas le squelette oxygéné du réseau.

Ce travail a été étendu récemment à d'autres éléments d'insertion. Des familles de bronzes oxygénés mixtes de sodium $Na_xV_{2-x}Mo_xO_5$ feront l'objet d'une prochaine publication ([4]).

(*) Séance du 6 février 1967.

([1]) P. Hagenmuller, J. Galy, M. Pouchard et A. Casalot, *Mat. Res. Bull.*, 1, 1966, p. 45.

([2]) P. Hagenmuller, J. Galy, M. Pouchard et A. Casalot, *Mat. Res. Bull.*, 1, nº 2, 1966, p. 95.

([3]) J. Galy, *Thèse doctorat d'État*, Bordeaux, 1966.

([4]) La Direction des Recherches et Moyens d'Essais nous a aidé matériellement pour ce travail.

(*Service de Chimie minérale*
de la Faculté des Sciences de Bordeaux, associé au C. N. R. S.,
351, *cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Thermolyse du carbonate de manganèse dans l'air.* Note (*) de MM. **Jules Lamure** et **Claude Iltis**, présentée par M. Paul Pascal.

La thermolyse du carbonate de manganèse humide est comparée à celle du carbonate anhydre. La principale différence apparaît au cours du passage de MnO_2 à Mn_2O_3. Avec le sel humide on observe la formation intermédiaire de la phase Mn_5O_8 stable entre 520 et 600°, tandis qu'avec le sel anhydre le passage par la composition $MnO_{1,55}$ est seulement marqué par un ralentissement de la décomposition.

Les divergences relevées dans la bibliographie relative à la décomposition thermique du carbonate de manganèse dans l'air portent aussi bien sur la température à laquelle elle débute que sur les produits qui apparaissent successivement. Il semble qu'elles soient dues en partie à ce que le carbonate utilisé n'était pas complètement sec. En effet, le carbonate précipité à froid ou à la température d'ébullition de l'eau retient toujours une certaine quantité d'eau dont il ne peut être débarrassé complètement sans altération. Même à froid, au cours de la dessiccation il perd un peu de CO_2 et prend, même sous vide, une teinte marron légère au début, mais s'accentuant d'autant plus rapidement qu'il est initialement plus humide. Nous avons constaté par des analyses faites sur des produits abandonnés dans un dessiccateur que c'est la conséquence de l'oxydation progressive d'une partie de Mn^{2+} en Mn^{4+}.

Le seul procédé nous ayant permis de préparer le carbonate exempt d'eau est une modification de celui employé autrefois par De Sénarmont [1] et récemment par Kissinger [2]. Nous avons opéré par double décomposition entre des solutions de $MnCl_2$ et de K_2CO_3 en effectuant leur mélange à 160° et sous pression de CO_2 dans un autoclave. Après lavage et séchage le carbonate ainsi obtenu est anhydre, blanc, bien cristallisé et demeure indéfiniment stable.

Sa thermolyse a été comparée à celle du carbonate humide. Certaines étapes de la décomposition pouvant passer inaperçues si le chauffage est trop rapide, nous avons utilisé des régimes d'ascension de la température compris entre 75 et 300°/h sans observer de différences dans la succession des transformations. Les résultats rapportés ici ont été obtenus sur des masses de 0,200 g avec une vitesse d'ascension de la température de 150°/h. Les données de la thermogravimétrie ont été contrôlées par radiocristallographie et par analyse chimique, les différentes phases ayant été isolées au moment de leur apparition ou reproduites par chauffage isotherme aux températures convenables.

Décomposition du carbonate sec (*fig.* 1). — Aucune perte de masse n'est appréciable avant 327°, ce qui est en bon accord avec les observations de Kissinger [2].

Jusqu'à 440° (trajet AB) le seul produit identifiable est le dioxyde contenant un peu plus d'oxygène que sa composition théorique MnO_2, mais il n'apparaît pas si la vitesse d'ascension est supérieure à 420°/h. Il est cependant probable que l'oxyde MnO le précède, ce que d'autres auteurs ont observé [(3), (4)]. Aucun signe ne laisse entrevoir la formation d'un composé entre MnO et le carbonate. Cette étape est la seule dans laquelle l'air semble intervenir directement, la suite des transformations sous l'effet de l'élévation de la température étant celle du dioxyde.

De 440 à 485° (trajet BC) le dioxyde qui admet un domaine assez étendu de non stœchiométrie [(5), (6)] perd progressivement de l'oxygène jusqu'à

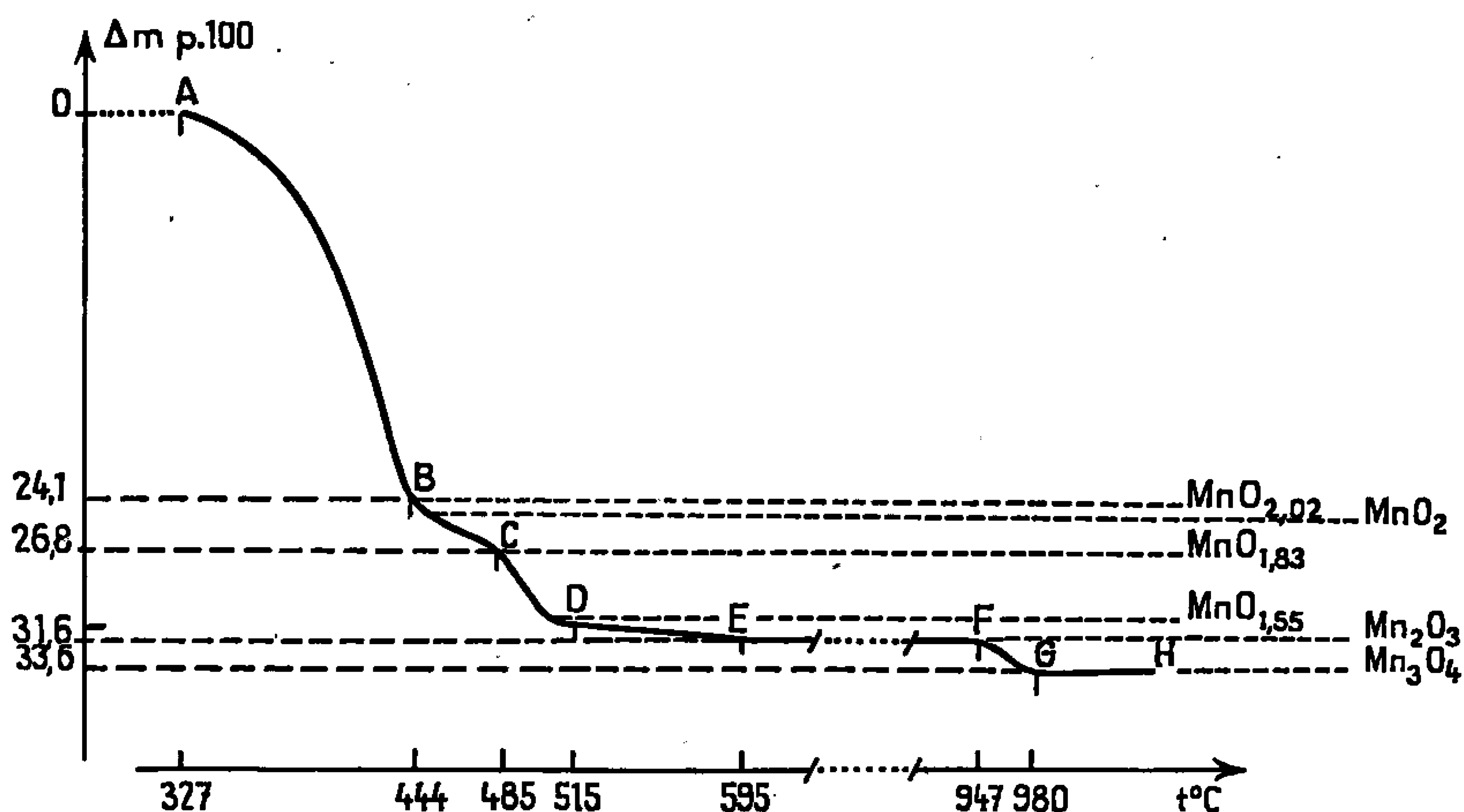


Fig. 1. — Thermolyse de $MnCO_3$ anhydre. Ascension de température : 150°/h.

$MnO_{1,83}$ dans nos conditions expérimentales sans changement de la nature de la phase.

A partir de 485° (point C) sa décomposition conduit au sesquioxyde. Cependant, à condition encore que la vitesse d'ascension ne soit pas trop élevée, le passage n'est pas direct, mais se fait (trajet CD) par l'intermédiaire du composé $MnO_{1,55}$ dont le diagramme de rayons X est comparable à celui de α-Mn_2O_3 et qui n'est qu'une solution d'oxygène dans le réseau de α-Mn_2O_3, comme c'est maintenant prouvé (6). Stable jusqu'à 515° il perd ensuite lentement l'oxygène excédentaire (trajet DE). Sa formation est cependant assez inattendue puisque d'après Brenet (6) il n'apparaît pas au cours de la thermolyse de β-MnO_2 (type pyrolusite) obtenu par voie sèche, mais se manifeste seulement avec β-MnO_2 résultant de la transformation par chauffage des formes α et γ préparées d'ordinaire par voie humide. Ceci, comme la composition variable de la phase dioxyde, semble montrer que celle-ci est initialement formée sous une des variétés α ou γ

puisqu'il est établi que la pyrolusite est la seule variété correspondant à la formule stœchiométrique MnO_2, mais une étude plus précise que nous n'avons pu faire demanderait à être réalisée.

A 595° apparaît le premier palier réel de la décomposition. Particulièrement étendu, il correspond au domaine de stabilité de α-Mn_2O_3 stœchiométrique qui dès 950° se décompose rapidement et directement en Mn_3O_4 quadratique.

Décomposition du carbonate humide. — Nous l'avons étudiée sur des produits retenant de 1 à 18 % d'eau. La figure 2 représente l'évolution de deux produits contenant 5 et 9 % d'eau. Pour permettre la comparaison

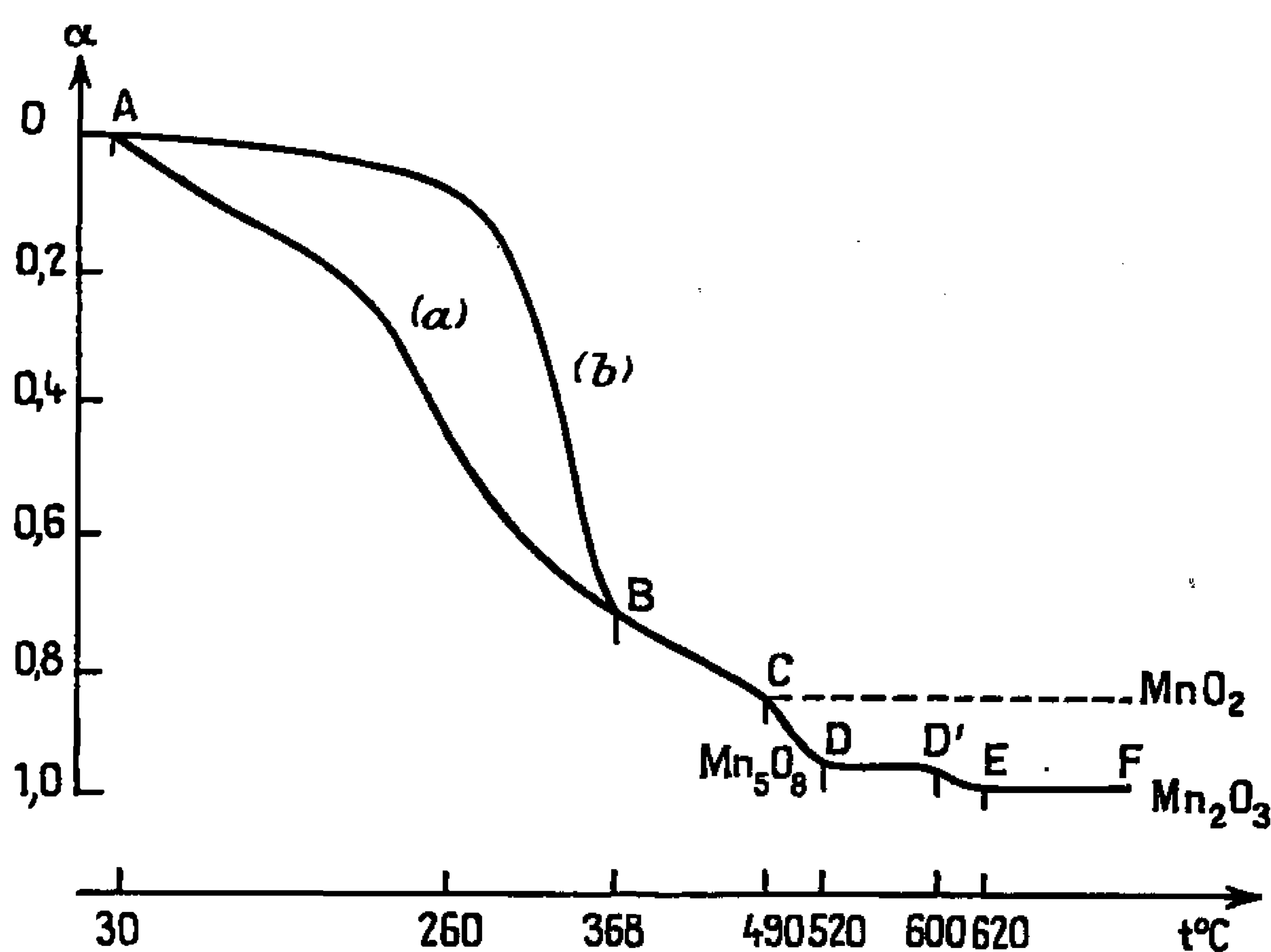


Fig. 2. — Thermolyse du carbonate de manganèse contenant : (a) 9 % d'eau; (b) 5 % d'eau. Ascension de température : 150°/h.

l'avancement α de la décomposition a été exprimé en rapportant les pertes de masse enregistrées à celle qui correspond au palier de stabilité de Mn_2O_3 sur chaque courbe.

La perte de masse, qui est visible dès 30° avec les produits les plus humides, débute d'autant plus bas et se fait d'autant plus rapidement que le carbonate renferme davantage d'eau, mais dès le début la perte d'eau est toujours accompagnée d'un départ de CO_2. Les courbes se distinguent tant que H_2O et CO_2 ne sont pas totalement éliminés. Au-delà, elles se confondent et comme précédemment représentent la décomposition de MnO_2.

Cependant, contrairement à ce qu'on observe avec le carbonate anhydre, le passage de MnO_2 à α-Mn_2O_3 ne se fait pas par l'intermédiaire de la solution $MnO_{1,55}$ d'oxygène dans Mn_2O_3. Par contre apparaît une phase identique à la phase Mn_5O_8 observée par Leblanc [7] et étudiée récemment

par Oswald ([8]). Signalée par le palier DD′ elle est stable de 520 à 600° et se décompose ensuite directement en α-Mn_2O_3.

Au-delà de 600°, Mn_2O_3 est stable jusqu'à sa transformation directe en Mn_3O_4 qui se produit encore vers 950° en accord avec d'autres auteurs [([2]), ([9])]. L'existence de ce domaine étendu de stabilité ne laisse pas de doute sur sa formation au cours de la thermolyse du carbonate humide contrairement à des affirmations antérieures.

(*) Séance du 6 février 1967.

([1]) DE SÉNARMONT, *Ann. Chim. Phys.*, 3, 1850, p. 30; *Comptes rendus*, 28, 1848, p. 693.
([2]) KISSINGER, MC MURDIE et SIMPSON, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 39, 1956, p. 168.
([3]) BERGSTEIN et VINTERA, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 22, 1957, p. 884.
([4]) A. J. HEGEDUS et K. MARTIN, *Magy. Kem. Folyoirat.*, 72, 1966, p. 404.
([5]) P. DUBOIS, *Ann. Chim.*, 5, 1936, p. 431.
([6]) J. P. BRENET, J. P. GABANO et M. SEIGNEURIN, *XVIe Cong. int. Chim. pure et appl.*, Paris, 1957.
([7]) LEBLANC et WEHNER, *Z. Phys. Chem.*, A, 168, 1934, p. 59.
([8]) OSWALD, FEITKNECHT et WAMPETICH, *Nature*, 207, 1965, p. 72.
([9]) D. DOLIMORE et K. H. TONGE, 5e *Int. Symp. React. of Solids*, Munich, 1964.

(Laboratoire de Chimie minérale, Institut Catholique, 12, rue Cassette, Paris, 6e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une nouvelle phase ternaire* NbMnSi. Note (*)
de Mme **Jeannine Roy-Montreuil**, MM. **Bernard Deyris**, **Robert Fruchart** et **André Michel**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude cristallographique du système niobium-manganèse-silicium a permis l'identification du composé Nb Mn Si de maille hexagonale dont les caractéristiques permettent de le comparer à Fe_2P.

L'étude systématique du diagramme niobium-manganèse-silicium a montré l'existence de plusieurs phases ternaires. Parmi les différentes phases identifiées, il en est une dont la formule chimique correspond à Nb Mn Si. Cette phase se prépare par synthèse directe à partir des éléments pris dans un état de haute pureté à l'état pulvérulent. Le mélange des trois constituants dans les proportions calculées, placé dans une ampoule de silice scellée sous vide, subit un premier traitement de diffusion vers 700°C avant d'être porté à 1000°C pendant 3 jours. Le premier traitement à 700° qui permet une réaction incomplète des trois constituants atténue l'agressivité des éléments, en particulier du manganèse vis-à-vis de la silice. Le produit est finalement trempé à l'eau. L'homogénéité et la pureté sont contrôlées par diffraction X en utilisant un montage Seeman-Bohlin avec la raie K_{α_1} du fer et un diffractomètre avec la raie K_α du cuivre.

L'indexation du diagramme de diffraction permet d'attribuer à la phase Nb Mn Si une maille hexagonale dont les paramètres sont :

$$a = 6,416 \pm 0,001 \text{ Å},$$
$$c = 3,553 \pm 0,001 \text{ Å}.$$

Le tableau rassemble les résultats radiocristallographiques : les intensités sont exprimées par rapport à la raie 111 à qui est attribuée l'intensité 100.

h, k, l.	d_{mes} (Å).	I_{mes}.
1 0 0	—	0
0 0 1	$3,553_1$	3
1 1 0	$3,207_5$	12
1 0 1	$2,992_6$	9
2 0 0	$2,778_0$	11
1 1 1	$2,380_0$	100
2 0 1	$2,187_8$	80
2 1 0	$2,099_7$	51
3 0 0	$1,852_2$	13
2 1 1	$1,807_9$	6
0 0 2	$1,776_1$	24
1 0 2	—	0
3 0 1	—	0
2 2 0	$1,603_8$	2
1 1 2	$1,554_5$	4
3 1 0	$1,541_5$	13
2 0 2	$1,497_6$	5
2 2 1	—	2

L'apparition d'autres phases en présence de Nb Mn Si lorsqu'on impose des variations de composition de l'ordre de 3 %, la constance des paramètres cristallins dans les limites de la précision des mesures, montrent

que la phase NbMnSi ne présente pas d'écart à la composition stœchiométrique : chaque atome occupe vraisemblablement un site particulier.

La densité mesurée de 6,67 à 21°C conduit à adopter un motif de trois groupes NbMnSi par maille. La valeur des paramètres, le nombre de motifs par maille, l'absence de règles d'extinction systématique nous amènent à rapprocher cette phase des composés du type Fe_2P (1) et en particulier du siliciure Pd_2Si. La structure du type Fe_2P comporte deux sites différents pour les atomes métalliques et deux types de site pour les atomes de non-métal. Parmi les phases ternaires du type Fe_2P actuellement connues, il en est, telle Ni_6Si_2B (1), qui comporte deux sortes d'atomes non métalliques. La phase NbMnSi serait le premier exemple d'une organisation dans les deux sites métalliques de deux métaux différents.

(*) Séance du 6 février 1967.

(1) S. Rundqvist et F. Jellinek, *Acta Chem. Scand.*, 13, 1959, p. 425-432.

(Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences d'Orsay, Essonne.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Diagrammes X du bromite de lithium anhydre et hydraté et étude de la pyrolyse ménagée du bromite de lithium anhydre.* Note (*) de M. **René Diament**, présentée par M. Jean Wyart.

Description du processus de décomposition du bromite de lithium chauffé en atmosphère ordinaire et sous azote. On donne les diagrammes X de $LiBrO_2, H_2O$, de $LiBrO_2$ et de deux nouvelles phases (I) et (II) qui se forment lors de la pyrolyse du bromite de lithium.

Les méthodes de préparation des bromites alcalins et alcalino-terreux à l'état solide ont été rapidement développées depuis le travail original de Mme Breiss [1] sur $NaBrO_2, 3H_2O$. Kircher et Périat [2] ont indiqué les données relatives à l'élaboration du bromite de baryum cristallisé. Les variantes dans la préparation de divers bromites ont été déjà décrites ailleurs [3].

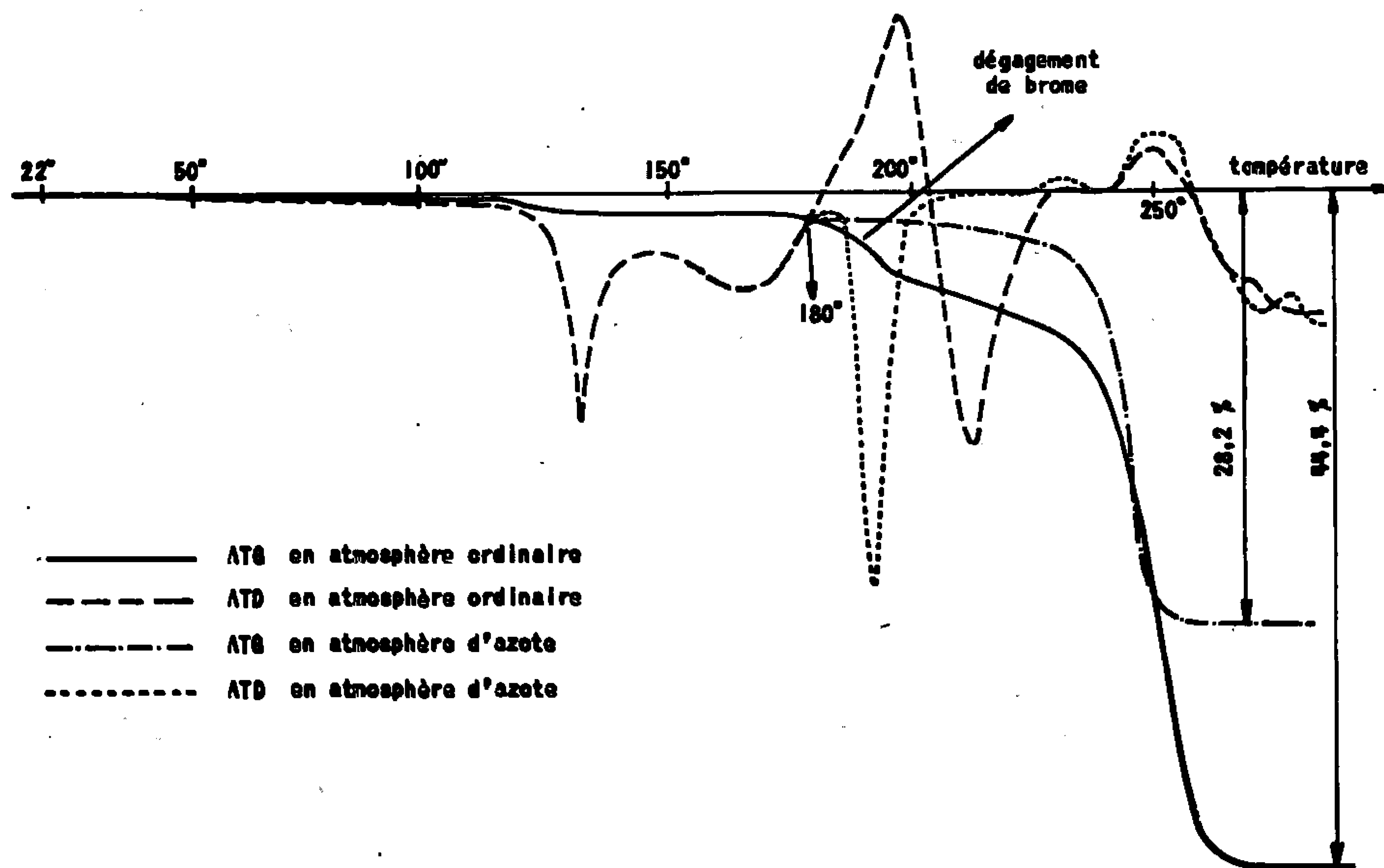


Fig. 1. — Courbes A. T. G. et A. T. D. de $LiBrO_2$.

Nous avons étudié, par analyses thermiques et par rayons X, tout spécialement le bromite de lithium à cause de sa particulière stabilité.

Le bromite $LiBrO_2, H_2O$, mis à notre disposition, a été préparé par la réaction



$$Ba(BrO_2)_2 + Li_2SO_4 + 2H_2O \rightarrow 2LiBrO_2, H_2O + BaSO_4.$$

Le bromite de lithium anhydre a été obtenu par déshydratation du précédent sous vide ou par chauffage à la vitesse de 150°/h jusqu'à 125°. Voici une analyse du bromite déshydraté sous vide :

$LiBrO_2$	94,4 %
$LiBrO_3$	2,35 »
LiBr	1,25 »
LiOH	0,5 »
Li_2CO_3	1,0 »

Les deux produits sont des solides cristallisés, d'une couleur jaune qui caractérise d'ailleurs tous les bromites alcalins et alcalino-terreux.

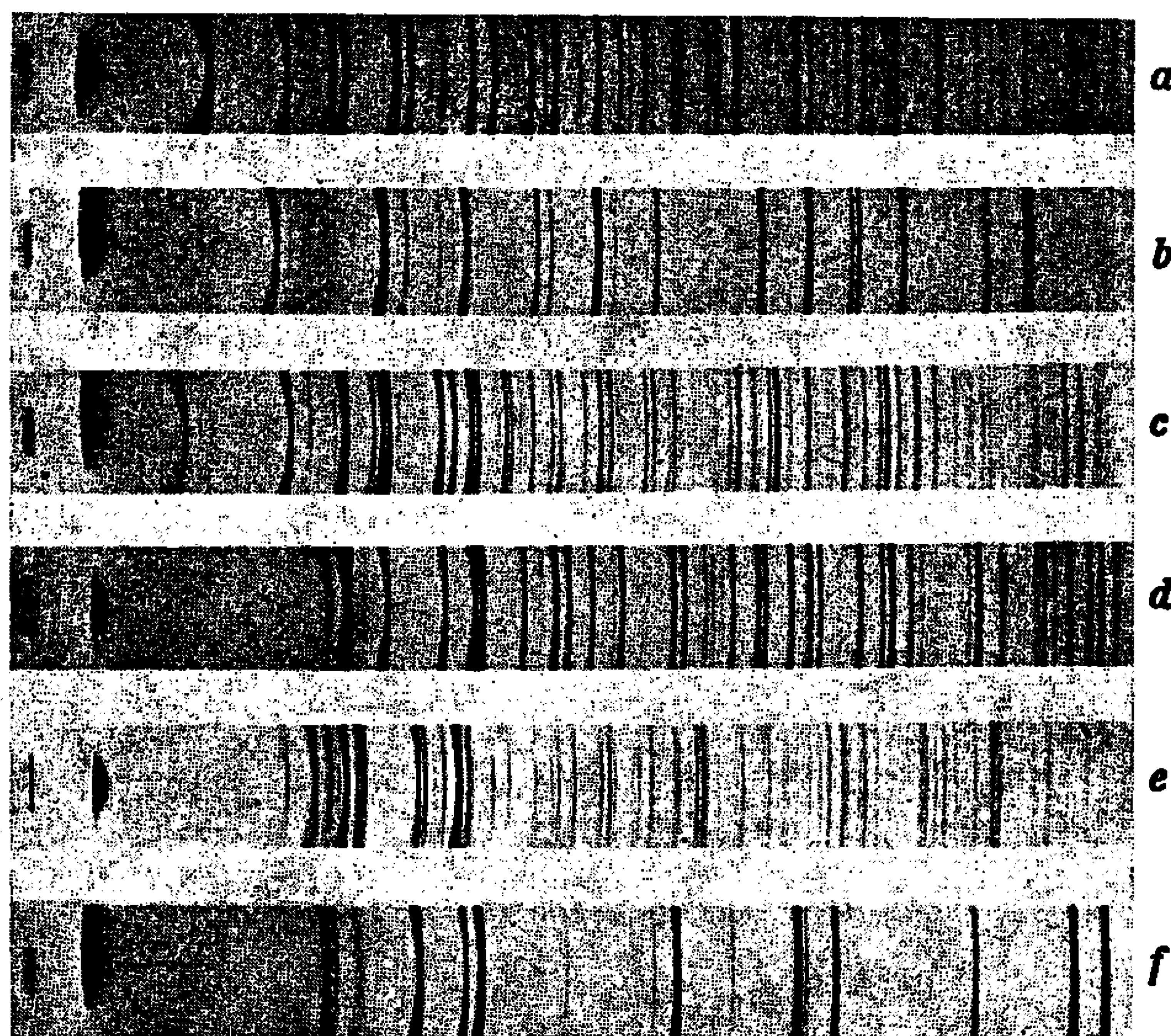


Fig. 2.

(*a*) $LiBrO_2$, H_2O; (*b*) $LiBrO_2$; (*c*) Phase (I); (*d*) $LiBrO_3$; (*e*) Phase (II); (*f*) LiBr + LiBr, H_2O.

Les analyses thermiques (A. T. G. et A. T. D.) de bromite de lithium anhydre ont été effectuées en atmosphère ordinaire et dans un courant d'azote R (vapeur d'eau : $<10^{-5}$ en volume). Les prises d'essais étaient de 250 mg et la vitesse de chauffe était, dans tous les cas, de 150°/h. La figure 1 présente les quatre courbes en question.

Pour étudier les produits de dégradation du bromite de lithium, des échantillons ont été successivement chauffés jusqu'à des températures croissantes (entre 43 et 270°). Ces échantillons ont été ensuite refroidis rapidement puis soumis aux rayons X. Des précautions spéciales ont été prises pour préserver les produits de pyrolyse (très hygroscopiques) de l'atmosphère du laboratoire; seul LiBr s'est partiellement hydraté.

1. Pyrolyse en atmosphère ordinaire. — Le bromite de lithium anhydre reste stable jusqu'à 43°; à cette température, il commence à se décomposer peu à peu pour aboutir à 170° à une phase nouvelle (I) accompagnée de 1,2 % de pertes de poids. La réaction de transformation de $LiBrO_2$ en la phase (I) est exothermique.

Entre 170 et 197°, du brome, en quantité non négligeable, se dégage; on assiste alors à la formation de bromate de lithium qui subsiste jusqu'à 210°; cette réaction est endothermique.

Tableau I.

$LiBrO_2, H_2O$		Phase I.	
d (Å).	I/I_1.	d (Å).	I/I_1.
6,75	47	7,95	32
5,15	4	4,75	50
4,78	16	4,41	14
4,08	24	4,08	7
3,91	48	3,98	31
3,38	100	3,96	25
3,26	20	3,90	47
3,10	4	3,60	27
3,00	6	3,52	49
2,95	4	3,47	100
2,81	24	3,02	71
2,69	38	2,92	56
2,50	31	2,83	88
2,43	8	2,79	73
2,39	25	2,67	10
2,29	7	2,62	34
2,21	22	2,60	20
2,13	12	2,55	8
2,10	5	2,49	20
2,06	14	2,40	20
1,97	10	2,37	24
1,95	16	2,26	15
1,87	9	2,20	31
1,85	14	2,19	9
1,80	21	2,17	25
1,74	3	2,15	8
1,69	2	2,04	19
1,67	21	2,02	18
1,65	7	1,98	8
1,63	4	1,96	17
1,60	4	1,95	8
1,57	9	1,91	6
1,55	10	1,85	7
1,54	6	1,82	13
1,51	6	1,80	25
1,50	14	1,76	12
1,49	< 1	1,75	6
1,44	10	1,73	18
1,42	2	1,72	32

$LiBrO_2$.	
d (Å).	I/I_1.
5,00	29
3,49	100
3,30	14
2,85	46
2,48	20
2,40	15
2,22	32
2,20	57
2,15	6
2,01	21
1,75	10
1,74	23
1,65	40
1,56	14
1,55	18
1,48	25
1,37	15
1,32	15
1,31	15

Phase II.	
d (Å).	I/I_0.
7,98	2
7,50	2
4,83	13
4,43	< 1
4,37	40
4,08	23
3,94	50
3,81	27
3,79	2
3,73	48
3,23	28
3,19	2
3,17	33

Phase II (*suite*).	
d (Å).	I/I_1.
3,11	8
3,02	19
3,01	100
2,91	5
2,87	33
2,85	22
2,78	4
2,72	12
2,64	12
2,50	8
2,42	9
2,39	12
2,34	5
2,32	15
2,30	2
2,23	5
2,21	12
2,19	16
2,17	11
2,13	1
2,11	5
2,10	5
2,09	11
2,04	12
2,03	12
2,02	5
1,97	11
1,96	11
1,93	5
1,92	13
1,89	20
1,88	8
1,85	5
1,84	2
1,82	7
1,80	10
1,79	3
1,77	2
1,75	5

Dans l'intervalle des températures comprises entre 220 et 228° (pertes respectives : 7,6 et 8,8 %), on constate la formation, avec dégagement de chaleur, d'une deuxième phase nouvelle (II). En augmentant la température, on aboutit à la fusion du produit vers 250° accompagnée de pertes de poids de 44,4 %. Le produit final solidifié est un mélange de LiBr et d'un peu de LiBr, H_2O.

2. Pyrolyse en atmosphère d'azote. — On observe ici, jusqu'à la température de chauffe de 180°, les mêmes phénomènes qu'en atmosphère ordinaire (*voir* sur la figure 1 la superposition des courbes A. T. G. et A. T. D.). Au-dessus de 180°, la phase (I) se transforme directement en la phase (II). La phase (II) subsiste seule entre 192 et 225° (pertes correspondantes : 1,8 et 3,2 %). La température de fusion et le produit de la décomposition totale sont les mêmes que précédemment avec cependant des pertes de poids moindres (28,2 %).

La figure 2 présente les diagrammes X et le tableau I les distances réticulaires des produits étudiés (chambre de Guinier, rayonnement Cu K_α).

Signalons que la phase (I) est de couleur jaunâtre et que son pouvoir oxydant en milieu alcalin est de 8 g d'oxygène pour 100 g de produit alors que la phase (II) est de couleur blanche et ne présente aucun pouvoir oxydant en milieu alcalin.

(*) Séance du 23 janvier 1967.

(1) Mme J. Breiss, *Thèse d'Ingénieur-Docteur*, Strasbourg, 1959.

(2) R. Kircher et R. Periat, *Compte rendu du XXXIe Congrès international de Chimie industrielle*, Liège, septembre 1958.

(3) Brevets français n° 1.216.216 et ses additions 72.718, 72.926, 73.774, 74.890; n° 1.315.034.

(*Centre de Recherches de la Société d'Études Chimiques pour l'Industrie et l'Agriculture, S.E.C.P.I.A., 98 bis, boulevard Héloïse, Argenteuil, Val-d'Oise.*)

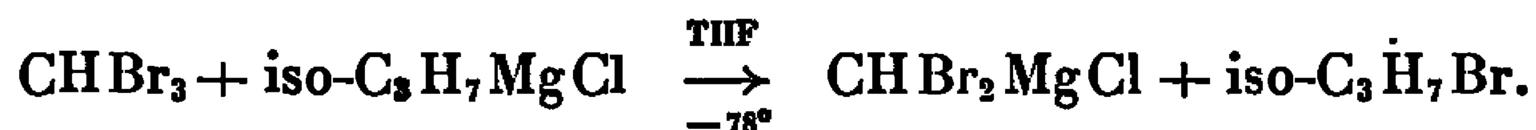
CHIMIE ORGANIQUE. — *Application de la réaction d'échange halogène-magnésium à la préparation de magnésiens α-substitués.* Note (*) de MM. **Jean Villieras** et **Henri Normant**, Membre de l'Académie.

L'action du chlorure d'isopropyl-magnésium à — 78° dans le THF, sur des composés gem-di et trihalogénés α fonctionnels, conduit à la réduction d'un des halogènes de ces composés. On discute le mécanisme de cette réduction et l'on décrit quelques condensations obtenues avec des énolates magnésiens



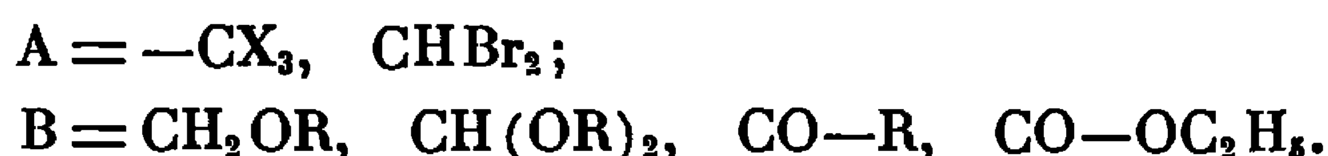
$$CCl_2{=}C(R)OMgCl \qquad (R{=}OC_2H_5,\ CH_3).$$

L'action des magnésiens R—MgX sur les dérivés polyhalogénés du méthane débute, dans la plupart des cas, par une réaction d'échange halogène-magnésium [(1), (2)]. L'étude de cet échange nous a conduits à la préparation effective de magnésiens gem-halogénés tels que CX_3MgCl (X = Br, Cl), CHX_2MgCl (X = Br, Cl) et CH_2XMgCl (X = I, Br). Ces nouveaux magnésiens, peu stables, sont obtenus à basse température par échange entre le chlorure d'isopropyl-magnésium et le composé polyhalogéné dans le THF [(2), (3)].



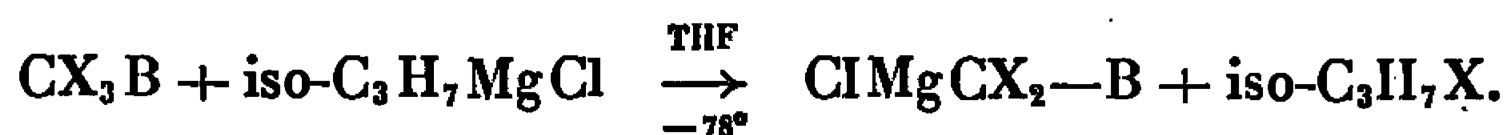
$$CHBr_3 + \text{iso-}C_3H_7MgCl \xrightarrow[-78^\circ]{\text{THF}} CHBr_2MgCl + \text{iso-}C_3H_7Br.$$

Ces résultats nous ont incités à étudier l'action des magnésiens sur les composés du type A-B où le groupe polyhalogénométhyl A est en β par rapport à l'oxygène constitutif des diverses fonctions B.



$$A = -CX_3,\quad CHBr_2;$$
$$B = CH_2OR,\quad CH(OR)_2,\quad CO{-}R,\quad CO{-}OC_2H_5.$$

La réaction entre iso-C_3H_7MgCl et ces composés polyhalogénés fonctionnels est effectuée dans le THF à — 78° afin d'éviter l'intervention des groupements fonctionnels,



$$CX_3B + \text{iso-}C_3H_7MgCl \xrightarrow[-78^\circ]{\text{THF}} ClMgCX_2{-}B + \text{iso-}C_3H_7X.$$

Cette réaction est très exothermique. La présence de fonctions électro-attractrices sur le carbone en α de A facilite la réaction d'échange en privant d'électrons un halogène. Alors que la réaction du chloroforme est difficile et limitée, dans les mêmes conditions l'attaque de CCl_3B est instantanée et complète.

Après réaction le mélange a été hydrolysé à — 78°. On obtient dans la plupart des cas la réduction d'un des halogènes du composé polyhalogéné; par exemple :

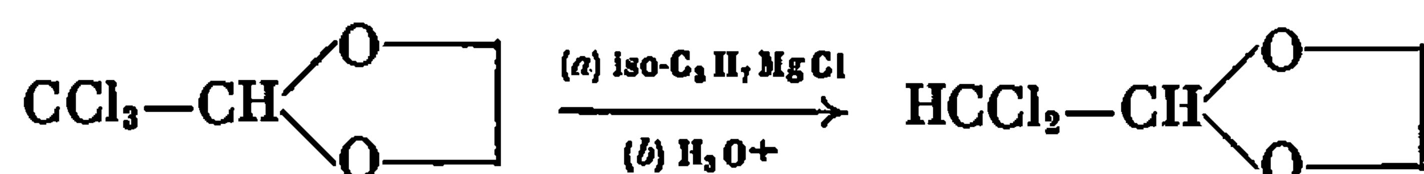


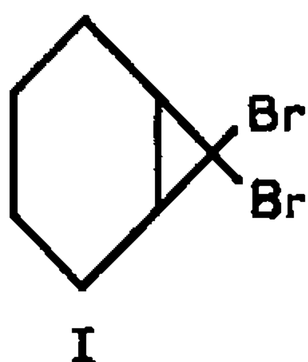
TABLEAU I.

Action de iso-C_3H_7MgCl *sur* A—CH_2—OR, A—$CH(OR)_2$ *et* A—$CHBr_2$ à — 78° *dans le* THF.

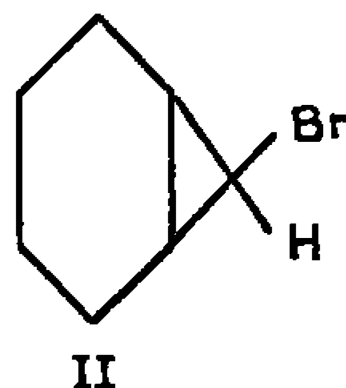
Essai n°	Produit de départ.	Produit obtenu.	É (°C/mm Hg).	n_d^t.	Rdt %.
1...	$CCl_3CH_2OC(CH_3)_3$	$HCCl_2CH_2OC(CH_3)_3$	55-56/14	1,4365[21]	67
2...	$CCl_3CH(Ph)$—O—$C(CH_3)_3$	$CCl_3CH(Ph)$—O—$C(CH_3)_3$	98-99/0,8	1,5284[21]	0
3...	CBr_3CH_2O—C_2H_5	$HCBr_2CH_2O$—C_2H_5	70-71/20	1,4945[22]	77
4...	$HCBr_2CH_2O$—C_2H_5	» »	70-71/20	1,4945[22]	0
5...	CCl_3CH (dioxolanne, O—CH₂—CH₂—O)	$HCCl_2CH$ (dioxolanne, O—CH₂—CH₂—O)	78/13	1,4738[19,5]	74
		CCl_2=CH—O—CH_2CH_2OH	107/13	1,4915[19,5]	16
6...	$HCBr_2$—$CH(OC_2H_5)_2$	*trans*-CHBr=CHOC_2H_5	64/50	1,4705[21]	53
7...	$HCBr_2$—$CHBr_2$	*trans*-CHBr=CHBr	108-110/760	1,5426	62

Ces résultats ne semblent pas pouvoir être expliqués par un mécanisme unique. Ils suggèrent la formation, par échange, d'organomagnésiens $ClMgCX_2$—B. Ceux-ci, sauf les cas où ils se décomposent en donnant des composés éthyléniques, seraient détruits au moment de l'hydrolyse et conduiraient aux produits de réduction du groupe A.

Cependant on a constaté dans tous les cas, qu'il est impossible de condenser les magnésiens intermédiaires $ClMgCX_2$—B avec Ph—CHO et $ClSi(CH_3)_3$ à — 78°, qu'il n'y a pas de décomposition du milieu réactionnel lorsqu'on le réchauffe de — 78 à 0°. Comme l'hydrolyse conduit à CHX_2B, on pourrait donc penser que les composés de réduction sont déjà présents dans le milieu réactionnel avant celle-ci. On se trouve là devant un fait analogue à celui observé par Seyferth et Prokaï ([4]). Ces auteurs ont obtenu la réduction de (I) en (II) dans le THF à température ambiante par action de CH_3MgBr et proposé un mécanisme radicalaire.



I



II

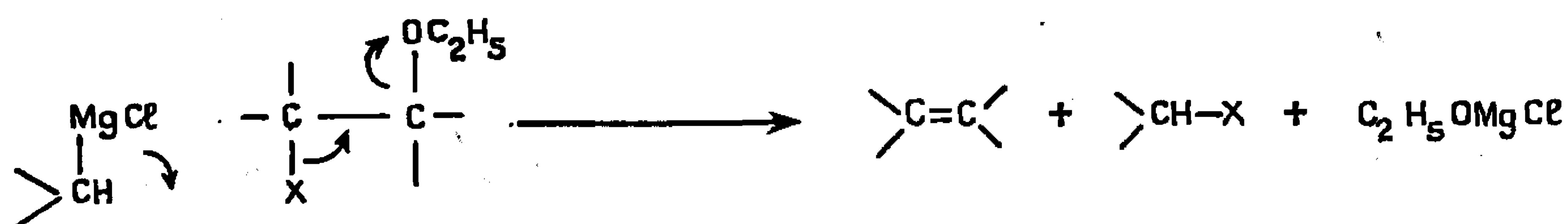
La formation de HCX_2B a lieu sans l'intervention d'un atome d'hydrogène de iso-C_3H_7MgCl, car il n'a jamais été observé la formation de propylène. Par contre, dans l'essai 3 où la réduction atteint 77 % (sans formation d'éthylénique) il a été possible par C. P. P. V. de caractériser iso-C_3H_7Br, ce qui est en faveur de la réaction initiale d'échange.

TABLEAU II.



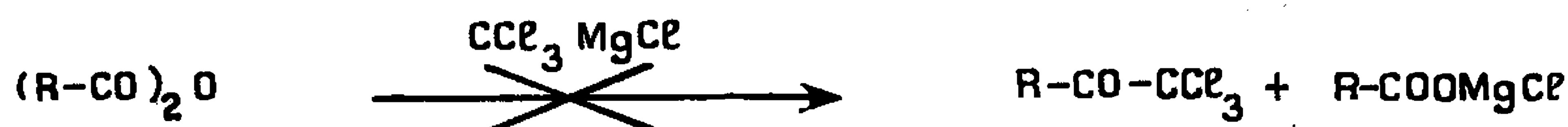
Anhydride.	R—MgX.	Produit obtenu.	É (°C/mm Hg).	n_d^t.	Rdt %.
Essai n° 8 : $(n\text{-}C_3H_7CO)_2O$	CCl_3MgCl	$n\text{-}C_3H_7—CO—CHCl_2$	55 /15	$1{,}4483^{19,5}$	11
		$n\text{-}C_3H_7—C(=CCl_2)—O—CO—n\text{-}C_3H_7$	47,5/0,3	$1{,}4575^{20}$	37
Essai n° 9 : $(n\text{-}C_5H_{11}CO)_2O$	CCl_3MgCl	$n\text{-}C_5H_{11}C(=CCl_2)—O—CO\text{-}n\text{-}C_5H_{11}$	101 /0,5	$1{,}4604^{22}$	19
Essai n° 10 : $(n\text{-}C_5H_{11}CO)_2O$	$CHBr_2MgCl$	$n\text{-}C_5H_{11}—C(=CHBr)—O—CO\text{-}n\text{-}C_5H_{11}$	101 /0,2	$1{,}4639^{22}$	32

Quant à la formation de composés éthyléniques, elle pourrait s'expliquer par une réaction de β-élimination du magnésien initial $ClMgCX_2B$, mais aussi par une réaction concertée d'échange-élimination.



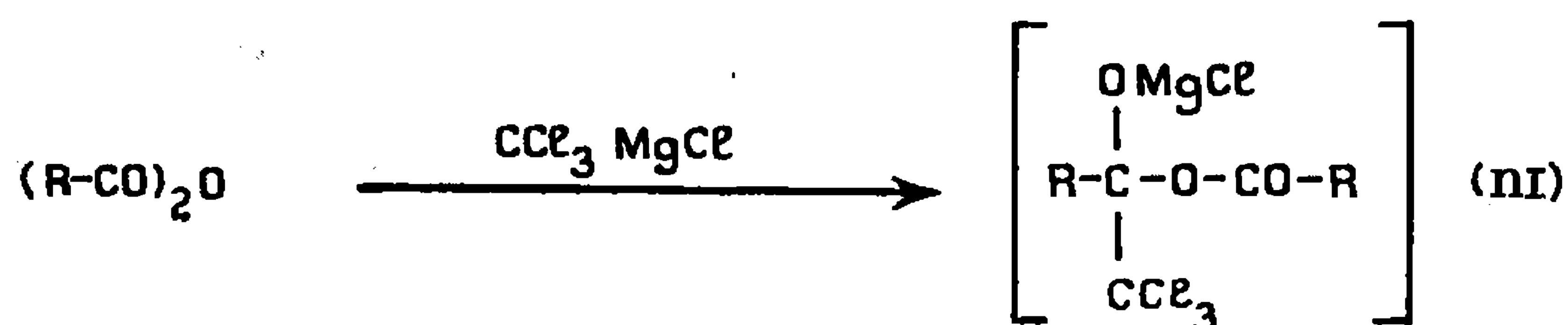
L'étude plus complète du mécanisme est poursuivie.

Une réaction d'échange élimination analogue se produit lors de la condensation du magnésien CCl_3MgCl sur un anhydride d'acide $(R—CO)_2O$ à — 78°. On obtient une cétone dichlorée $R—COCHCl_2$ et un ester d'énol $R—C(=CCl_2)—O—CO—R$ (produit principal) au lieu de la cétone trichlorée attendue $R—CO—CCl_3$. Cette réaction anormale est due à la présence de iso-C_3H_7MgCl dans le milieu réactionnel (tableau II).

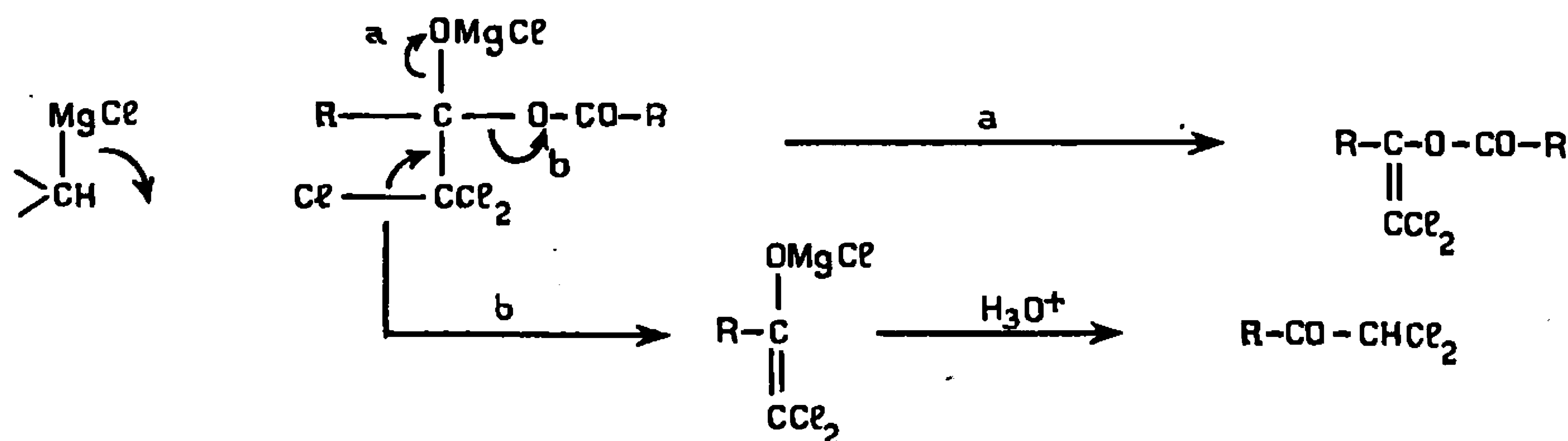


Nous proposons le mécanisme suivant :

a. Addition sur le carbonyle :



b. Réaction d'échange entre iso-C_3H_7MgCl et le pseudo-acétal (III) :



Dans le cas des cétones et des esters polyhalogénés (tableau III) on observe aussi une réduction importante par iso-C_3H_7MgCl.

TABLEAU III.

Action de iso-C_3H_7MgCl *sur les cétones et les esters polyhalogénés.*

Essai n°	Produit de départ.	Produit obtenu.	É (°C/mm Hg).	n_d^t.	Rdt %.
11.........	CCl_3COCH_3	$HCCl_2COCH_3$	61/100	1,4468[22]	58
12.........	$HCBr_2CO$-*n*-C_5H_{11}	$BrCH_2CO$-n-C_5H_{11}	95/13	1,4647[22]	36
13.........	$CCl_3COOC_2H_5$	$HCCl_2COOC_2H_5$	54/15	1,4387[20]	70

Mais cette fois il a été possible de condenser les produits intermédiaires $ClMgCCl_2B$ avec certains réactifs à — 10°. Cette réaction suggère la formation d'énolates magnésiens stables à —10° $CCl_2{=}C(R)OMgCl$ (5) ($R = CH_3$, OC_2H_5) alors que les composés du type $ClMgCCl_2C(=O)—R$ devraient être instables à cette température étant donné la présence d'atomes d'halogènes géminés au groupement magnésyle (3).

C'est ainsi que la condensation avec le propionaldéhyde conduit à la formation de $C_2H_5CHOH—CCl_2COOC_2H_5$ ($É_{0,4}$ 62,5-63°, $n_D^{22,5}$ 1,4604, Rdt 41 %). La condensation avec le bromure d'allyle montre que l'alcoylation est possible en milieu THF; elle se fait au carbone. De telles alcoylations ont été réalisées dans des solvants basiques (6).

$CH_2{=}CH—CH_2CCl_2COOC_2H_5$ ($É_{10}$ 76°,5, $n_D^{22,5}$ 1,4545, Rdt 74 %).

(*) Séance du 23 janvier 1967.

(1) H. NORMANT et J. VILLIÉRAS, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1150.
(2) H. NORMANT et J. VILLIÉRAS, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4535.
(3) J. VILLIÉRAS, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4137.
(4) D. SEYFERTH et B. PROKAÏ, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 1703.
(5) La préparation des énolates magnésiens halogénés (ou non) par échange halogène-magnésium à — 78° dans le THF et leur étude sont poursuivies.
(6) J. FAUVARQUE et J.-F. FAUVARQUE, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 488.

(Laboratoire de Synthèse organique, Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de deux γ-lactones β-halogénées par addition d'halogénure d'hydrogène au butène-2 olide.* Note (*) de Mlle SUZANNE DUCHER et M. ANDRÉ MICHET, présentée par M. Georges Champetier.

Le traitement du butène-2 olide par un halogénure d'hydrogène gazeux n'entraîne pas la formation d'acide γ-halogénocrotonique qui résulterait de l'ouverture simple du cycle en milieu acide, mais celle de γ-butyrolactone β-halogénée. L'ouverture de l'olide reste le deuxième stade de la transformation comme le souligne l'obtention d'acide dibromo-3.4 butyrique, lors de l'action de bromure d'hydrogène.

Par action d'acides chlorhydrique ou bromhydrique aqueux, un cycle lactonique saturé s'ouvre facilement et conduit à un acide carboxylique chloré ou bromé. Alors que l'hydrolyse en milieu chlorhydrique du butène-2 olide met en évidence la formation d'oxo-4 butanoïque [1], le traitement de la même lactone éthylénique par les chlorure ou bromure d'hydrogène gazeux donne des résultats différents.

A. ACTION DE CHLORURE D'HYDROGÈNE :

Dans un ballon à col long, on fait barboter lentement le chlorure d'hydrogène gazeux et sec dans 21 g (0,25 mole) de butène-2 olide, maintenu à 0°C jusqu'à saturation. La réaction demande de 3 à 4 h. Le mélange réactionnel est abandonné 24 h à la glacière. On chasse le gaz n'ayant pas réagi, extrait à l'éther, sèche la solution éthérée sur sulfate de sodium, chasse l'éther et distille.

A côté de lactone éthylénique récupérée, on isole facilement par rectification un produit, pur en chromatographie phase gazeuse, caractérisé par ses constantes et sa microanalyse comme étant la β-chloro γ-butyrolactone :

$É_{10}$ 108,5-109°; F 11,5-12°; n_D^{20} 1,4724; d_4^{20} 1,3427.

R. M. théor. pour $C_4H_5ClO_2$: 24,99; mes. : 25,14.

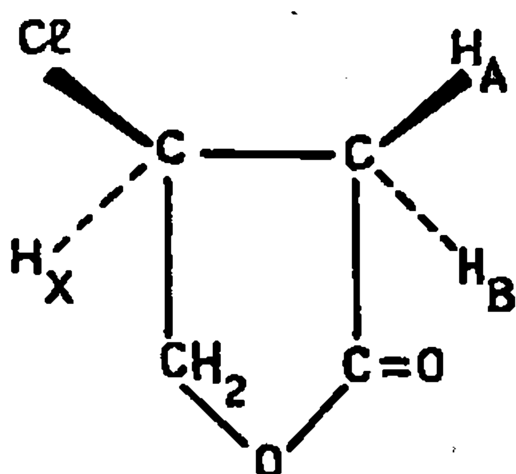
P. M. théor. pour $C_4H_5ClO_2$: 120,5; mes. : 119,8 (saponification) (acidité libre nulle).

Analyse : $C_4H_5ClO_2$, calculé %, C 39,83; H 4,15; Cl 29,46; trouvé %, C 40,45; H 4,41; Cl 29,16.

Le spectre infrarouge présente les maximums d'absorption suivants :

5,62 μ; 5,72 μ : >C=O (lactone), 15,77 μ : >C—Cl.

La configuration du produit est confirmée par résonance magnétique nucléaire réalisée dans CCl_4. On retrouve dans le spectre la partie A-B d'un spectre ABX (Karplus).



J_{AB} = 18 c/s; J_{BX} = 7,58 c/s; J_{AX} = 1,42 c/s;
$\delta(CH_AH_B) = 2,82.10^{-6}$; $\delta(CH_X) = 4,57.10^{-6}$.

Dans la molécule, l'atome de chlore en position β est très labile; le produit s'altère, rapidement à température ambiante, plus lentement à basse température (— 10°C), en butène-2 olide.

Pace ([2]) a déjà fait mention d'une β-chlorobutyrolactone (F 45°C), obtenue par action de $COCl_2$ sur l'alcool allylique et de sa transformation en γ-lactone β-hydroxylée. Toutefois, la seule constante qu'il attribue à ce dernier produit (F 68°C), fort différente de celle trouvée par d'autres auteurs dont Glattfeld ([3]) (F 22,5-26°C), incite à émettre quelques réserves sur les structures proposées par Pace.

B. Action de bromure d'hydrogène :

La réaction se fait dans les mêmes conditions opératoires que pour l'addition du chlorure d'hydrogène. Le bromure d'hydrogène est obtenu par action du brome sur le naphtalène. Au départ de 21 g (0,25 mole) de butène-2 olide, la réaction dure de 5 à 6 h.

Après rectification, on isole la β-bromo γ-butyrolactone pratiquement pure.

$É_3$ 95-97°C; n_D^{23} 1,5050; d_4^{23} 1,7060.

R. M. théor. pour $C_4H_5BrO_2$: 27,89; mes. : 28,69.

P. M. théor. pour $C_4H_5BrO_2$: 165,0; mes. : 162,0 (saponification) (acidité libre nulle).

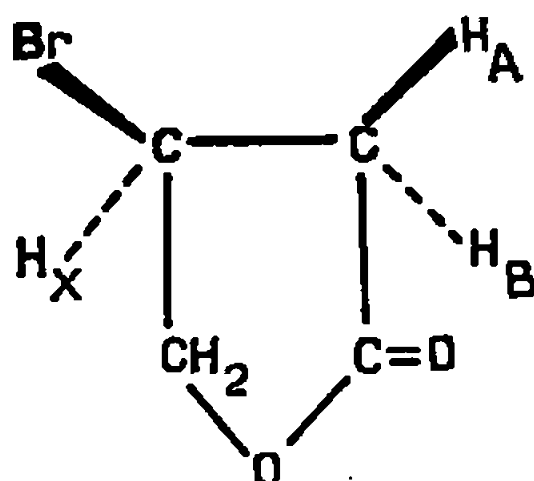
% Br théor. pour $C_4H_5BrO_2$: 48,48; mes. : 47,38.

Le spectre infrarouge présente le maximum d'absorption suivant :

$$5{,}63\,\mu;\ 5{,}72\,\mu : \quad \rangle C{=}O \text{ (lactone).}$$

Son analogie avec celui de la β-chloro γ-butyrolactone est très grande, les deux spectres coïncidant presque parfaitement.

La même analogie apparaît en ce qui concerne le spectre de résonance magnétique nucléaire (réalisé dans CD_3COCD_3), avec cependant un déplacement chimique vers les champs faibles des protons de la lactone bromée, un peu plus important que pour son homologue chloré. Compte tenu des électronégativités décroissantes, ce déplacement chimique apparaît anormal. Pople ([4]) l'explique cependant par un effet d'anisotropie paramagnétique de l'halogène voisin.



$J_{AB} = 19$ c/s;

$\delta(CH_AH_B) = 3{,}10.10^{-6}$; $\delta(CH_X) = 4{,}78.10^{-6}$.

A côté de la β-bromo γ-butyrolactone, on obtient des cristaux d'acide dibromo-3.4 butyrique, qui précipitent abondamment au sein d'une fraction $É_{10}$ 124-135°C. C'est un produit connu, déjà décrit par

Lespieau [(5), (6)]. Ces cristaux blancs, brillants sont très lentement solubles dans l'eau à laquelle ils confèrent un caractère nettement acide. F 47-48°C (éther de pétrole); F 49-50°C (Lespieau).

P. M. théor. pour $C_4H_6Br_2O_2$: 245,92; mes. : 246,94 (acidité).

Analyse : $C_4H_6Br_2O_2$, calculé %, C 19,51; H 2,44; O 13,01; Br 65,04; trouvé %, C 19,77; H 2,50; O 13,07; Br 64,42.

Le spectre infrarouge présente les maximums d'absorption suivants :

5,81 μ : >C=O (acide), 3,3 μ : —OH lié (très large).

En conclusion, la réaction d'un halogénure d'hydrogène avec le butène-2 olide intéresse préférentiellement le système conjugué, d'où la formation de β-halogéno γ-butyrolactone. L'acide dibromo-3.4 butyrique se forme par ouverture de l'hétérocycle saturé de la β-bromo γ-butyrolactone sous l'action d'une molécule de bromure d'hydrogène.

(*) Séance du 23 janvier 1967.

(1) S. Ducher, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 430.
(2) Pace, *Gaz. Chim. Ital.*, 59, 1929, p. 579-585.
(3) J. W. E. Glattfeld, G. Leavel, G. E. Spieth et D. Hutton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 1931, p. 3164.
(4) J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 24, 1956, p. 1111.
(5) M. Lespieau, *Comptes rendus*, 138, 1904, p. 1051.
(6) M. Lespieau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 33, 1905, p. 466.

(*Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie organique VI, 17 ter, rue Paul-Collomp, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du chloro-2 méthyl-2 pentyne-3 sur le bromure de méthylmagnésium. Préparation du tétraméthylallène.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Bianchini** et **André Guillemonat** présentée par M. Georges Champetier.

Le chloro-2 méthyl-2 pentyne-3 est condensé sur le bromure de méthylmagnésium. L'hydrolyse du complexe obtenu donne, avec un bon rendement, le tétraméthylallène exempt de tout isomère.

L'action des halogénures α-acétyléniques substitués sur les organomagnésiens a donné lieu à des publications contradictoires. A. I. Zakharova [1] dit avoir obtenu le diméthyl-2.4 pentadiène-2.3 (tétraméthylallène) par action du chloro-2 méthyl-2 pentyne-3 sur le bromure de méthylmagnésium, mais les constantes données pour ce carbure sont en désaccord avec celles publiées par un autre auteur ayant utilisé une méthode de préparation différente [2]. T. L. Jacobs [3] reprenant la méthode de A. I. Zakharova n'obtient pas de tétraméthylallène, mais un mélange de diméthyl-2.2 pentyne-3, de diméthyl-2.4 pentadiène-1.3 et de méthyl-2 pentène-1 yne-3.

Nous avons repris à notre tour l'action du chloro-2 méthyl-2 pentyne-3 sur le bromure de méthylmagnésium et sans précaution spéciale avons obtenu le tétraméthylallène exempt de tout isomère et simplement souillé d'un peu de méthyl-2 pentyne-3 facilement éliminé par distillation. La pureté du tétraméthylallène ainsi obtenu est attestée :

1° par ses constantes $\acute{E}_{760}$ 88-88,5; n_D^{20} 1,4428; d_4^{20} 0,714 en accord avec celles données par J. C. Martin [2] : $\acute{E}_{760}$ 87-87,5; n_D^{20} 1,4410;

2° par son spectre d'absorption infrarouge exempt de bandes acétyléniques ou diéniques;

3° par la chromatographie en phase gazeuse;

4° enfin par son spectre de R. M. N. qui ne comporte qu'un singulet à $1{,}62.10^{-6}$. Ce dernier argument nous paraît décisif.

Partie expérimentale. — Le chloro-2 méthyl-2 pentyne-3 est obtenu par action de l'acide chlorhydrique concentré sur le méthyl-2 pentyne-3 ol-2, à 0°C et pendant 1 h. Le rendement est de 95 %. Les seules impuretés du produit obtenu sont le méthyl-2 pentène-1 yne-3 qui est chassé par distillation et de petites quantités de méthyl-2 chloro-4 butadiène-2.3.

La condensation avec le bromure de méthylmagnésium se fait sur un excès de ce dernier. Il y échauffement et formation d'un précipité. Après quelques heures de repos, on hydrolyse, décante, sèche et distille. Le rendement en tétraméthylallène est de 60 %.

Nous avions pensé un moment que les résultats contradictoires mentionnés dans la littérature pouvaient provenir de différences dans le mode d'hydrolyse. Nous avons donc divisé le produit d'une même condensation en trois parties. L'une fut hydrolysée par de l'eau pure, l'autre par une solution saturée de chlorure d'ammonium, la troisième par une solution d'acide sulfurique à 10 %. Le résultat fut le même dans les trois cas.

La simplicité de cette méthode de synthèse des allènes tétrasubstitués, si difficiles à obtenir par ailleurs, nous conduit à tenter sa généralisation.

(*) Séance du 30 janvier 1967.

(1) A. I. ZAKHAROVA, *Zh. OBHCH. Khim.*, 17, 1947, p. 1277; *Chem. Abstr.*, 42, 1948, p. 3722.

(2) J. C. MARTIN, *Chem. Abstr.*, 61, 1964, p. 2969.

(3) T. L. JACOBS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 5244.

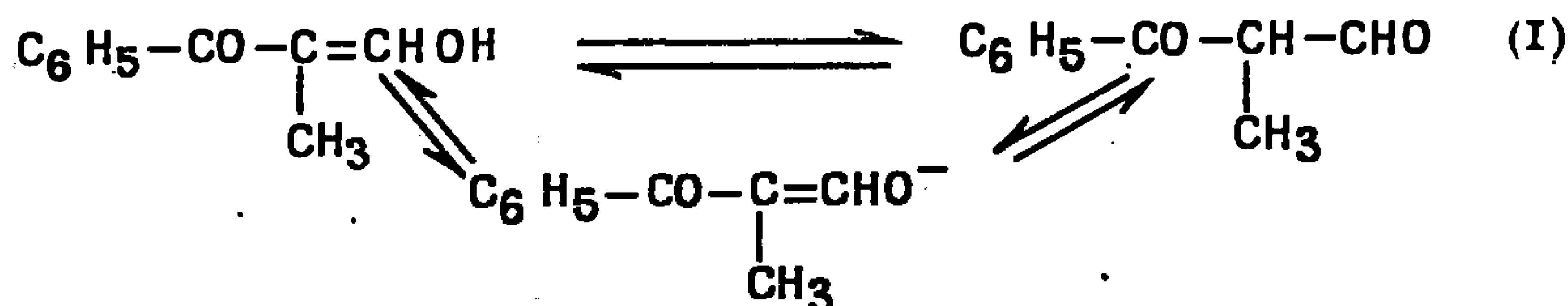
Département de Chimie organique,
Faculté des Sciences,
place Victor-Hugo, Marseille, 3e, Bouches-du-Rhône.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude cinétique de la solvolyse alcaline de l'α-formyl-propiophénone dans des mélanges eau-éthanol et eau-dioxanne.* Note (*) de Mlle Nicole Boulay, présentée par M. Georges Champetier.

La solvolyse alcaline de l'α-formyl-propiophénone a été étudiée dans des mélanges eau-éthanol et eau-dioxanne à 70°C. La comparaison des courbes — constante de vitesse globale apparente du premier ordre en fonction de la composition du mélange — a montré que l'hydrolyse est prépondérante pour des concentrations en éthanol inférieures à 80 % en volume et que l'éthanolyse n'intervient qu'au-delà de cette concentration, concurremment avec l'hydrolyse.

Comme suite à l'étude comparée des vitesses d'hydrolyse et d'éthanolyse alcalines de l'α-formyl-propiophénone ([1]), nous présentons dans cette Note les résultats obtenus pour la solvolyse alcaline de ce même composé dans des mélanges binaires : eau-éthanol et eau-dioxanne.

En milieu aqueux, les solutions soumises à la solvolyse contiennent l'ion énolate, l'énol et l'aldéhyde correspondant au dérivé formylé. On sait qu'il existe entre l'aldéhyde et l'énol un équilibre thermodynamique, le passage de l'un à l'autre s'effectuant par l'intermédiaire de l'ion carbéniate énolate mésomère :



En outre l'ion énolate donne avec l'eau un équilibre dit « d'hydrolyse » que nous pouvons représenter par


(II) ion énolate + H_2O ⇌ dérivé formylé + OH^-.

La plus grande partie du dérivé formylé est sous forme d'ion et la plus grande partie du dérivé libre est sous forme énol.

La forme aldéhyde existe donc en faible proportion mais sa concentration est liée à la concentration de l'ion mésomère au même instant par les équilibres (I) et (II).

En milieu éthanolique, les proportions des trois formes ne sont pas les mêmes que dans l'eau. Les équilibres (I) et (II)' :

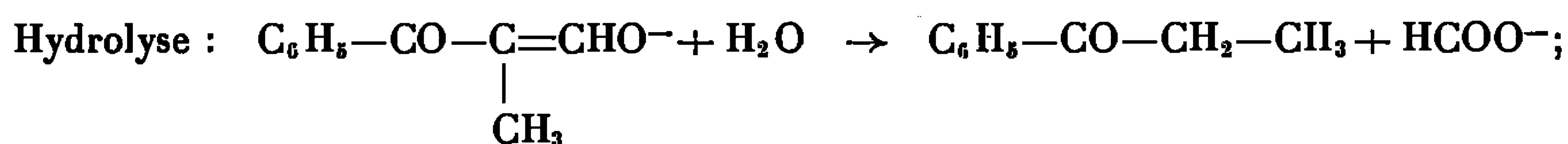

(II') ion énolate + C_2H_5OH ⇌ dérivé formylé + $C_2H_5O^-$

déterminent le rapport des concentrations de l'ion énolate et de la forme aldéhyde.

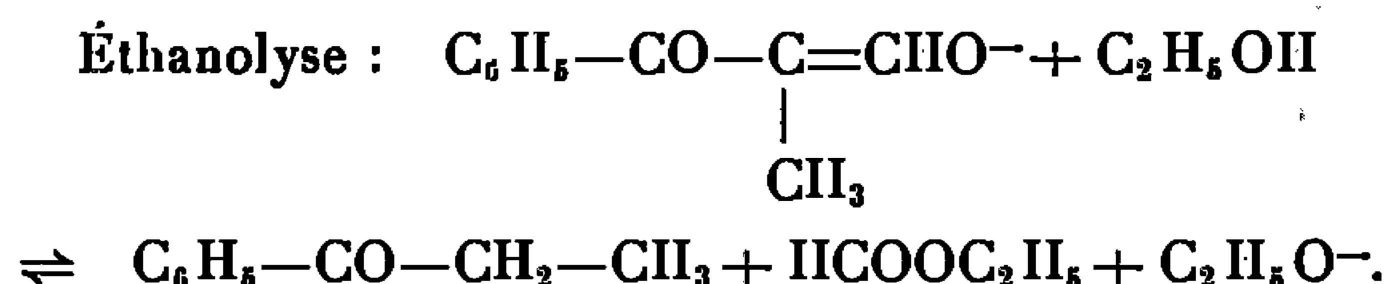
Dans les mélanges eau-éthanol, on aura superposition de (I), (II) et (II'). Dans les mélanges eau-dioxanne, on aura les mêmes équilibres (I) et (II) que dans l'eau pure. Bien que les proportions relatives d'énol, d'aldéhyde et d'ion mésomère soient différentes dans chacun des mélanges, on peut considérer que pour une composition donnée, la concentration de la forme aldéhyde est proportionnelle à la concentration de la forme ionique.

La solvolyse est suivie par dosage de l'ion énolate; quelle que soit la forme réagissante, la teneur en ion énolate restant donnera bien le degré d'avancement de la réaction puisque les concentrations des trois formes présentes sont liées par les relations (I), (II) et (II').

Tenant compte de ce fait, la solvolyse peut être schématisée globalement par les équations suivantes :



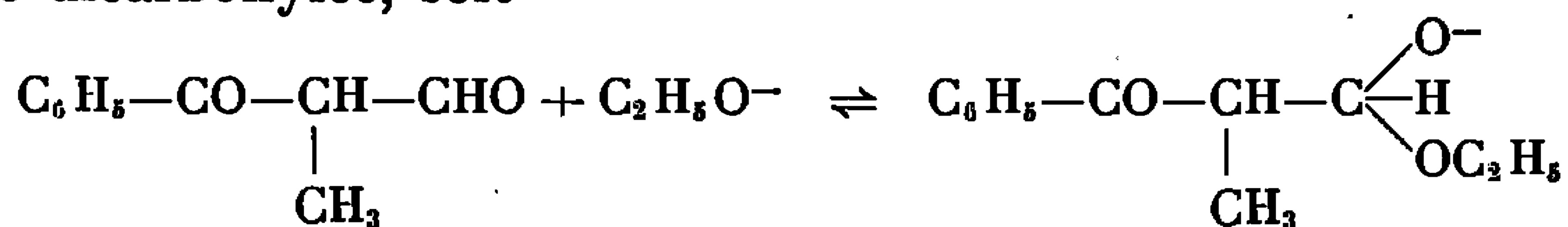
Hydrolyse : $C_6H_5{-}CO{-}C(CH_3){=}CHO^- + H_2O \rightarrow C_6H_5{-}CO{-}CH_2{-}CH_3 + HCOO^-$;



Éthanolyse : $C_6H_5{-}CO{-}C(CH_3){=}CHO^- + C_2H_5OH$
$\rightleftharpoons C_6H_5{-}CO{-}CH_2{-}CH_3 + HCOOC_2H_5 + C_2H_5O^-$.

L'hydrolyse n'est pas réversible contrairement à l'éthanolyse qui est l'inverse de la condensation en présence d'éthylate d'un ester formique sur une cétone.

Le mécanisme des condensations de Claisen admis [2] depuis les travaux de Hauser conduit à la forme dicarbonylée. D'après le principe de micro-réversibilité des processus réactionnels, on doit considérer que l'éthanolyse est une addition nucléophile des ions $C_2H_5O^-$ sur le carbone aldéhydique de la forme dicarbonylée, soit



$$C_6H_5{-}CO{-}CH(CH_3){-}CHO + C_2H_5O^- \rightleftharpoons C_6H_5{-}CO{-}CH(CH_3){-}C(O^-)(H)(OC_2H_5)$$

suivie de la coupure du complexe d'addition formé. Le mécanisme est apparenté au type S_{N^2} ou plutôt B_{AC^2} de Ingold [3].

D'autre part, par analogie avec la coupure alcaline des β-dicétones en milieu aqueux [5], on peut admettre que l'hydrolyse se fait par un mécanisme semblable.

On sait qu'en milieu hydroéthanolique, il existe entre les ions OH^- et les ions $C_2H_5O^-$ une relation correspondant à l'équilibre (III) :

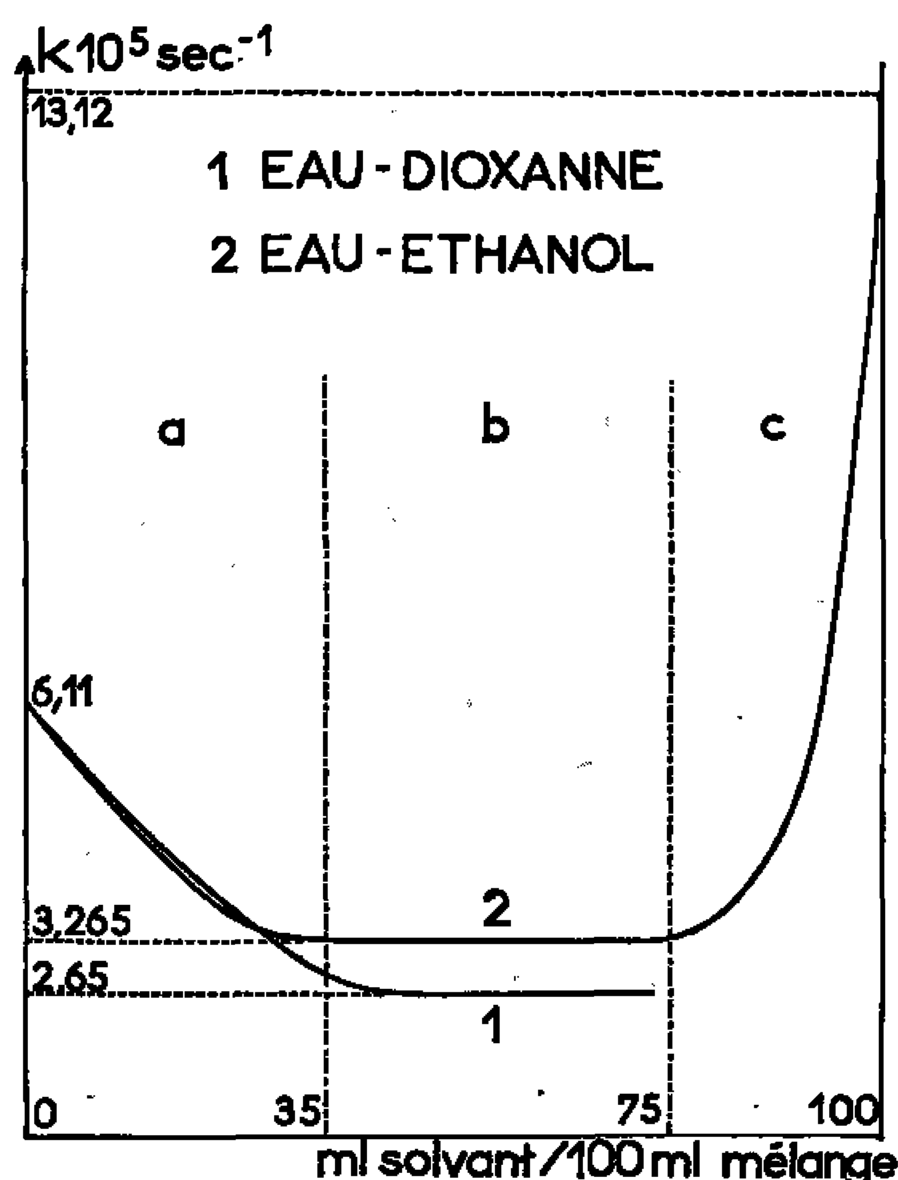


(III) $$C_2H_5OH + OH^- \rightleftharpoons C_2H_5O^- + H_2O.$$

Cet équilibre dont la position varie en fonction de la composition du mélange, contrôle la concentration des ions OH^- et $C_2H_5O^-$ dont le pouvoir nucléophile est différent. Il a une influence importante sur la vitesse de solvolyse dans les mélanges eau-éthanol.

Les mesures cinétiques ont été effectuées dans les mêmes conditions que dans le travail précédent ([1]). Nous avons déterminé une constante de vitesse globale apparente du premier ordre pour différentes compositions de mélange eau-éthanol et eau-dioxanne.

Nous donnons ci-dessous les courbes représentant les variations de la constante de vitesse globale à 70°C en fonction de la composition du mélange (volume d'éthanol ou de dioxanne contenu dans 100 ml de mélange). Chaque valeur de la constante de vitesse est obtenue par une série de mesures faites dans un milieu donné. La courbe eau-dioxanne est limitée par l'insolubilité du produit à solvolyser pour des teneurs supérieures à 72,8 %.



Variation de la constante de vitesse en fonction de la composition du solvant; Concentration initiale en α-formyl-propiophénone sodé : N/22. Température : 70°C.

Nous constatons une analogie frappante entre les deux courbes : à partir d'un milieu aqueux pur, par addition d'éthanol ou de dioxanne, la vitesse diminue jusqu'à une teneur de 35 % de solvant ajouté (région *a*); puis entre 35 et 75 % d'éthanol ou de dioxanne, la vitesse reste constante (région *b*) et enfin, dans le cas des mélanges eau-éthanol, la vitesse augmente rapidement avec la teneur en éthanol (région *c*).

Le parallélisme entre les deux courbes montre que l'hydrolyse prédomine dans les mélanges eau-éthanol, dans les régions *a* et *b*, et que l'équilibre (III) est en faveur des ions OH^-. La diminution de vitesse dans la région *a* est en accord avec les résultats obtenus pour l'hydrolyse alcaline des esters dans des mélanges eau-éthanol et eau-dioxanne [([6]), ([7])], mais en désaccord avec la théorie de Hughes et Ingold ([4]) pour un mécanisme apparenté au type S_{N^2}. La variation due aux modifications des équilibres (I), (II) et (III) dans cette région ne semble pas justifier ce désaccord.

Dans la région *c*, c'est-à-dire à partir de 75 % d'éthanol, l'augmentation rapide de la vitesse doit être due en grande partie au déplacement de l'équilibre (III) en faveur des ions $C_2H_5O^-$. L'éthanolyse devient rapidement prépondérante et, comme les ions $C_2H_5O^-$ réagissent plus vite que les ions OH^-, la vitesse croît. Dans cette région, la variation de vitesse est en accord avec la théorie de Ingold pour un mécanisme S_{N^2}.

Étant donnée la complexité des phénomènes mis en jeu, nous ne chercherons pas à discuter pour l'instant de l'influence relative de ces différents facteurs dans la région *b*. Nous remarquerons toutefois l'intérêt expérimental de la valeur stable de la constante de vitesse. Aux concentrations voisines de 50 %, une légère variation de composition du mélange est sans effet sur la vitesse. Un tel milieu est donc favorable pour une étude comparative de l'hydrolyse des hydroxyméthylène cétones.

(*) Séance du 30 janvier 1967.

(1) M. Roch et N. Boulay, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 233.
(2) M. Roch, *Ann. Chim.*, n° 6, 1961, p. 116.
(3) C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell University Press, New York, 1953, p. 754.
(4) *Ibid.*, p. 345.
(5) C. R. Hauser, F. W. Swamer et B. I. Ringler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 4023.
(6) E. Tommila, A. Koivisto, J. P. Lyyra, K. Antell et S. Heimo, *Ann. Acad. Scient. Fennicae*, série A, 2, n° 47, 1952, p. 3; E. Tommila, *Suomen Kemistilehti*, B, 25, 1952, p. 3741.

(*Travaux Pratiques de Chimie P. C.*, 1, Bâtiment F, 9, *quai Saint-Bernard, Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cinétiques d'hydrolyse du diméthyl-3.3-butylphosphate et de la phosphorylcholine.* Note (*) de MM. **Joseph Attias** et **Christian Marmignon**, présentée par M. Georges Champetier.

On étudie l'hydrolyse d'un analogue structural non chargé de la phosphorylcholine, le diméthyl-3.3-butylphosphate en vue de comparer leurs hydrolyses et leurs constantes de dissociation. Les résultats mettent en évidence des différences qu'on interprète par la présence ou non de l'effet attracteur d'électrons de l'ammonium quaternaire de la choline.

Le profil d'hydrolyse des monoesters orthophosphoriques d'alcools en fonction du pH est classique : minimale vers pH 0,5, la vitesse d'hydrolyse passe par un maximum vers pH 4-5 et s'annule en milieu alcalin à partir de pH 8-9. La réaction est du premier ordre par rapport à l'ester et la valeur de la constante de vitesse à un pH donné, supérieur à 2 environ,

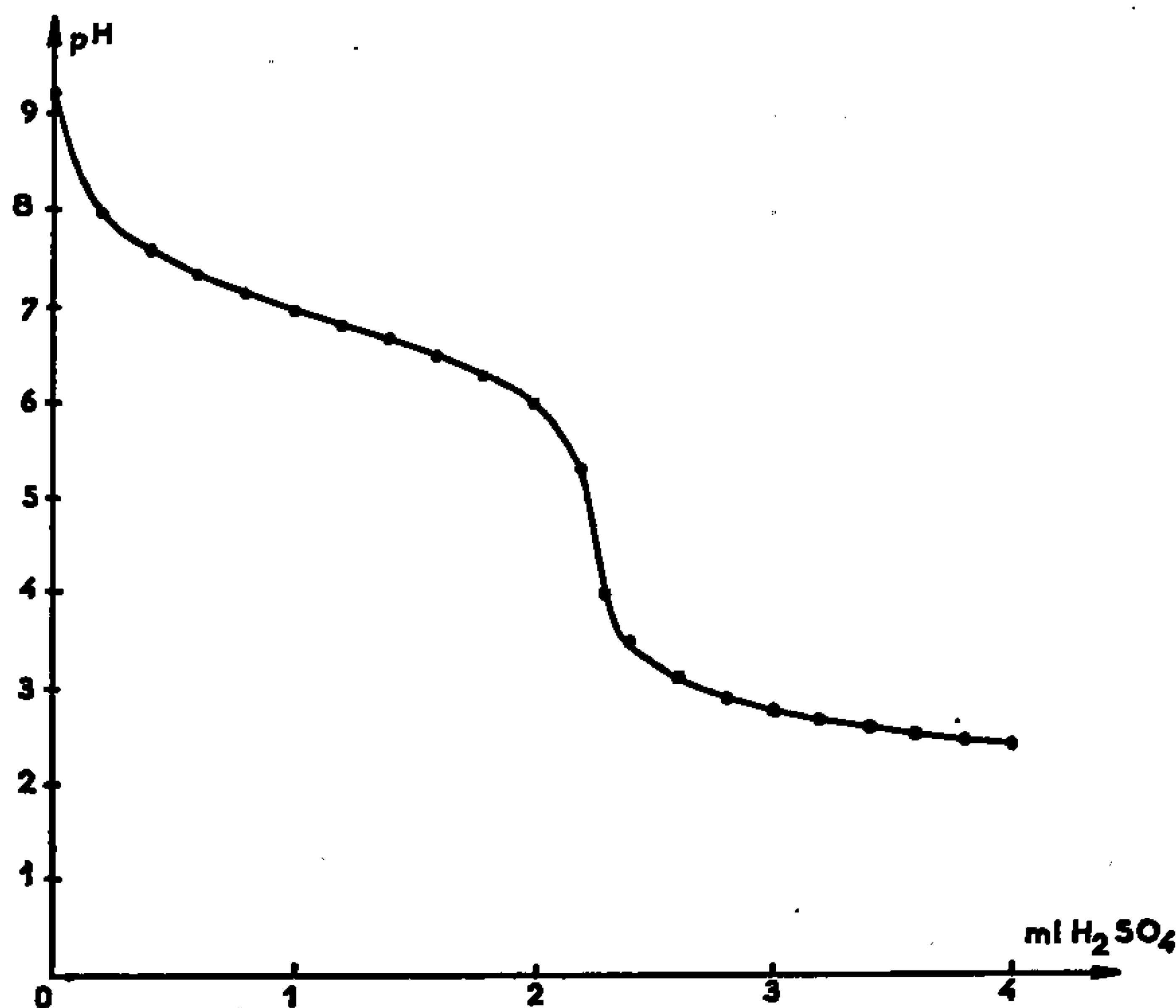
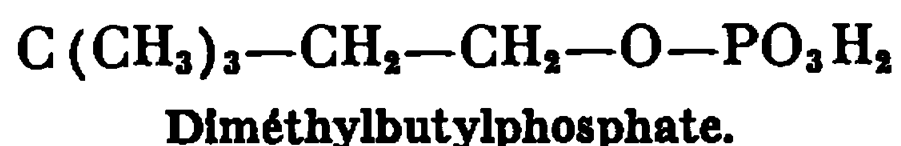


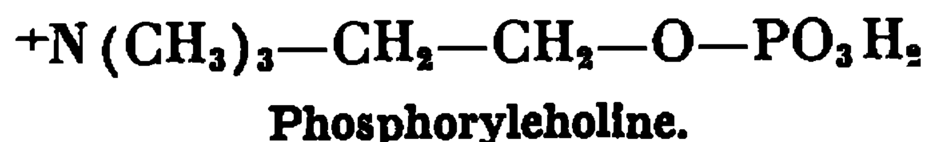
Fig. 1. — Courbe de titrage du diméthyl-3.3-butylphosphate.

est en relation étroite avec la concentration de la forme monoanionique $ROPO_3H^-$. En dessous de ce pH, il y a intervention des ions H^+ et la réaction est en général acido-catalysée aux fortes acidités (²).

L'objet de ce travail est l'étude de l'hydrolyse du diméthyl-3.3-butylphosphate (DMP) considéré comme un analogue structural dépourvu de charge positive, de la phosphorylcholine (PC) dont l'hydrolyse a été étudiée par ailleurs (³),


$C(CH_3)_3—CH_2—CH_2—O—PO_3H_2$

Diméthylbutylphosphate.


$^+N(CH_3)_3—CH_2—CH_2—O—PO_3H_2$

Phosphorylcholine.

Courbe de titrage. — La courbe de titrage (*fig.* 1) a été déterminée à 20°C à partir du sel disodique de l'ester sur une solution 0,01 M par addition de H_2SO_4 0,2 M à l'aide d'une burette permettant d'évaluer le 1/100 de millilitre.

La figure 1 montre que la première acidité est neutralisée vers pH 4,7, la seconde vers pH 9,2. Les constantes de dissociation apparentes calculées d'après les données des titrages sont telles que $pK'_1 = 2,04 \pm 0,05$ et $pK'_2 = 6,90 \pm 0,05$. La connaissance de ces constantes permet de déterminer à un pH quelconque les concentrations des différentes formes ioniques du DMP.

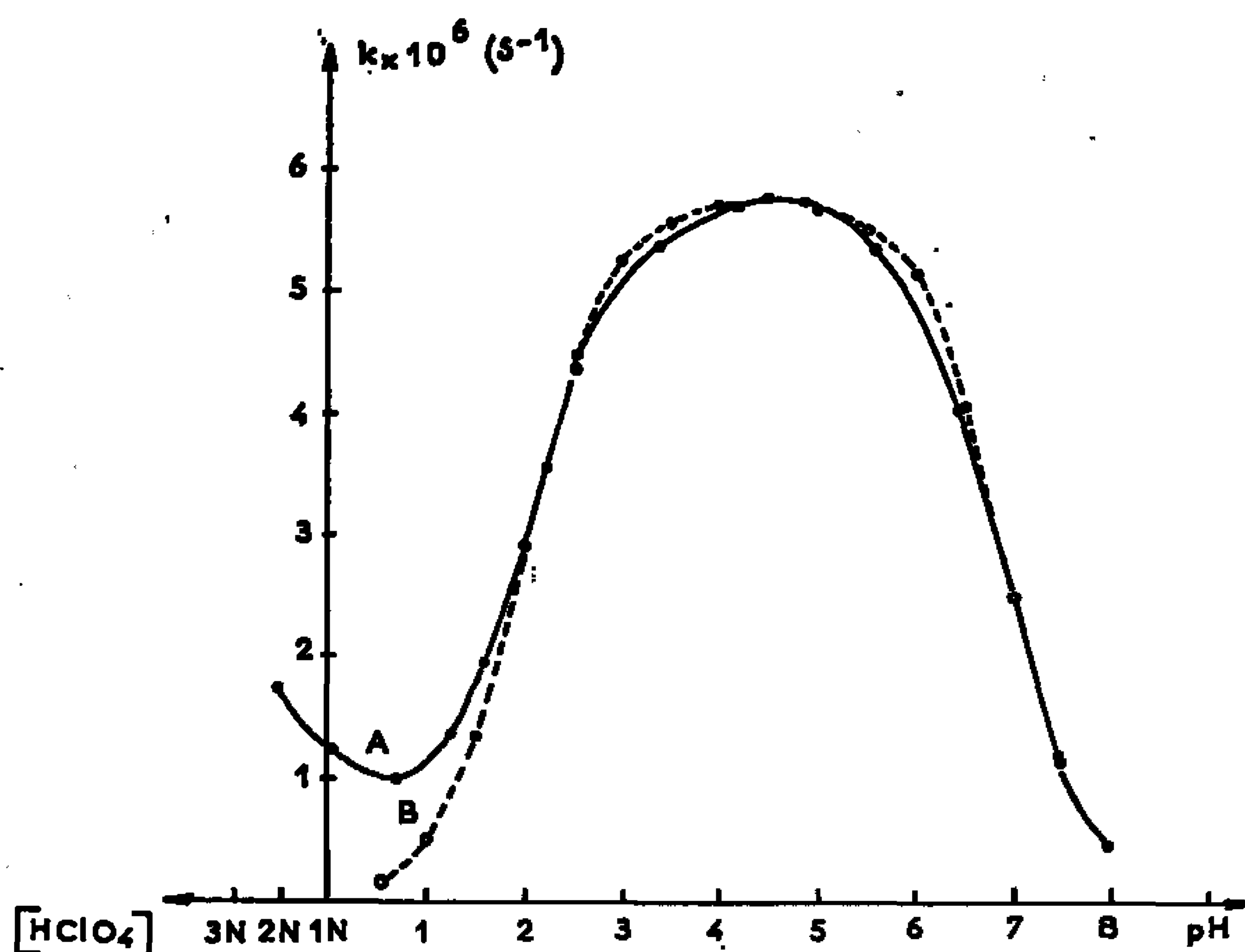


Fig. 2. — Influence du pH sur la vitesse d'hydrolyse :

●——● courbe expérimentale;

O----O courbe calculée.

Les valeurs correspondantes pour la PC sont $pK'_1 = 1,47 \pm 0,05$ et $pK'_2 = 5,85 \pm 0,05$ (3). La PC est donc un acide plus fort que le DMP. Ceci confirme l'hypothèse d'Akerfeldt (1) émise pour les esters thiophosphoriques selon laquelle l'effet attracteur d'électrons des groupements ammonium est responsable de leur plus grande acidité par rapport aux esters non chargés.

Hydrolyses en fonction du pH. — Les hydrolyses ont été conduites à $100 \pm 0,1$°C sur des solutions 0,002 M d'ester à différents pH en milieu tamponné. Les tampons sont préparés d'après les données de Stene (8). Les valeurs des pH indiquées sont calculées par interpolation à 100°C des valeurs à 20 et 150°C données par l'auteur.

Les cinétiques sont suivies par dosage de l'orthophosphate libéré d'après la méthode d'Allen (2). Les constantes de vitesse k sont déterminées graphiquement à partir de la relation $\log a/(a-x) = kt$, en représentant les

variations des fonctions $\log(a-x) = f(t)$ dans lesquelles a représente la concentration de l'ester et x la quantité d'ester hydrolysé au bout du temps t. Les courbes obtenues sont des droites ce qui indique une réaction d'ordre 1 par rapport à l'ester. Leur pente est égale à $-k$.

La figure 2 représente les variations de la constante de vitesse expérimentale en fonction du pH (courbe A). Cette courbe présente le profil habituel : le maximum se situe vers pH 4,5, pH où l'ester se trouve entièrement sous forme de monoanion.

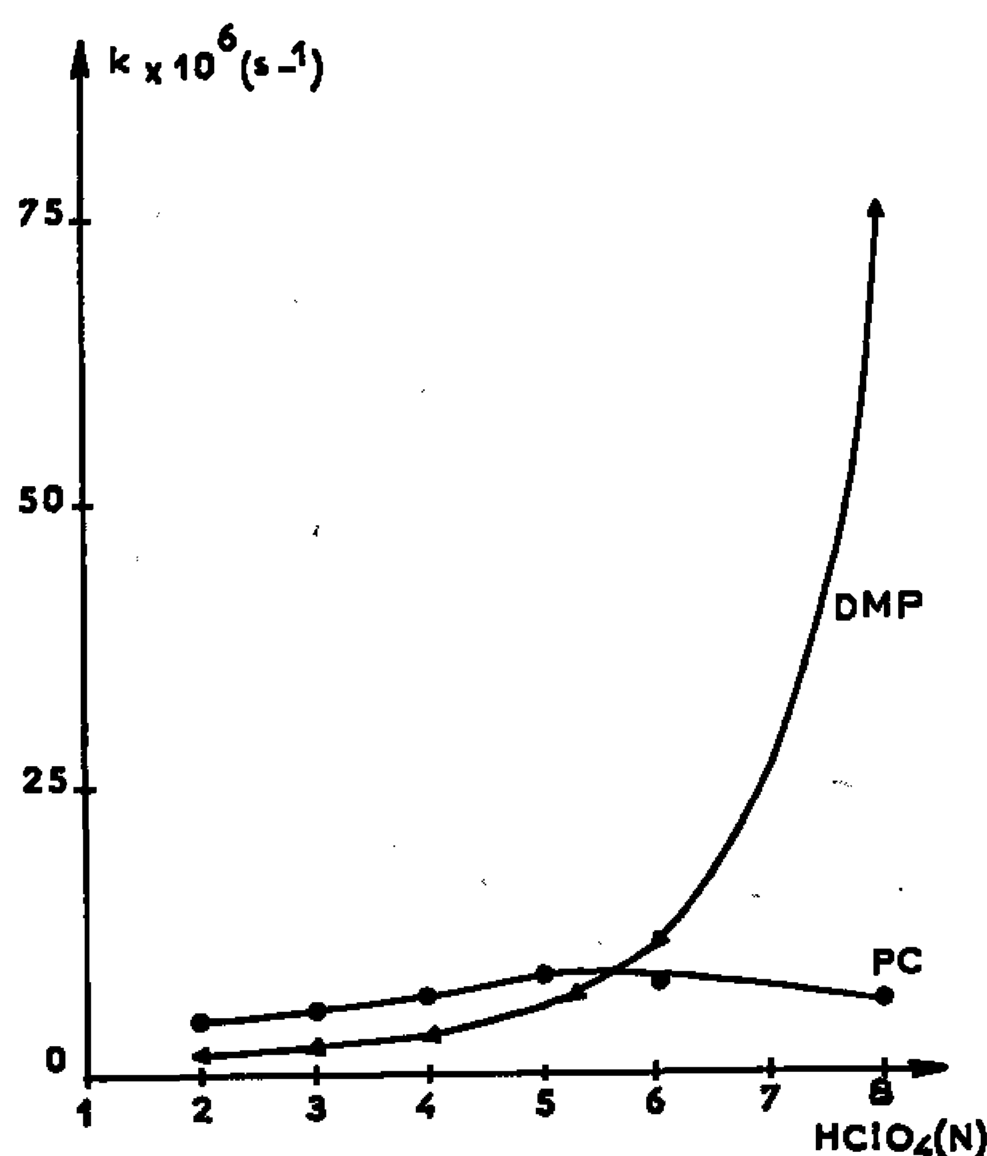


Fig. 3. — Hydrolyses comparées de la phosphorylcholine et du diméthyl-3.3-butylphosphate en milieu très acide.

La courbe B est obtenue en supposant que la constante de vitesse k_x à un pH quelconque est proportionnelle à la concentration du monoanion :

$$k_x = k_0 \frac{\text{DMPH}^-}{\text{DMPH}_2}, \tag{1}$$

où k_0 est la constante de vitesse au pH optimal : $k_0 = 5{,}76.10^{-6}\,s^{-1}$, $DMPH^-$ la concentration du monoanion et $DMPH_2$ la concentration totale de l'ester.

Les courbes expérimentale et calculée sont pratiquement confondues entre pH 2,0 et 8,0, ce qui montre l'intervention exclusive du monoanion dans l'hydrolyse entre ces deux valeurs de pH. En dessous de pH 2,0 les deux courbes ne sont plus confondues du fait de l'intervention d'une autre réaction, qui est l'hydrolyse acido-catalysée.

La constante de vitesse de l'ester au pH optimal est plus faible que celle de la phosphorylcholine ($5{,}76.10^{-6}\,s^{-1}$ contre $17{,}6.10^{-6}\,s^{-1}$). Ceci met en évidence l'influence de l'ammonium quaternaire sur la vitesse

d'hydrolyse. Cet effet rend l'atome de phosphore plus électrophile en augmentant sa charge positive partielle, ce qui rend plus aisée son attaque par l'eau.

HYDROLYSE EN MILIEU ACIDE. — Les hydrolyses ont été étudiées en milieu acide perchlorique de 1 à 8 N. La figure 3 montre que la vitesse croît rapidement avec l'acidité. Bien que ce comportement soit le plus habituel avec les esters phosphoriques dont l'hydrolyse est acidocatalysée, il est différent de celui observé avec la PC (6) et d'autres esters possédant une charge positive tels que l'éthanolaminephosphate (4), le paranitrophénylphosphate (5) ou le sérinephosphate (7).

Pour ces esters, on observe une augmentation lente de la vitesse en milieu acide puis une diminution aux fortes acidités. Ces faits semblent confirmer l'hypothèse de Samuel et Silver (7) émise pour le sérinephosphate selon laquelle la présence d'une charge positive doit ralentir la vitesse d'hydrolyse en empêchant l'approche des ions H_3O^+ pour former l'acide conjugué de l'ester.

En résumé, l'étude comparative de l'hydrolyse de la PC et du DMP, qui se différencient essentiellement par leur charge électrique, met en évidence les faits suivants :

1° La charge positive provoque l'augmentation de l'acidité du groupe phosphorique par son effet attracteur d'électrons;

2° Elle labilise la liaison ester par le même effet en facilitant son attaque par l'eau;

3° Elle ralentit l'hydrolyse en milieu très acide en empêchant l'approche des ions H_3O^+.

M. le Docteur J. Rabinowitz de Genève nous a offert un échantillon de DMP préparé dans son laboratoire.

(*) Séance du 6 février 1967.

(1) S. AKERFELDT, *Acta Chem. Scand.*, 17, 1963, p. 329.
(2) R. ALLEN, *Biochem. J.*, 34, 1940, p. 858.
(3) J. ATTIAS, *Thèse de Doctorat*, Montpellier, 1963.
(4) J. ATTIAS, *Chimia*, 20, 1966, p. 17.
(5) A. DESJOBERT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 683.
(6) A. PORTAL et J. ATTIAS, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 7041.
(7) D. SAMUEL et B. L. SILVER, *J. Chem. Soc.*, 46, 1963, p. 289.
(8) S. STENE, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 49, 1930, p. 1133.
(9) C. A. VERNON, Special publication n° 8, The Chemical Society, Londres, 1957, p. 17.

(Laboratoire de Chimie biologique, Faculté des Sciences, chemin des Brusses, Montpellier, Hérault.)

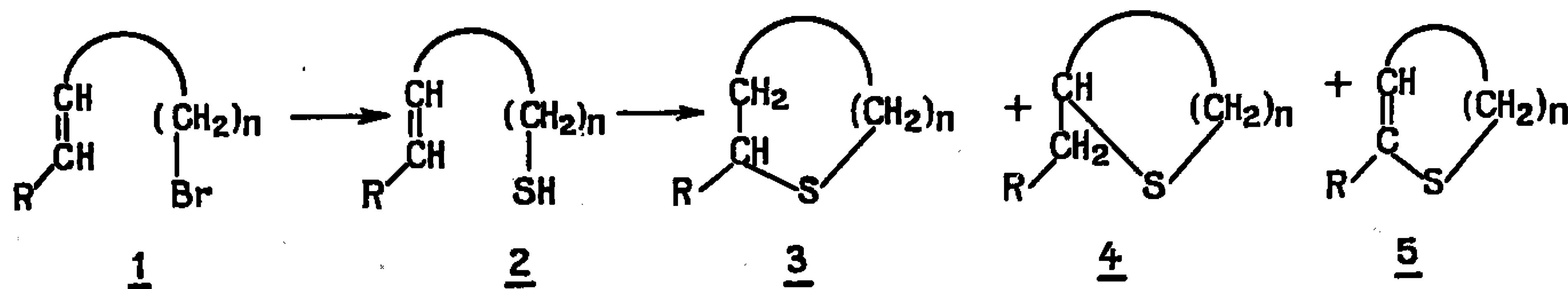
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la cyclisation radicalaire de mercaptans éthyléniques.* Note (*) de MM. **Jean-Marie Surzur, Michel-Pierre Crozet** et **Claude Dupuy**, présentée par M. Henri Normant.

Bien que la possibilité de cyclisation homolytique de mercaptans ω-éthyléniques en hétérocycles sulfurés ait été mise en évidence à plusieurs reprises [(1), (2)], ces observations avaient toujours été faites incidemment dans le cadre d'autres travaux, sans faire l'objet d'études détaillées. Elles avaient montré toutefois qu'il était ainsi possible d'obtenir des cycles sulfurés à 5, 6 et même 7 chaînons.

En plus de l'intérêt synthétique présenté par cette réaction de cyclisation, il nous a semblé qu'une étude plus approfondie pourrait apporter des renseignements nouveaux dans l'étude générale des cyclisations radicalaires [(3), (4)], en particulier, en ce qui concerne la taille des cycles obtenus (5).

Les bromures ω-éthyléniques 1 sont traités par le thiourée à reflux dans l'éthanol pour conduire aux sels de thio-urium correspondants. Ces derniers par hydrolyse alcaline (1) conduisent aux mercaptans ω-éthyléniques 2. Ceux-ci peuvent être obtenus après distillation soignée (température aussi basse que possible, atmosphère d'azote, présence d'hydroquinone) avec une pureté généralement satisfaisante (*cf.* tableau).

A température ambiante les mercaptans 2 sont stables en présence d'hydroquinone. Toutefois, en l'absence d'hydroquinone et dans des conditions connues pour favoriser les réactions d'addition homolytique des mercaptans sur les composés éthyléniques, on peut observer une cyclisation suivant le schéma suivant :



Les différents modes de cyclisation utilisés au cours de ce travail sont les suivants :

Mode (*a*) : Le mercaptan 2 est abandonné à la lumière du jour, à température ambiante, dans un récipient en pyrex, en l'absence d'hydroquinone. L'évolution indiquée sur le tableau, se fait en un temps plus ou moins long. A titre indicatif, car des conditions comparables n'ont pas été forcément atteintes, les résultats décrits ont été obtenus après 48 h dans le cas 2 ($n = 3$, $R = C_2H_5$), la disparition du mercaptan éthylénique 2 étant alors

totale, et après 71 jours dans le cas 2 ($n = 3$, R = H) le distillat contenant encore dans ces conditions 37 % de mercaptan éthylénique. Notons également que, dans ce dernier cas, où nous avons suivi l'évolution de la réaction, le pour-cent 3/4 reste constant au cours du temps et que le même résultat avec disparition complète de 2, mais avec une polymérisation plus importante, peut être atteint après seulement 1 h si le produit est soumis au rayonnement d'une lampe haute pression Hanau PL 321 (70 W).

Mode (*b*) : Le mercaptan 2 (10 g) en solution dans 1 l de cyclohexane est ajouté en 10 h à 4 l de cyclohexane à reflux, en ajoutant également, en quatre fois, 2 g de peroxyde de benzoyle. Après reflux pendant encore 20 h, la solution est traitée pour éliminer toute trace de peroxydes éventuelle et après séchage et évaporation du cyclohexane, le résidu est distillé.

Mode (*c*) : Celui-ci n'a été utilisé que pour le mercaptan 2 ($n = 3$, R = H) : 8,5 g dans 250 ml de cyclohexane sont ajoutés en 5 h à 500 ml de cyclohexane à reflux, en ajoutant également en quatre fois 2,5 g de peroxyde de benzoyle, puis traités comme dans le mode (*b*).

Mode (*d*) : Il est en tous points analogue au mode (*b*), mais sans aucune addition de peroxydes.

n.	2.	3.						4.
2.								
R.........		H.				C_2H_5.		
2. Rendement (%) et pureté (%).....	39 (100)	29 (98)				65 (70)		39 (100)
Mode de cyclisation.	(*d*)	(*a*)	(*b*)	(*c*)	(*d*)	(*a*)	(*b*)	(*d*)
Rendement (%).....	43	29	59	–	54	95	55	64
3 (%)..............	99	57	72	73	76	30	45	15
4 (%)..............	0,1	43	28	15	24	70	55	85
5 (%)..............	0	0	0	12	0	0	0	0

Les résultats obtenus par ces différents modes sont consignés dans le tableau. Les rendements indiqués sont calculés en produits distillés sur un intervalle de température correspondant aux monomères, par rapport au produit précédent du tableau. Les puretés ou les proportions des différents produits ont été déterminées par chromatographie en phase gazeuse. Dans tous les modes de cyclisation utilisés, la disparition du mercaptan éthylénique 2 est totale, sauf dans le cas déjà signalé [mode (*a*), $n = 3$, R = H]. Tous les produits indiqués ont été isolés par distillation ou par chromatographie en phase gazeuse préparative, leurs propriétés physiques et spectrales sont en parfait accord avec celles des produits synthétisés

par voie classique dans ce laboratoire ou dans certains cas avec les propriétés physiques et spectrales (infrarouge) publiées *in extenso* par ailleurs ($n = 3$, $R = C_2H_5$) [(7), (8)] et ($n = 4$, $R = H$) (6). Les spectres de résonance magnétique nucléaire sont également en accord avec les structures proposées.

Les résultats encore fragmentaires consignés dans ce tableau permettent toutefois de faire les constatations suivantes :

1. $n = 3$. — *a*. Nous voyons qu'il est effectivement possible d'obtenir des composés cycliques à 5 et 6 chaînons, ce qui confirme les résultats obtenus en série homocyclique. On note que pour un même mode de cyclisation, la formation de cycles à 5 chaînons est favorisée par la présence d'un groupement alcoyle fixé à l'extrémité de la double liaison. Mais on constate également que pour un même mercaptan, si les modes (*b*), (*c*), (*d*) fournissent à peu près la même proportion de cycles à 5 et 6 chaînons, par contre le mode (*a*) favorise la formation de cycles à 5 chaînons. Or, on sait qu'en série homocyclique, la formation de cycles à 5 chaînons est favorisée par une diminution de la température (11). Il est possible que dans ce cas la différence de comportement soit également attribuable au seul effet de la température [mode (*a*) : température ambiante; modes (*b*), (*c*), (*d*) : reflux du cyclohexane].

Toutefois, les conditions expérimentales sont ici trop différentes par ailleurs, pour pouvoir conclure en toute certitude.

b. Nous voyons également que si l'on opère dans le cyclohexane en milieu moins dilué [mode (*c*)]; il se forme dans le seul cas étudié ($R = H$), une quantité non négligeable de thiacyclohexène $\underline{5}$. Il est possible que la formation de ce composé soit due à l'action du peroxyde de benzoyle sur le composé $\underline{3}$ correspondant. En effet, si l'on verse une solution de 3,4 g de thianne $\underline{3}$ ($n = 3$, $R = H$) dans 250 ml de cyclohexane en 10 h dans 500 ml de cyclohexane à reflux tout en additionnant en plusieurs fois 5 g de peroxyde de benzoyle et qu'on laisse la solution encore 24 h à reflux, on obtient par distillation 1,63 g d'un mélange contenant en proportions égales le composé $\underline{3}$ inchangé et le thiacyclohexène $\underline{5}$ ainsi que 0,8 g du sulfoxyde correspondant à $\underline{3}$.

2. $n = 2$. — La formation de cycles à 5 chaînons est nettement préférentielle à la formation de cycles à 4 chaînons.

3. $n = 4$. — La formation de cycles à 7 chaînons est effectivement possible (2). Nous notons toutefois que la proportion de cycles à 7 chaînons qui n'avait pas été déterminée auparavant est relativement faible (15 %) par rapport aux cycles à 6 chaînons (85 %), mais cette possibilité méritait d'être notée puisque le seul autre exemple à notre connaissance d'obtention de cycles supérieurs à 6 chaînons par addition homolytique intramoléculaire sur une liaison éthylénique, est celui de l'obtention de phényl-1 phosphepane par irradiation d'hexen-4-yle phényl phosphine (9). Il faut noter toutefois

que la possibilité d'obtention de cycloheptènes par addition intramoléculaire sur une liaison acétylénique a déjà été mise en évidence ([10]).

Nous étudions actuellement de façon plus détaillée, l'influence de *n*, R et des conditions expérimentales sur le cours de cette réaction de cyclisation.

(*) Séance du 16 janvier 1967.

([1]) C. Walling et M. S. Pearson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 2262.

([2]) E. Dyer et D. W. Osborne, *J. Polgmer. Sc.*, 47, 1960, p. 349.

([3]) M. Julia, J. M. Surzur, L. Katz, F. Le Goffic et C. James, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1106.

([4]) M. Julia, *Record of Chem. Progress*, 25 (1), 1964, p. 3.

([5]) M. Julia et M. Maumy, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 434.

([6]) N. J. Léonard et J. Figueras Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 918.

([7]) Y. K. Yurev, Y. Pentin et O. M. Ravenko, *Neftekhim*, 1, 1961, p. 1638.

([8]) Y. K. Yurev et O. M. Ravenko, *Zh. Obsch. Khim.*, 31, 1961, p. 1883.

([9]) J. H. Davies, J. D. Downer et P. Kirby, *J. Chem. Soc.*, (C) (Londres), 1966, p. 245.

([10]) M. Julia et C. James, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 959.

([11]) M. Julia et M. Maumy, *Journées de Chimie organique*; Soc. Chim. de France, 22 septembre 1966.

(*Département de Chimie organique,*
Faculté des Sciences de Marseille, (Saint-Jérôme),
Traverse de la Barasse, Marseille, 13[e], *Bouches-du-Rhône.*)

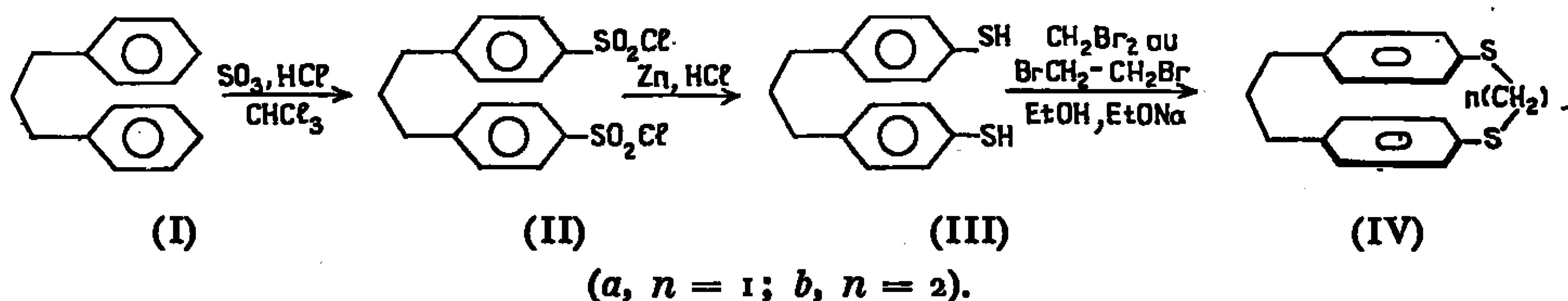
CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de disulfures et disulfones aromatiques à structure rigide.* Note (*) de MM. **Georges Jeminet** et **Alain Kergomard**, présentée par M. Henri Normant.

Nous avons déjà indiqué ([1]) la préparation de bis-(phénylthio) méthanes et bis-(phénylsulfonyl) méthanes. L'étude spectrale dans l'ultraviolet et l'infrarouge moyens de ces composés nous a amenés à préparer quelques disulfures aromatiques à structure rigide et les disulfones correspondantes.

Par analogie avec les hydrocarbures à structure identique étudiés par Cram ([2]) nous appelons cet substances : dithiaparacyclophanes (IV) et disulfonylparacyclophanes (VI).

Nous donnons les spectres ultraviolets de ces deux séries de composés sans les discuter longuement, ceci sera fait dans un Mémoire ultérieur.

Dithiaparacyclophanes. — 1. *Synthèse :*



(*a*, *n* = 1; *b*, *n* = 2).

Il est possible de préparer (II) par sulfonation directe de (I) dans le chloroforme, avec un excès de chlorhydrine sulfurique, la température d'addition ne dépassant pas 7°C. Rdt 82-85 %. Il est recristallisé plusieurs fois dans le cyclohexane.

Bis-(4-sulfochlorure-phényl)-2.3 propane (II), $C_{15}H_{14}Cl_2O_4S_2$, F 94-96°C.

Calculé %, C 45,80; H 3,58; Cl 18,02; S 16,30; I. R., SO_2 asym. 1360 cm^{-1} ($CHCl_3$); trouvé %, C 46,32; H 3,64; Cl 18,40; S 15,93.

La réduction du disulfochlorure (II) se fait dans l'eau, par le couple Zn, HCl ([3]). Rdt 59 %.

Bis-(4-thiol-phényl)-2.3 propane (III), $C_{15}H_{16}S_2$, F 46-47°5 (EtOH).

Calculé %, C 69,18; H 6,19; S 24,62; I. R., SH streching 2 598 cm^{-1} ($CHCl_3$); trouvé %, C 68,95; H 6,30; S 24,48.

On cyclise le dithiophénol (III) en présence d'éthylate de Na dans EtOH par addition de cette solution à une solution éthanolique fortement agitée et maintenue vers 60°C contenant soit du bromure de méthylène, soit du dibromo-1.2 éthane. Concentrations des réactifs M/100.

Les sulfures cycliques formés (IV) sont séparés des sous-produits par chromatographie en couche mince sur gel de silice; dans les chromatogrammes ils migrent le plus haut (éluant 96 cyclohexane 4 AcOEt) et consti-

tuent le plus fort pourcentage des produits présents. La cryoscopie dans le benzène effectuée pour IV *a* et l'analyse montrent qu'il s'agit bien de monomère. Rdt 10-12 %.

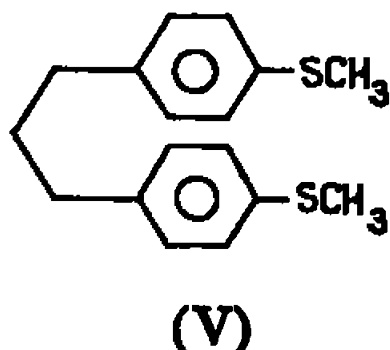
Dithia-1.3 paracyclophane-(3.3) (IV *a*), $C_{16}H_{16}S_2$, F 142-143°C (EtOH).

Calculé %, C 70,54; H 5,92; S 23,54; trouvé %, C 69,91; H 5,91; S 23,20.

Dithia-1.4 paracyclophane-(4.3) (IV *b*), $C_{17}H_{18}S_2$, F 185-186°C (EtOH).

Calculé %, C 71,27; H 6,33; S 22,39; trouvé %, C 70,70; H 6,34; S 22,05.

Par méthylation de (III) nous avons aussi obtenu le bis-(4-méthyl-thiophényl)-1.3 propane (V). $C_{17}H_{20}S_2$, F 33°5-34°C (EtOH).



(V)

Calculé %, C 70,78; H 6,99; S 22,23; trouvé %, C 70,82; H 6,87; S 22,31.

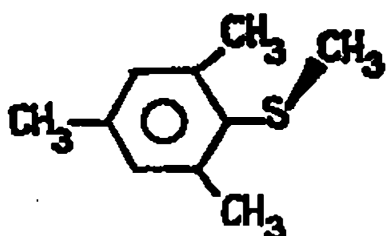
Les spectres de R. M. N. sont en accord avec les formules proposées.

2. *Spectres d'absorption dans l'ultraviolet :*

Composés.	λ_{max} (mμ) (log ε) (cyclohexane).				
(IV *a*).....	212 (4,21),	236 (3,94),	(260) (3,64),	277,5 (3,21),	302 (3,13)
(IV *b*).....	217 (4,21),	264 (3,64)			
(V).......	207 (4,47),	259 (4,40),	280 (3,55)		

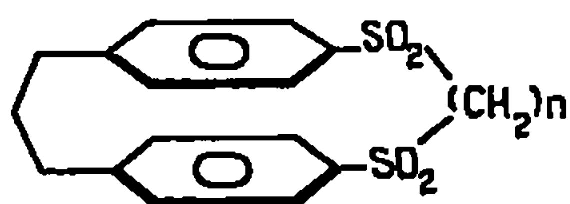
Dans le cas où $n = 1$ (IV *a*) le spectre ressemble fortement au (3.3)-paracyclophane étudié par Cram ([4]). On observe les mêmes bandes vers 302 et 212 mμ dues probablement à un effet transannulaire entre les noyaux aromatiques. Mais il existe pour le dérivé soufré une bande supplémentaire nettement différenciée à 236 mμ ($\varepsilon = 8\,700$). dont l'origine peut être attribuée à un effet d'interaction soufre-soufre.

Si $n = 2$ (IV *b*) il n'existe plus d'interaction entre les atomes de soufre ni entre les noyaux benzéniques, de plus la conjugaison entre chaque doublet libre des atomes de soufre avec les noyaux benzéniques est empêchée par la torsion stérique des plans comme dans (IV *a*). Le spectre ressemble à celui des benzènes substitués ou la transition la moins intense aurait perdu son aspect vibrationnel, il est tout à fait identique à celui du mésityl méthyl sulfure ([5]).



Le spectre du composé à chaîne ouverte (V) est différent à la fois de celui de (IV *a*) et de (IV *b*). C'est celui d'un thioanisole avec ses trois bandes, mais où le chromophore $—C_6H_4SCH_3$ est deux fois présent.

DISULFONYLPARACYCLOPHANES. — 1. *Synthèse.* — Par oxydation des dithiaparacyclophanes, selon une méthode décrite pour les bis-(phénylsulfonyl) méthanes ([1]), nous avons obtenu les sulfones correspondantes (VI).



(VI) (*a*, $n = 1$; *b*, $n = 2$)

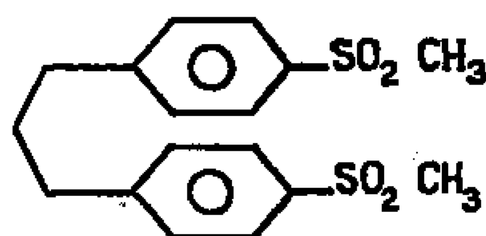
Dithia-1.3 paracyclophane-(3.3) tétraoxyde-1.1.3.3 (VI *a*), $C_{16}H_{16}O_4S_2$, F 327-329°C (EtOH).

Calculé %, C 57,12; H 4,79; S 19,06; I. R., SO_2 asym. 1344 cm^{-1}; trouvé %, C 57,33; H 4,81; S 19,12; I. R., SO_2 sym. 1160 cm^{-1} ($CHCl_3$).

Dithia-1.4 paracyclophane-(4.3) tétraoxyde-1.1.4.4 (VI *b*), $C_{17}H_{18}O_4S_2$, F > 370°C (AcOH).

Calculé %, C 58,26; H 5,18; S 18,30; I. R., SO_2 asym. 1327 cm^{-1}; trouvé %, C 57,84; H 5,18; S 18,10; I. R., SO_2 sym. 1162 cm^{-1} ($CHCl_3$).

Le bis-(4-méthylsulfonyl phényl)-1.3. propane (VII) a aussi été étudié. $C_{17}H_{20}O_4S_2$, F 137,5-138°C (EtOH).



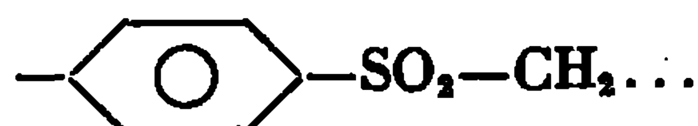
VII.

Calculé %, C 57,93; H 5,72; S 18,19; I. R., SO_2 asym. 1312 cm^{-1}; trouvé %, C 57,54; H 5,72; S 18,33; I. R., SO_2 sym. 1149 cm^{-1} ($CHCl_3$).

2. *Spectres d'absorption dans l'ultraviolet :*

Composés.	λ (mμ) (log ε) (dioxanne).				
(VI *a*)...	225 (4,25),	260,5 (3,31),	268 (3,30),	(282) (2,60)	
(VI *b*)...	227,5 (4,24),	(240) (3,68),	(258) (3,32),	266 (3,26),	(275) (2,88)
VII.....	228 (4,42),	255 (3,04),	262 (3,09),	(265) (3,05),	273 (2,98)

Les spectres des sulfones (VI *a*) et (VI *b*) sont semblables, bien que pour le composé (VI *a*) la distance entre les noyaux benzéniques ne soit pas très différente de celle qui existe pour (IV *a*). Le groupement SO_2 attracteur d'électrons diminue vraisemblablement les effets transannulaires entre les noyaux benzéniques [pour (VI *a*)]. De même ces spectres ne diffèrent pas fondamentalement de (VII), puisque l'ensemble



se trouve dans une stéréochimie identique à celle des phénylméthylsulfones, la conjugaison étant aussi possible dans (VI *a*) ou (VI *b*). Il apparaît

cependant nécessaire de poursuivre cette étude en faisant varier le nombre des groupements méthyléniques, cette remarque étant aussi valable pour les sulfures décrits.

(*) Séance du 23 janvier 1967.

(1) G. JEMINET et A. KERGOMARD, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2248.
(2) D. J. CRAM, N. L. ALLINGER et M. STEINBERG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 6132.
(3) HOUBEN-WEYL, *Methoden der organischen Chimie*, Georg Thiem, Stuttgart, 4e éd., 9, p. 31.
(4) D. J. CRAM et H. STEINBERG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 5691.
(5) E. A. FEHNEL et M. CORMAKC, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 2889.

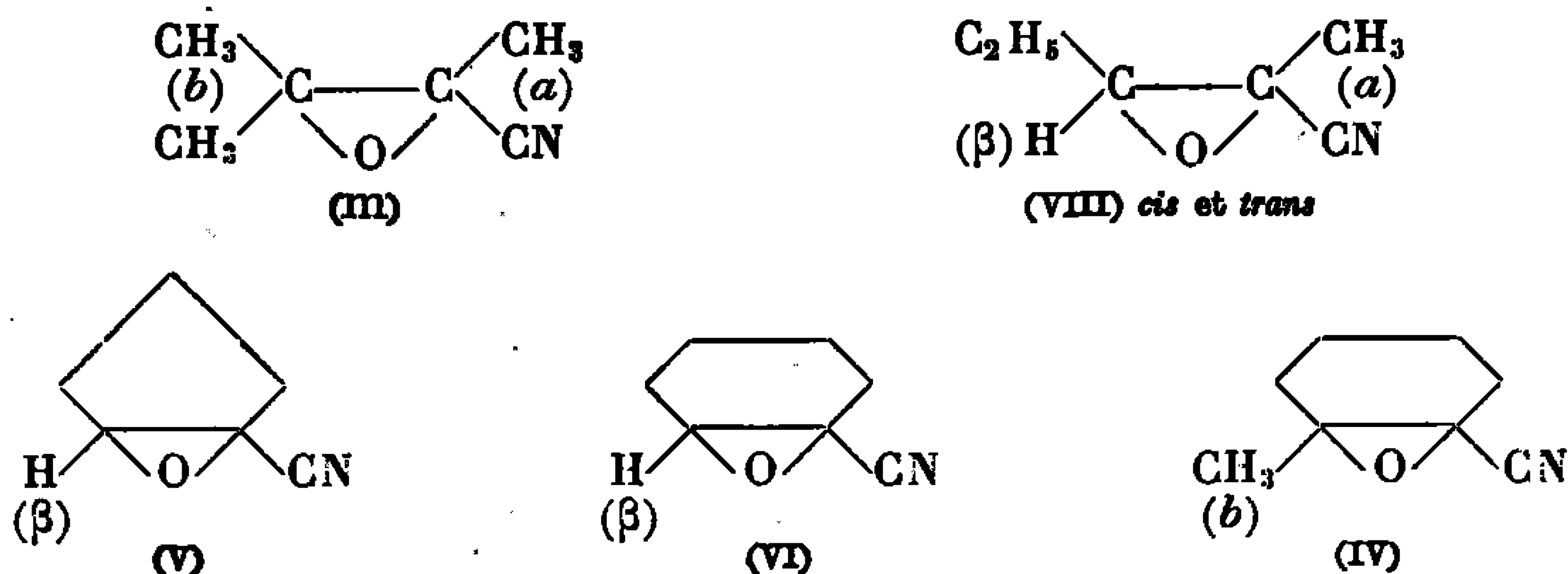
(*Laboratoire de Chimie organique III, Faculté des Sciences, 17 ter, rue Paul-Collomp, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Époxynitriles III. Différenciation de l'action des organomagnésiens mixtes et symétriques suivant le degré de ramification de l'époxynitrile. Application : méthode générale de synthèse des époxycétones.* Note (*) de MM. **Jean Cantacuzene** et **Ali Keramat**, présentée par M. Henri Normant.

On montre sur une série de six époxynitriles, qu'on peut préparer dans l'éther les époxycétones correspondantes par action de RMgR ou RMgX si l'époxynitrile initial comporte un hydrogène sur le carbone époxydique non cyané, mais si ce carbone est ramifié, seuls les magnésiens symétriques conduisent aux époxycétones.

Les réactifs magnésiens, mixte RMgX ou symétrique R_2Mg, se distinguent nettement lorsqu'ils agissent dans l'éther sur l'époxynitrile (II) $(CH_3)_2C\text{—}CH\text{—}CN$ [époxyde C—O—CH ; (b) sur C, (α) sur CH] : seul le magnésien symétrique ($R = CH_3$ ou Φ) permet la synthèse de l'époxycétone $(CH_3)_2C\text{—}CH\text{—}CO\text{—}R$ [époxyde C—O—CH], qui est obtenue avec un bon rendement. L'organomagnésien mixte conduit à un mélange d'isobutanal, de nitrile RCN et de bromoisobutanal selon un mécanisme [1] dont on a montré qu'il faisait intervenir un énolate d'aldéhyde $(CH_3)_2C\text{—}CH\text{—}\overset{\ominus}{O}$, $XMg^{\oplus}$.

Nous avons voulu vérifier si cette distinction était générale, en faisant agir des dérivés magnésiens mixtes et symétriques sur la série d'époxynitriles suivants :

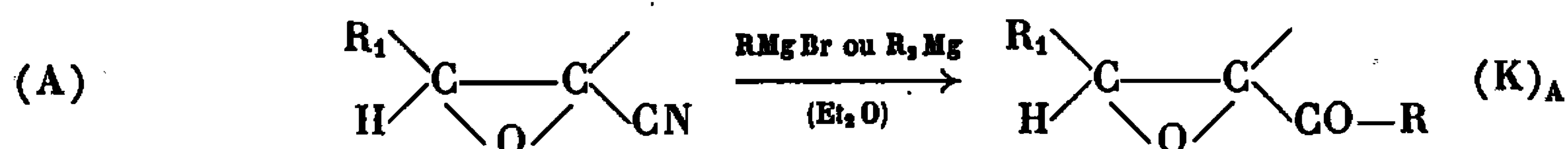


Le principe de préparation de ces époxynitrile a déjà été décrit [(2), (4), (5), (6)]. Il s'obtiennent avec de bons rendements (7).

Dans une première approximation, les six époxynitriles précédents se classent vis-à-vis des réactifs organomagnésiens, dans deux catégories bien distinctes :

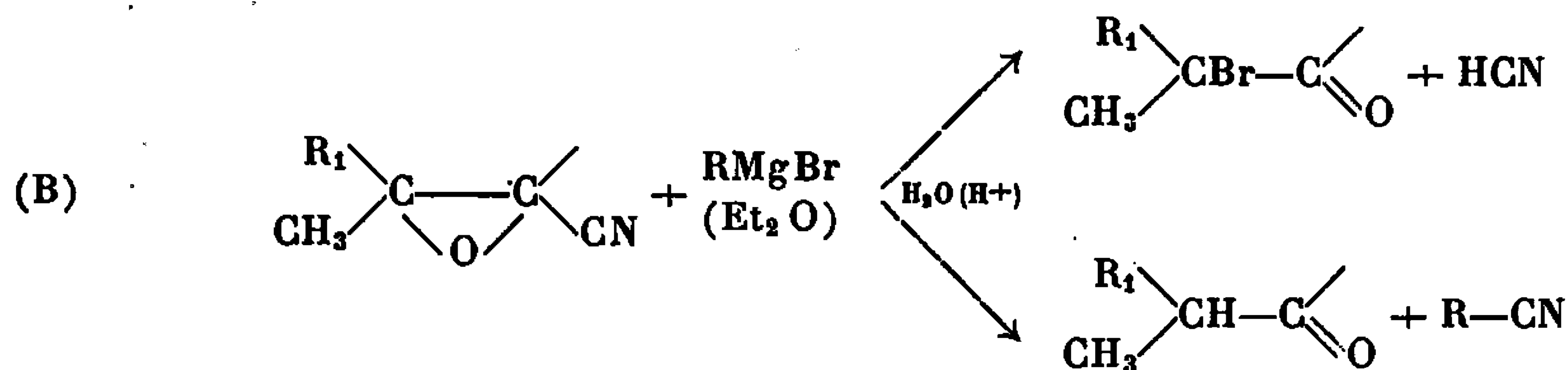
— Les époxynitriles de catégorie A, qui possèdent un atome d'hydrogène sur l'atome de carbone non cyané du pont époxyde [composés (V), (VI), (VIII)] fournissent comme produit largement dominant avec les

réactifs mixtes de Grignard RMgBr, ajoutés dans une solution éthérée équimoléculaire d'époxyde, l'époxycétone $(K)_A$. Cette époxycétone est celle qui est obtenue avec un bon rendement quand on fait agir le réactif magnésien symétrique R_2Mg sur l'époxynitrile. Il est donc possible avec cette catégorie de composés, de préparer les époxycétones à partir des époxynitriles, en faisant agir indifféremment, soit RMgX, soit R_2Mg ($R = CH_3$ ou Φ) dans l'éther. Les rendements varient de 60 à 80 % suivant les exemples.



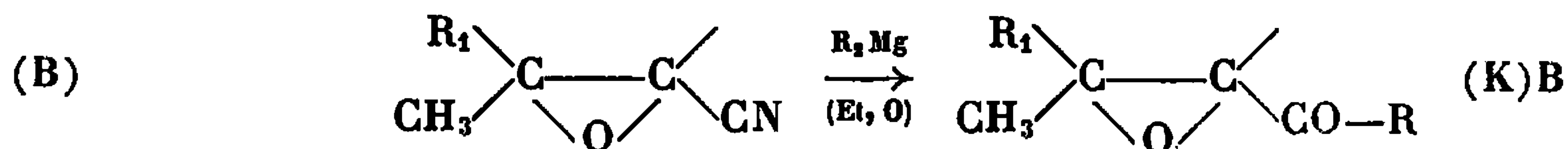
Dans le cas du composé (VIII), lorsque les deux isomères *cis* et *trans* sont mis en concurrence, l'isomère *cis*, où le groupe C≡N est dégagé, réagit beaucoup plus rapidement que l'isomère *trans*.

— Les époxynitriles de catégorie B, ayant deux substituants alcoyle sur le même atome de carbone époxydique [composés (II), (III), (IV)] fournissent avec les réactifs de Grignard RMgBr ($R = CH_3$ ou Φ) un mélange de plusieurs produits. Nous avons fait une analyse plus précise du mélange obtenu ([4]) dans le cas de (II), et il avait déjà été montré ([6]) que le composé (III) conduisait, avec le réactif de Grignard ($R = CH_3$) en excès, à la méthyl isopropylcétone et à un alcool. Nous avons pu montrer, par analyse chromatographique en phase gazeuse et par résonance magnétique, que dans la généralité des cas il se formait : *a*. le dérivé carbonylé α bromé, et en particulier sur l'exemple (III), ce qui n'avait pas été signalé; *b*. un nitrile de synthèse R—CN (récupéré par extraction dans l'éther quand R = Φ et perdu dans l'eau d'hydrolyse acide lorsque $R = CH_3$); *c*. le dérivé carbonylé saturé; *d*. d'autres produits, en plus faibles quantités et qui n'ont pu encore être tous identifiés.



Il est donc impossible dans ce cas d'obtenir, par action d'une solution de Grignard RMgX sur (B), les époxycétones de synthèse $(K)_B$. Celles-ci s'obtiennent par contre avec des rendements de l'ordre de 70 % lorsqu'on fait agir une solution éthérée d'organomagnésien symétrique R_2Mg sur les époxynitriles (B). Ces solutions doivent être bien débarrassées, grâce à l'action d'insolubilisation du dioxanne, du bromure de magnésium initialement contenu dans la solution de Grignard; en effet les faibles

traces de bromure ont pour effet de favoriser les réactions « parasites » signalées plus haut.

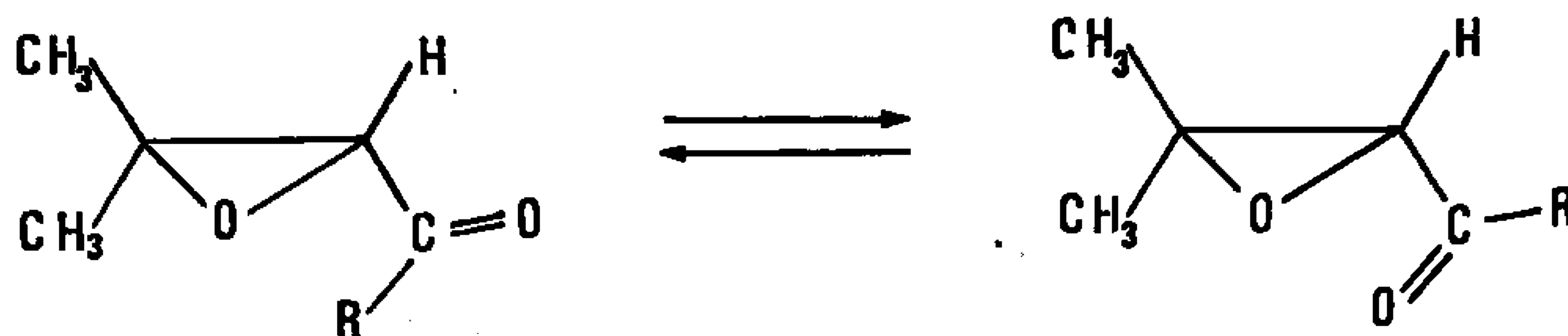
(B) 

Il s'agit donc là d'une méthode générale de préparation des époxycétones, non encore décrite ([3]).

Spectres de solutions diluées dans CCl_4, *avec en R. M. N. le TMS comme repère interne.*
Les numérotations *a*, *b*, *α*, β des protons des cétones K, sont les mêmes que sur les époxynitriles de départ.

Époxycétone.	R.	$É_{15}$ (°C).	I. R. $\nu_{C=O}$ (cm⁻¹).	R. M. N. δ (10⁻⁶). *a*.	*b*.	α.	β.	J (Hz). β.
K (II)	CH_3	52	1714 et 1726	–	1,19; 1,36	3,15	–	–
	Φ	125	1675 et 1706	–	1,18; 1,50	3,79	–	–
K (III)	CH_3	53	1717	1,35	1,18; 1,32	–	–	–
	Φ	130	1679	1,43	1,13; 1,37	–	–	–
K (IV)	CH_3	90	1714	–	1,20	–	–	–
K (VIII) *cis*	CH_3	56	1717	1,33	–	–	2,95	6
K (VIII) *trans*	Φ	140-145	1681	1,41	–	–	2,97	6
K (VIII) *cis*	Φ	150	1681	1,53	–	–	2,87	6
K (VI)	CH_3	99	1714	–	–	–	3,30	2
K (V)	CH_3	82	1712	–	–	–	3,68	0

On remarque dans le tableau qui précise les propriétés spectrales des époxycétones obtenues que seules les époxycétones $(K)_A$ dérivant de (II) présentent nettement deux pics d'absorption en infrarouge, dans la région du carbonyle. Ceci correspond à une isomérie de rotation (*voir* figure ci-dessous), la fréquence la plus élevée devant correspondre à l'isomère rotationnel pour lequel les deux dipôles sont éclipsés ([8]).



Pour les autres époxycétones [(III), (IV), (V), (VI), (VIII)] les bandes d'absorption ne sont pas parfaitement symétriques mais il paraît difficile de parler ici avec autant de certitude d'isomérie de rotation, car un seul pic est réellement distingué. On a déjà évoqué dans le cas de certaines époxyphénones ([10]), l'existence, dans la bande d'absorption, d'un épaulement vers les fréquences plus élevées à côté de l'absorption principale à 1680 cm⁻¹. En R.M.N., le fait que le proton époxydique β dans l'époxycétone $(K)_A$ (V) ne présente pas de couplage avec les protons du groupe CH_2

voisin peut paraître anormal. En fait ce phénomène semble général avec les époxydes cyclopentaniques, et se rencontre tant avec les dérivés époxydiques [9] qu'avec les époxynitriles [7].

Le spectre de R.M.N. du composé K (II) ($R = CH_3$) a déjà été décrit [11] et correspond au nôtre.

(*) Séance du 6 février 1967.

(1) J. Cantacuzene, D. Ricard, M. Theze, Communication à la Société chimique de France, avril 1966 et *Tetrahedron Letters* (sous presse).

(2) J. Cantacuzene et D. Ricard, *Tetrahedron Letters*, 20, 1966, p. 2237.

(3) J. L. Pierre, *Ann. Chim.*, 1, 1966, p. 159.

(4) M. Mousseron, J. Jullien et Y. Jolchine, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1950, p. 1209.

(5) R. Justoni et M. Terruzzi, *Gazz. Chim. Ital.*, 78, 1948, p. 155.

(6) P. Delbaere, *Bull. Soc. chim. Belge*, 51, 1942, p. 1.

(7) J. Cantacuzene et D. Ricard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967 (sous presse).

(8) L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex molecules*, Methuen, Londres, 1962, p. 400.

(9) K. Tori, T. Komeno et T. Nakagawa, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 1136.

(10) H. O. House et W. Blaker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 6389.

(11) J. L. Pierre, P. Chautemps et P. Arnaud, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4025.

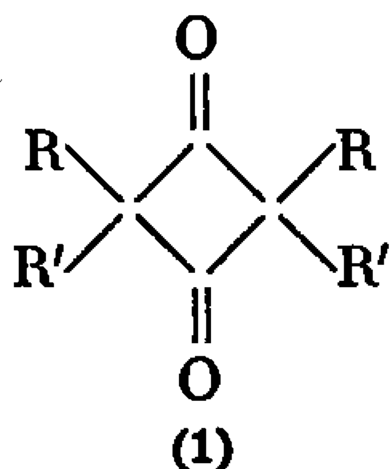
(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure,*
24, rue Lhomond, Paris, 5e,
Laboratoire de Mécanismes réactionnels, associé au C. N. R. S.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des organométalliques sur les dimères de cétènes; cas de la β-lactone de l'acide triméthyl-2.2.4 hydroxy-3 pentène-3 oïque.* Note (*) de M. **Jean-Claude Combret**, présentée par M. Henri Normant.

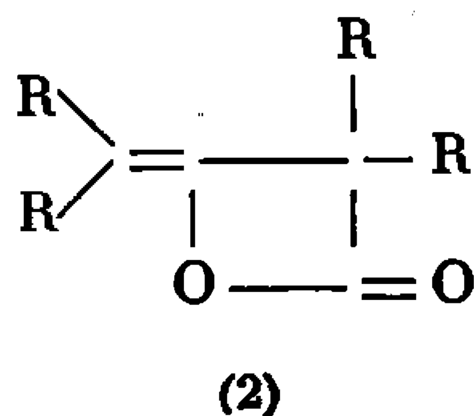
L'action des organomagnésiens sur la β-lactone (2) conduit à des alcools β-cétoniques. Avec les magnésiens encombrés, il y a formation prépondérante de β-dicétones non énolisables.

On connaît quelques exemples d'action des organométalliques sur les cyclobutanediones substituées de structure (1), longtemps considérées comme la forme unique des dimères de cétènes disubstitués. Les résultats sont d'ailleurs contradictoires [(1), (2), (3)].

Par contre, l'action de ces mêmes réactifs sur la forme lactone (2), récemment préparée [(4), (5)], de ces dimères ne semble pas avoir été signalée.



(1)



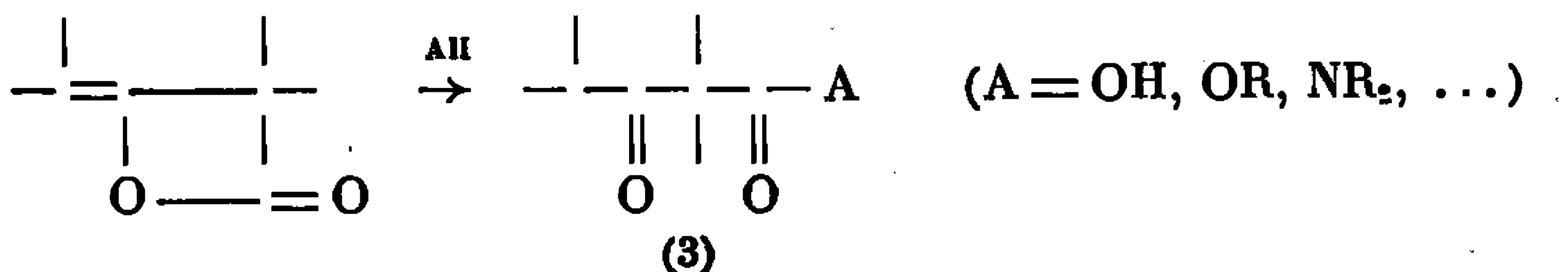
(2)



$R = CH_3$, Ph.

Nous avons étudié l'action de quelques organométalliques sur le dimère de diméthylcétène de structure (2) ($R = CH_3$).

L'action des réactifs nucléophiles sur ce composé conduit aux dérivés de l'acide triméthyl-2.2.4, oxo-3 valérique, (3).

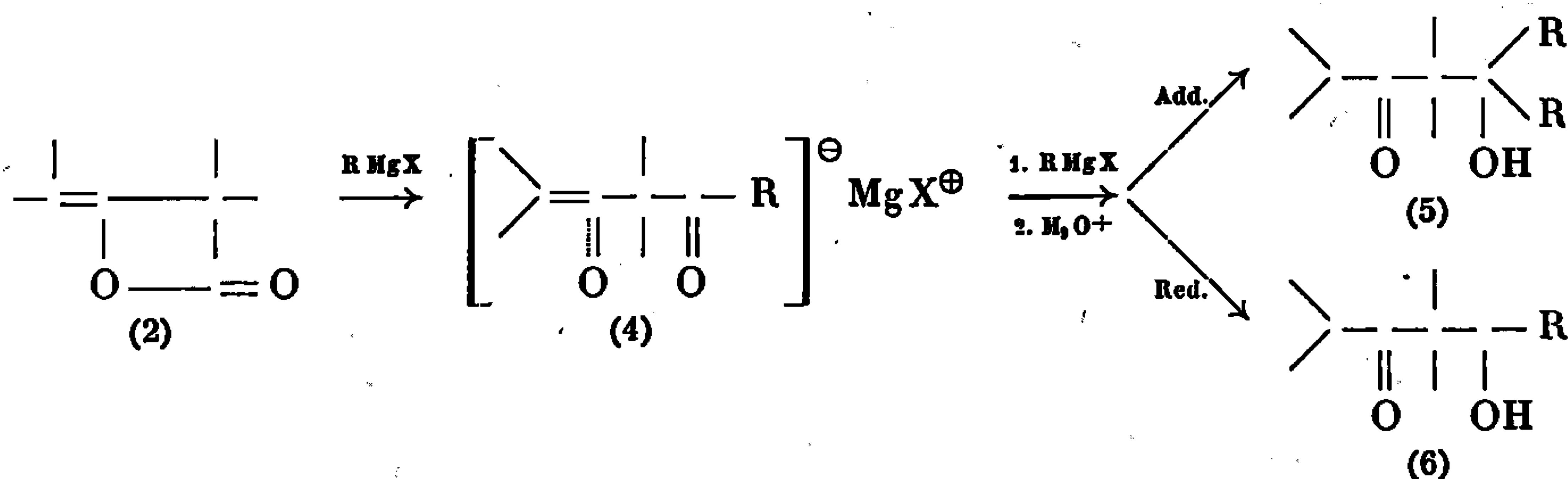


(3)

De la même façon, l'action des organomagnésiens devait nous conduire à l'énolate magnésien d'une dicétone β(4) réagissant ensuite pour donner, après hydrolyse, le β-cétoalcool (5), dans le cas général.

Suivant le degré de substitution du groupe R de l'organomagnésien utilisé, il devait être possible d'orienter le second stade de la réaction

vers l'addition ou la réduction pour accéder respectivement aux β-céto-alcools tertiaires (5) ou secondaires (6), produits effectivement obtenus.



Ces composés sont assez instables et se coupent facilement à l'hydrolyse ou à la distillation.

En particulier, il ne nous a pas été possible d'isoler le céto-alcool tertiaire de diaddition dans le cas de R = Ph, mais seulement les deux cétones de dégradation : benzophénone et diisopropyleétone. De même, le penta-méthyl-2.2.4.4.6 heptanone-5 ol-3 n'a pu être isolé, mais seulement le pivalaldéhyde et la diisopropylcétone.

Les produits obtenus sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I.

R.	Réduction : (O, OH)		Addition : (O, OH)	
CH_3.........	–		$É_{0,6}$ 52–53°C; n_D^{23} 1,4408	Rdt 80 %
C_2H_5........	$É_{15}$ 103–105°C; n_D^{24} 1,4424	Rdt 60 %	*$(iso\text{-}C_3H_7)_2C{=}O$ + $(C_2H_5)_2C{=}O$	30
iso-C_3H_7.....	*$É_{0,3}$ 72°C; n_D^{21} 1,4502	80	–	
tert-C_4H_9.....	*tert-C_4H_9.CHO + $(iso\text{-}C_3H_7)_2C{=}O$	30	–	
Ph(MgX)....	–		*$(iso\text{-}C_3H_7)_2C{=}O$ + $Ph_2C{=}O$	80
Ph(Li).......	–			

* Se décompose partiellement ou totalement.

Pour R = iso-C_3H_7, on isole un peu de dicétone provenant sans doute de l'énolisation de la cétone intermédiaire (4) par le chlorure d'isopropyl-magnésium.

Nous avons cherché à arrêter la réaction au premier stade (4) pour arriver après hydrolyse aux composés β-dicarbonylés non énolisables.

L'emploi de magnésiens à groupement très encombré, tel le bromure de mésitylmagnésium, ou d'aminomagnésiens a permis d'obtenir aisément les composés β-dicarbonylés correspondants avec de bons rendements.

Dans le cas des réactifs de Grignard du tableau I, nous avons pu obtenir quelques β-dicétones en contrôlant la réaction par abaissement de la température.

Les composés dicarbonylés ainsi obtenus sont rassemblés dans le tableau II.

TABLEAU II.

R.	(structure : R. ; O O)		Rdt (%).
C_2H_5	$É_{13}$ 85-86°C	n_D^{23} 1,4315	40
iso-C_3H_7	$É_{13}$ 95-96	n_D^{22} 1,4395	50
tert-C_4H_9	$É_{0,1}$ 62-65	n_D^{23} 1,4442	20
Ph	$É_{0,1}$ 102-105	n_D^{22} 1,5050	25-30
Mes	$É_{0,1}$ 126-127	n_D^{22} 1,5095	70
$(C_2H_5)_2N$	$É_{10}$ 119	n_D^{22} 1,4595	80
tert-C_4H_0NH	F 81-82		90

Les rendements de préparation des quatre premières dicétones peuvent être nettement améliorés en tenant compte de la différence de réactivité de la lactone de départ et de l'anion (4) formé au premier stade de la réaction.

Cette réactivité est illustrée par quelques essais qui ont permis d'obtenir ces dicétones par action des cadmiens et zinciques sur la β-lactone (2); cependant, les rendements sont encore faibles par suite de la formation concurrente de polymères.

La formation des dicétones β permet de confirmer le mécanisme proposé. L'ensemble des résultats obtenus dans l'action des organomagnésiens sur les deux formes dimères du diméthylcétène nous permettra de comparer leur réactivité et d'interpréter certaines réactions « anormales » ([6]) que nous avons observées avec la forme dicétonique (1).

(*) Séance du 6 février 1967.

([1]) WEDEKIND et MILLER, *Chem. Ber.*, 44, 1911, p. 3285.
([2]) C. D. HURD, R. N. JONES et F. H. BLUNCK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 2033.
([3]) L. E. ERICKSON et G. C. KITCHENS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 492.
([4]) R. ANET, *Chem. Ind.* (Londres), 1961, p. 1313.
([5]) R. H. HASEK, R. D. CLARK, E. U. ELAM et J. C. MARTIN, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 60.
([6]) J. C. COMBRET, Travaux à paraître.

(Laboratoire de Synthèse organique de la Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Les réactions du carbonyle avec les aminophosphines. Réactions des aminophosphoranes.* Note (*) de MM. **Ramon Burgada**, **Ferdinand Mathis** et Mme **Maryse Bon**, présentée par M. Henri Normant.

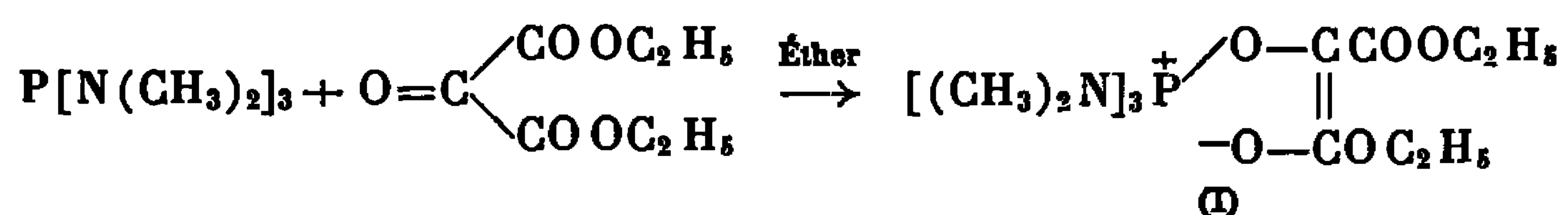
Le soufre réagit sur le composé d'addition tris (diméthylamino) phosphine-benzile pour donner de l'hexaméthyl-phosphoramide et le sulfoxyde de la tétra-phényl-oxathiine; tandis que le composé d'addition tris (diméthylamino) phosphine-mésoxalate d'éthyle, en présence d'une quantité catalytique de soufre se transforme en éthylène tétracarboxylate d'éthyle et hexaméthyl phosphoramide.

Nous avons décrit en 1964 quelques réactions de la tris (diméthylamino) phosphine, $P[N(CH_3)_2]_3$, avec divers composés à groupement carbonyle activé soit par la présence d'une ou de deux autres fonctions carbonyle comme dans le benzile $C_6H_5COCOC_6H_5$ et le mésoxalate d'éthyle $OC(COOC_2H_5)_2$ soit par la présence d'une double liaison comme dans le maléate d'éthyle $(CHCOOC_2H_5)_2$ ([1]).

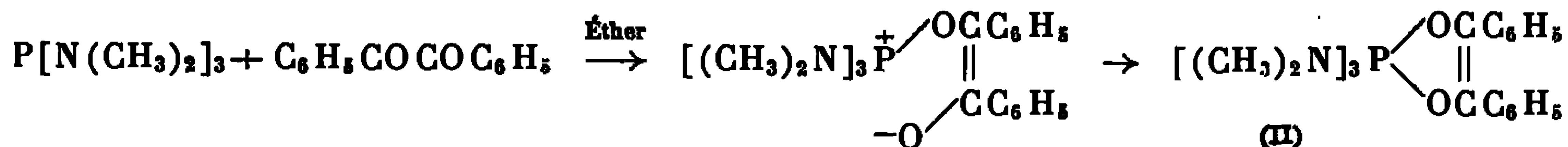
Dans tous les cas, nous avons observé la formation d'un composé d'addition 1-1 bien défini.

Par analogie avec les réactions des phosphites $P(OR)_3$ sur les dicétones ([2]) et en attendant de poursuivre ce travail, nous avions proposé une structure du type phosphorane avec un intermédiaire ionique ([1]).

En 1965, Ramirez et coll. ([3]) ont à leur tour étudié le produit d'addition $P[N(CH_3)_2]_3$—$OC(COOC_2H_5)_2$ et montré par infrarouge et R.M.N. que la réaction évoluait jusqu'à la forme ionique que nous avions admise comme état transitoire mais que la cyclisation en phosphorane ne se produisait pas.



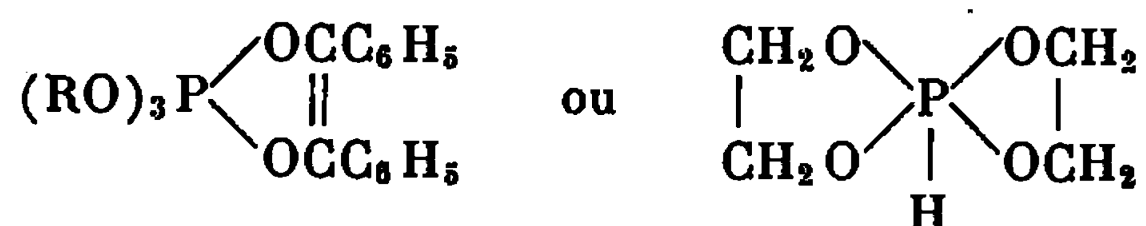
La poursuite de ces recherches nous a conduit dans le cas du benzile à présenter quelques arguments nouveaux en faveur de la structure phosphorane et à décrire certaines propriétés chimiques du composé d'addition obtenu ([4]).



Structure qui est d'ailleurs admise par Ramirez et coll ([5]) avec la réserve d'un équilibre entre la forme ionique et la forme phosphorane en solution.

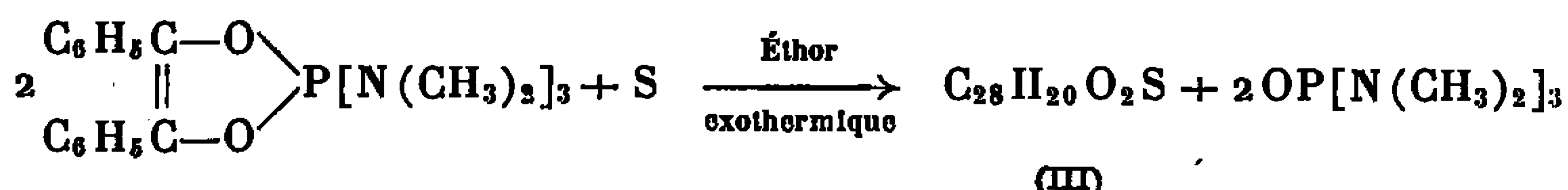
Il est bien connu que le soufre élémentaire s'additionne sur l'atome de phosphore quand il est tricoordonné et ne réagit pas quand celui-ci est tétracoordonné du moins à la température ordinaire. Le cas du phosphore

pentacoordonné n'a pas été étudié à notre connaissance. Nous avons observé que des composés de la forme



ne réagissent pas avec le soufre à la température ordinaire.

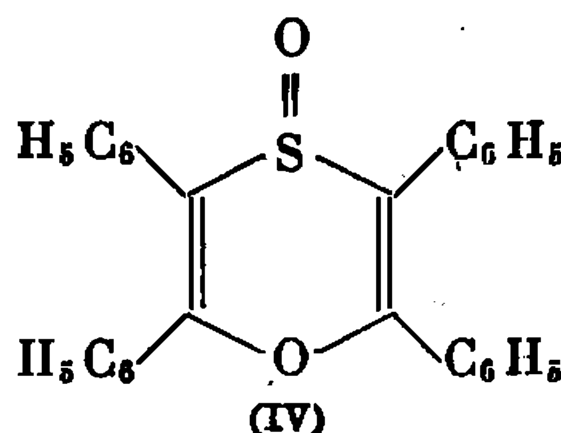
Les phosphoranes à liaison P—N comme (II) ou ayant la forme de sel interne de quasi-phosphonium comme (I) sont par contre très réactifs à froid en milieu éther :



Le composé (III) qui est un solide jaune, recristallisé dans le mélange alcool acétone fond à 120-125° (instantané); Rdt 70 %. Ce corps est isolé par différentes méthodes (en milieu anhydre ou après lavage à l'eau du mélange réactionnel). Le poids moléculaire trouvé par osmométrie est de 420 (calculé 420,5).

Analyse : calculé %, C 79,97; H 4,79; S 7,63; trouvé %, C 80,43; H 4,97; S 7,60.

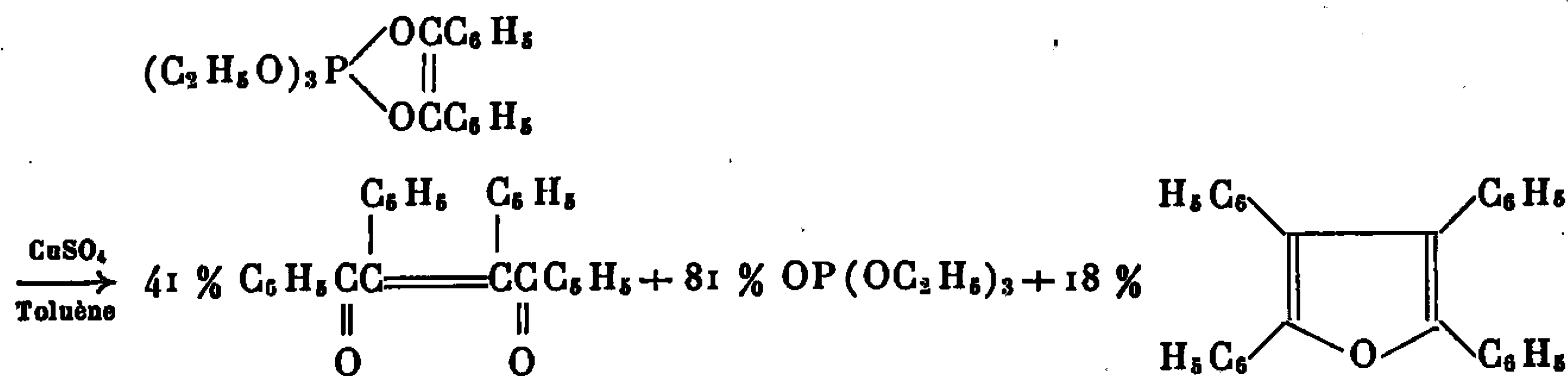
Le spectre R.M.N. de ce composé (dans CCl_4) ne montre que la présence de protons aromatiques. Dans le spectre infrarouge à 1680 cm^{-1} apparaît une bande intense et fine attribuée à la structure C=C; à 1060 cm^{-1} une bande assez intense peut être attribuée à SO [1059 cm^{-1} dans $(C_6H_5)_2SO$]. La mesure de la basicité du site SO (par addition de phénol en milieu CCl_4 dilué) est chiffrée par l'apparition d'une bande OH associée à 3 360 cm^{-1} ($\Delta\nu_{OH}$ 251 cm^{-1}). Par ailleurs ce composé est oxydé par H_2O_2. A partir de ces informations, nous admettons provisoirement la structure (IV) qui est le sulfoxyde de la tétraphényl-oxathiine :



Aucun composé de cette forme n'est connu ([8]).

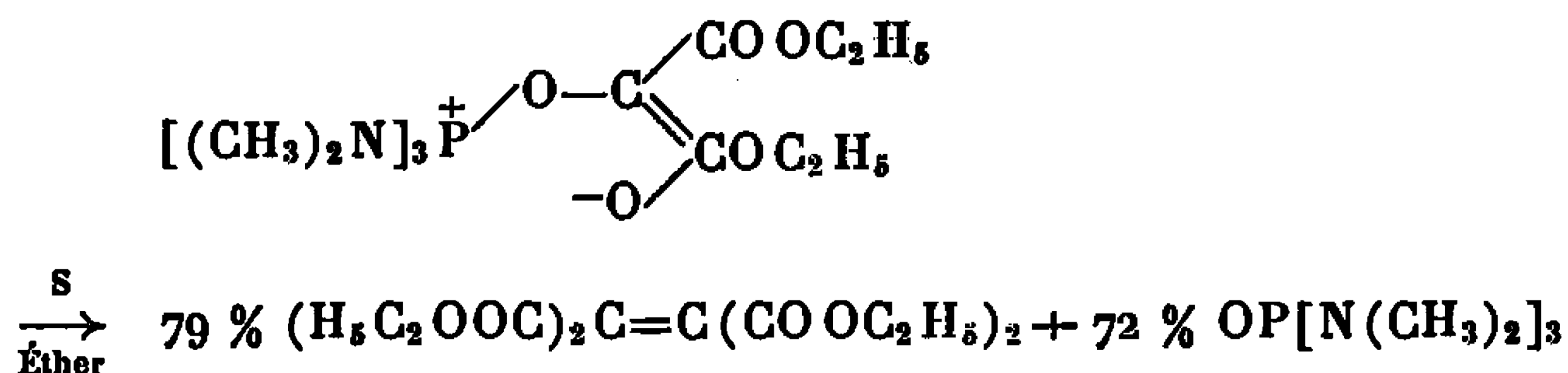
Le deuxième produit de la réaction $OP[N(CH_3)_2]_3$ obtenu avec un rendement de 75 % a été identifié par ses constantes physiques, microanalyse et chromatographie en phase vapeur. Dans la préparation de (II), si celui-ci n'est pas isolé, la réaction du soufre sur le mélange permet d'obtenir à côté des produits indiqués ci-dessus une petite quantité de *trans* dibenzoyl stilbène F 230°.

Mukaiyama et Kumamoto [6] ont obtenu du *cis* dibenzoyl-stilbène dans la décomposition catalytique du triéthoxy-2 diphényl-4.5 dioxa-phospholène-1.3.2.



Ces auteurs ont invoqué un mécanisme dans lequel il y a formation d'un céto carbène.

Le sel interne de quasi phosphonium (I) réagit rapidement sur lui-même en présence d'une quantité catalytique de soufre à froid dans l'éther :



$$\xrightarrow[\text{Éther}]{S} 79\ \%\ (H_5C_2OOC)_2C{=}C(COOC_2H_5)_2 + 72\ \%\ OP[N(CH_3)_2]_3$$

L'éthylène tétra carboxylate d'éthyle obtenu ici avec un rendement élevé a été identifié par comparaison avec un échantillon synthétisé par une méthode décrite dans la littérature [7]. Le point de fusion mélangé est identique au point de fusion de chaque échantillon 53-54°.

Analyse : calculé %, C 53,21; H 6,38; O 40,51; trouvé %, C 53,05; H 6,36; O 39,98.

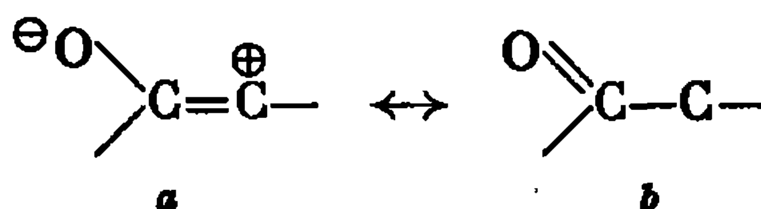
Par ailleurs la comparaison des spectres infrarouge et R.M.N. des produits de chaque provenance ne laisse pas de doutes sur leur identité.

En R.M.N., dans les deux cas on a un triplet δ-1,31.10^{-6} et un quadruplet δ-4,28.10^{-6} par rapport au tétraméthyl-silane avec un couplage de 7,15 c/s, l'intégration est conforme.

Les produits de la réaction ont été isolés par lavage à l'eau du mélange réactionnel; l'héxaméthyl-phosphoramide se retrouve dans la phase aqueuse. La phase éthérée contient le soufre introduit au départ et l'ester carboxylique plus soluble; celui-ci est purifié par recristallisation dans l'alcool.

L'étude du mécanisme de ces réactions est en cours notamment en présence d'un accepteur de carbène. Nous formons l'hypothèse que le soufre s'additionne par insertion entre l'atome de phosphore et l'atome d'oxygène, la décomposition de cet intermédiaire conduisant à la formation d'un ion dipolaire susceptible de se réarranger de différentes manières

en fonction des substituants, avec ou sans élimination de soufre. A cet ion *a* correspond la forme carbène *b* qui est précisément en mesure de se dimériser.



(*) Séance du 6 février 1967.

([1]) R. BURGADA, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4789.

([2]) G. H. BIRUM et J. L. DEVER, 135*th National Meeting of the A. C. S. Chicago*, 1958, p. 101-P; V. A. KUKHTIN, *Dokl. Akad. Nauk. U. S. S. R.*, 121, 1958, p. 466 (*C. A.*, 53, 1959, p. 1105 *b*; F. RAMIREZ, *Pure Appl. Chem.*, 9, 1964, p. 337.

([3]) F. RAMIREZ, A. V. PATWARDHAN et CURTIS P. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 4973.

([4]) R. BURGADA, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 347.

([5]) F. RAMIREZ, A. V. PATWARDHAN, H. J. KUGLER et C. P. SMITH, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 3053.

([6]) T. MUKAIYAMA et Y. KUMAMOTO, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 39, 1966, p. 879.

([7]) B. B. CORSON et W. L. BENSON, *Org. Synth. coll.*, II, 1943, p. 273.

([8]) O. MAIOR (Acad. Sc. Roumaine), Communication personnelle.

(*Faculté des Sciences de Toulouse,*
Laboratoire de Chimie physique II,
118, *route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur quelques analogues dimensionnels d'hormones stéroïdes.* Note (*) de MM. **Jacques Bascoul** et **André Crastes de Paulet**, présentée par M. Léon Velluz.

Le bispiro-[5.1.5.2] oxo-7 pentadécène-2.11 (1) présente une structure carbonée qui le place parmi les précurseurs possibles d'analogues dimensionnels d'hormones stéroïdes.

Cette diénone, choisie pour son accès facile, a été oxydée par l'acide *p*-nitroperbenzoïque. Les monoépoxydes ont été isolés. Leur étude, celle des alcools auxquels ils conduisent, l'analyse en R. M. N., permettent de proposer pour la diénone initiale, et pour les monoépoxydes obtenus, des conformations préférentielles. On a également précisé la position et l'orientation des alcools issus du clivage des monoépoxydes.

L'étude des facteurs conformationnels liés à la manifestation d'activités hormonales de type stéroïde nous a conduits à étudier un nouveau groupe de composés. Si l'on considère, en effet, qu'un caractère structural des hormones stéroïdes est une rigidité maintenant à distance choisie les groupements polaires, on imagine que d'autres modèles, fixant à des distances comparables ces mêmes groupements fonctionnels, pourraient exercer des effets biologiques, même si leur agencement carboné ne rappelait pas nécessairement celui du noyau androstane. Ce sont de tels modèles que nous avons tenté de définir, dans cette Note préliminaire, comme « analogues dimensionnels ». Les premiers de ces analogues, que nous nous sommes proposés de préparer, utilisent comme arrangement de base celui du bispiro-[5.1.5.2] oxo-7 pentadécane (1)(A, *fig.* 1).

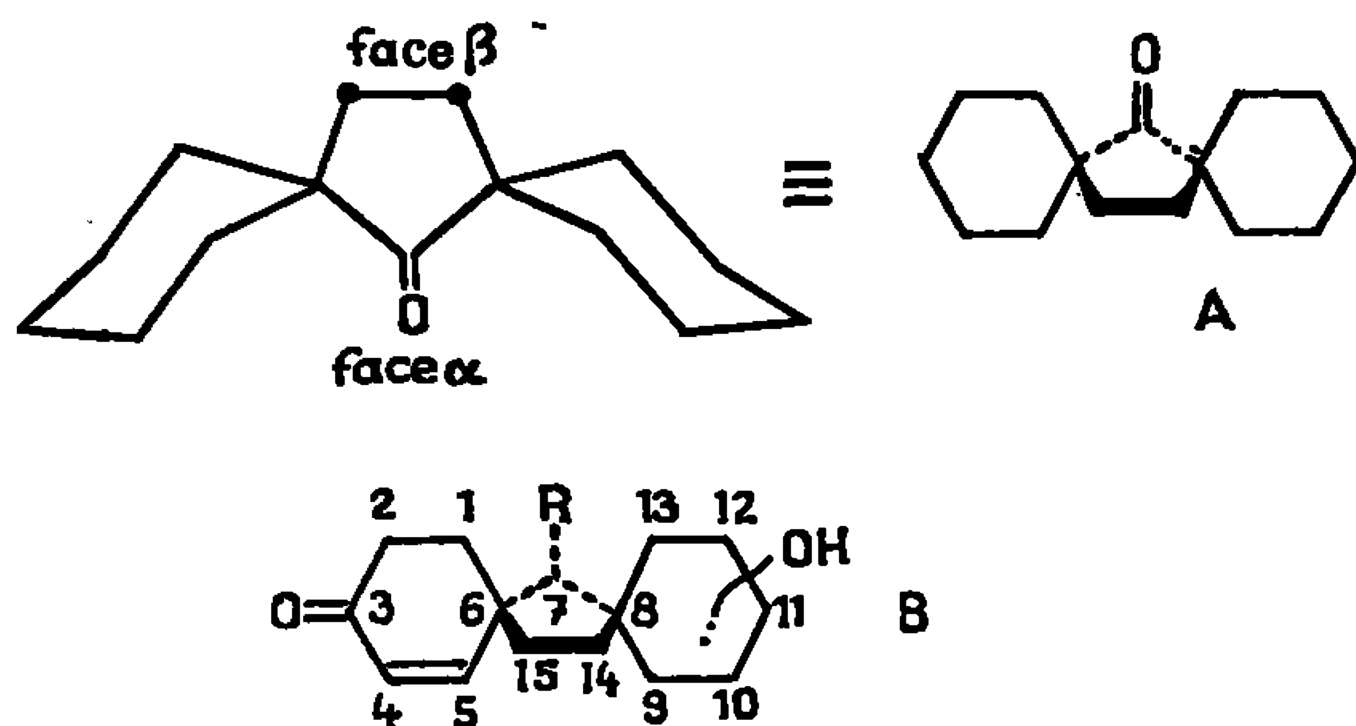


Fig. 1. — Bispiro-[5.1.5.2] hydroxy-11 ou 12 oxo-3 R-7₁ pentadécène-4.

Si l'on définit à leur égard un plan passant par les carbones 6 et 8 et orthogonal au plan contenant les carbones 6, 7, 8, la nomenclature des hydrogènes cycliques procède, dans ce cas, en choisissant pour face α des noyaux celle qui est orientée du même côté que le carbone 7 par rapport au plan défini ci-dessus, pour face β la face opposée. Les substi-

tutions sur le carbone 7 du cyclopentane sont α. Nous les différencions commodément par l'indice 1 ou 5, selon qu'elles sont du côté du carbone 1 ou du carbone 5. A l'inverse, les substitutions en 14 et 15 sont β et elles peuvent être aussi bien différenciées par les mêmes indices.

A titre d'exemple, l'accès à un composé tel que B (*fig.* 1) nécessite les étapes suivantes :

— introduction d'un élément d'asymétrie sur le squelette carboné;

— modification de cet élément pour obtenir un précurseur de l'analogue cherché;

— séparation des racémiques;

— achèvement de la synthèse par des réactions sélectives.

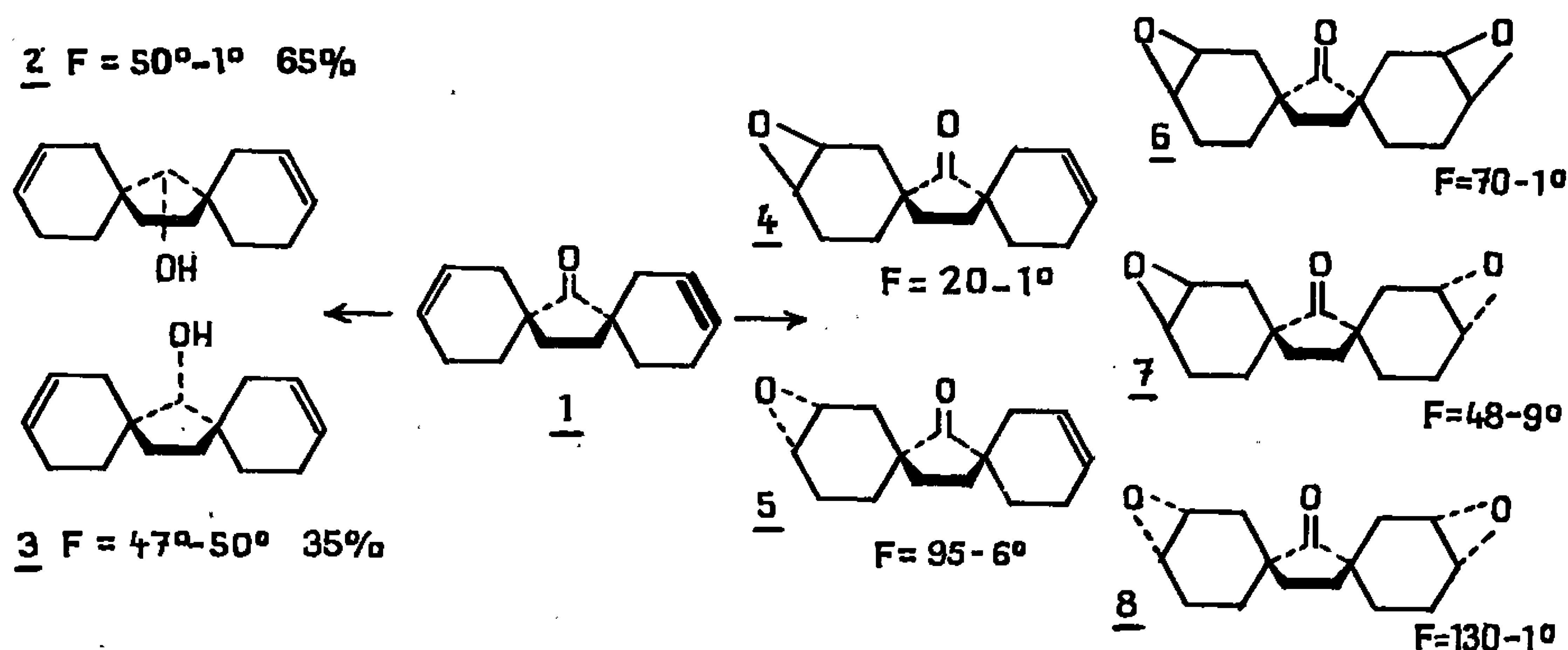
C'est la réalisation des deux premières étapes que nous décrivons dans le présent travail.

1. Nous avons choisi comme élément d'asymétrie un époxyde.

a. L'action de l'acide *p*-nitroperbenzoïque sur le composé 1 conduit théoriquement à huit produits, dont quatre monoépoxydes et autant de biépoxydes. Les quatre monodérivés correspondent à une paire de racémiques (4 et 5), tandis que les quatre biépoxydes sont constitués par le racémique 7 et deux composés méso 6 et 8 (tableau I).

b. Le fractionnement de cet ensemble a été conduit sur gel de silice, et les époxydes attendus ont été élués dans l'ordre de numérotation qu'indique le tableau I.

Tableau I.



c. Des arguments résultant :

— d'une part du comportement chimique de la diénone 1 à l'égard de la réduction des carbonyles par l'hydrure de lithium-aluminium, et de l'époxydation d'une liaison éthylénique par l'acide *p*-nitroperbenzoïque;

— d'autre part, de l'analyse du spectre de R. M. N. à température variable,

— et enfin, de mesures de distances interatomiques sur des modèles de Dreiding,

nous conduisent à proposer pour la diénone 1 la conformation dominante C (*fig.* 2).

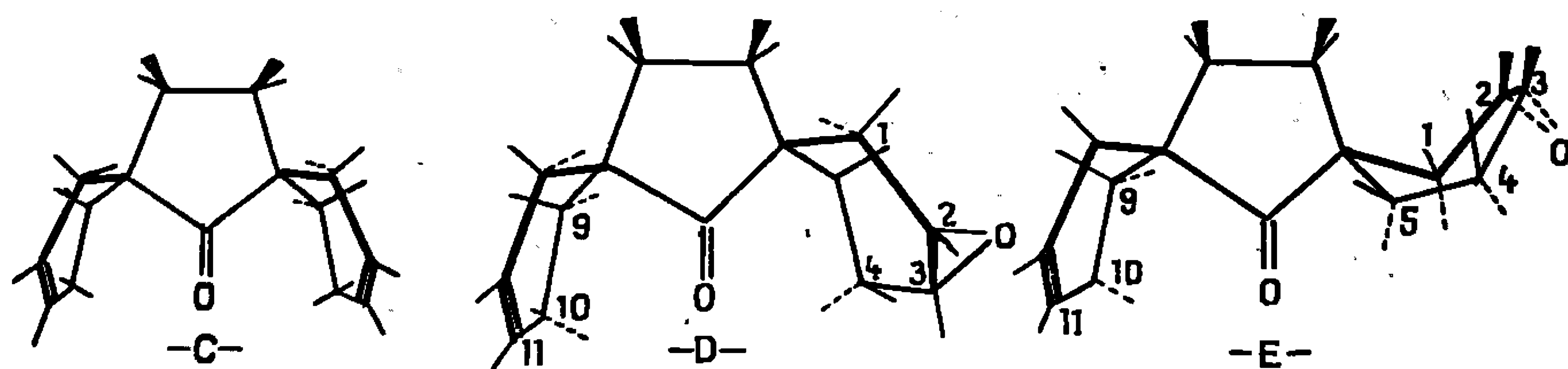


Fig. 2.

2. La réduction des monoépoxydes 4 et 5 aboutit, comme prévu, à un mélange de diols. L'époxyde 4 (F 20°) a fourni principalement les diols 11 et 12 tandis que l'époxyde 5 (F 95°) a conduit aux diols 15, 16, 17 et 18. La séparation chromatographique sur alumine a été relativement facile quant aux paires de produits telles que 9-10, 11-12, 15-16, etc., mais elle fut plus laborieuse dans chaque paire contenant les isomères de configuration de l'hydroxyle en 7.

La détermination de la structure de ces diols nous a naturellement conduits à préciser :

— la configuration de l'alcool en 7;

— la position du carbone cyclohexanique portant l'hydroxyle;

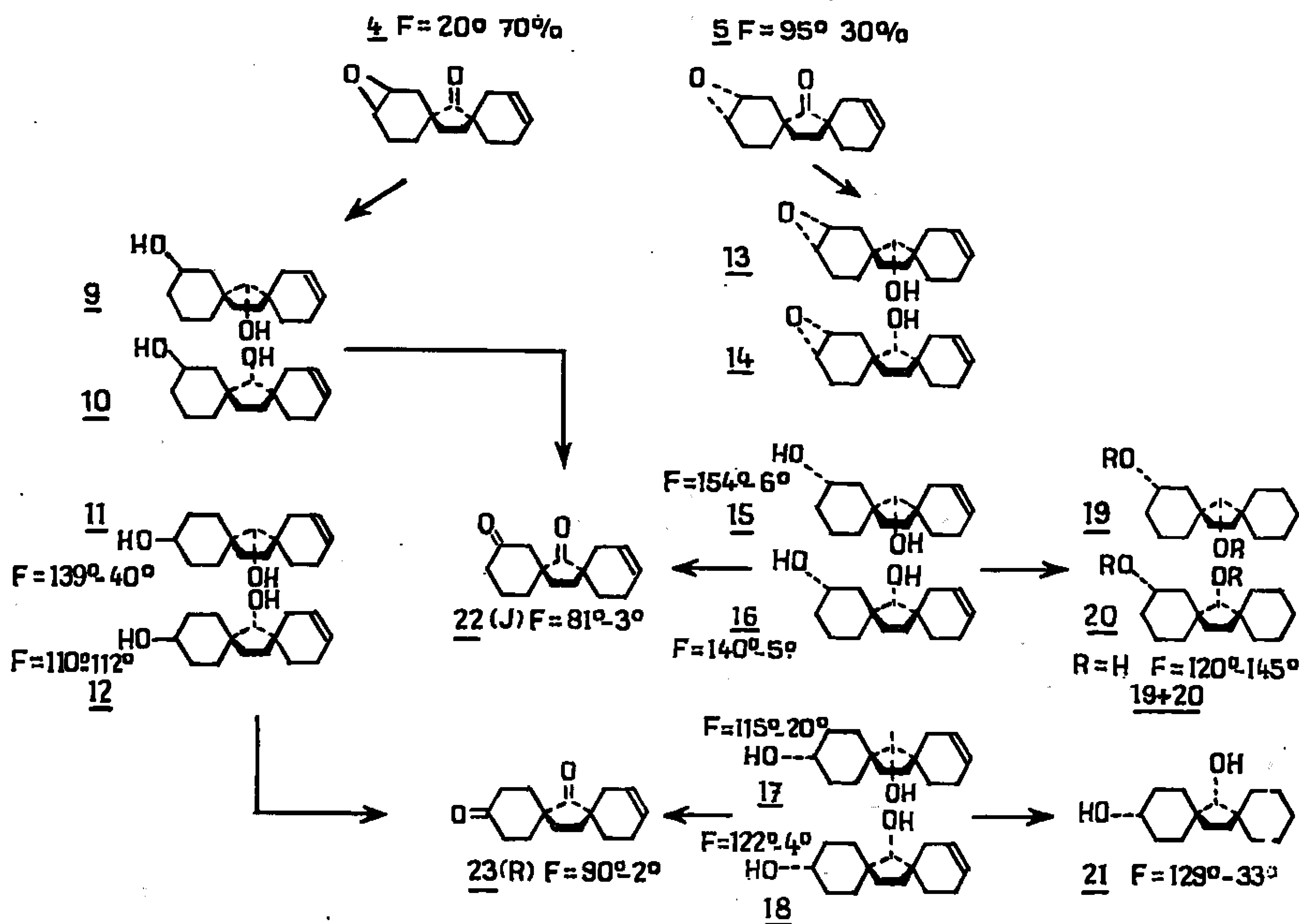
— la configuration des époxydes 4 et 5, qui entraîne l'orientation α ou β des alcools correspondants.

a. La configuration de l'alcool en 7 a été basée sur l'hypothèse d'un contrôle stérique prédominant lors de la réduction du carbonyle et de l'époxyde de la liaison éthylénique. Les conformations proposées pour la dione 1 (*fig.* 2) et les monoépoxydes 4 et 5 impliquent ainsi que la configuration de l'hydroxyle en 7, dans les isomères prédominants 9, 11, 15 et 17, soit celle opposée à la liaison éthylénique, c'est-à-dire 7_1.

b. La position de l'hydroxyle a été déduite du fait que l'hydrogénation formait deux racémiques distincts pour le couple de diols racémiques 15-16, un seul pour le couple 17-18 (tableau II). La paire de diols 15-16 offrirait donc un hydroxyle en 2 et la paire 17-18 un hydroxyle en 3. La disparition, dans ce cas, de l'élément d'asymétrie constitué par la liaison éthylénique doit aboutir à un produit présentant un plan de symétrie. Par ailleurs, la position de l'hydroxyle dans les groupes 9-10 et 11-12 a été déduite de l'examen des diols 15-16, 17 et 18, par l'intermédiaire des dicétones 22 et 23 (tableau II).

c. Enfin, les configurations des époxydes 4 et 5 ont été tirées des résultats expérimentaux relatifs à leur réactivité. C'est ainsi que l'époxyde F 20° est ouvert, à froid, en fournissant deux alcools *isomères en* 2 *et* 3 dont l'un

TABLEAU II.



est largement prédominant : alcool en 3 du couple 11, 12. L'époxyde F 95° s'ouvre au contraire difficilement, au reflux de l'éther, et donne deux alcools isomères en 2 et 3, différents des précédents, en proportions équivalentes : alcool en 2 du couple 15-16 et alcool en 3 du couple 17-18.

Si l'on construit les modèles de ces époxydes α et β, on observe que les conformations les plus probables, faisant intervenir le moins d'interaction H—H et le moins de liaisons C—H éclipsées, sont les deux conformations D et E (*fig.* 2). L'interprétation de l'ouverture de ces époxydes par le schéma de Valls et Toromanoff ([2]) fait correspondre la configuration α et la conformation E à l'isomère F 95°, la configuration β et la conformation D à l'époxyde F 20°.

Nous poursuivons les recherches dans ce domaine.

(*) Séance du 23 janvier 1967.

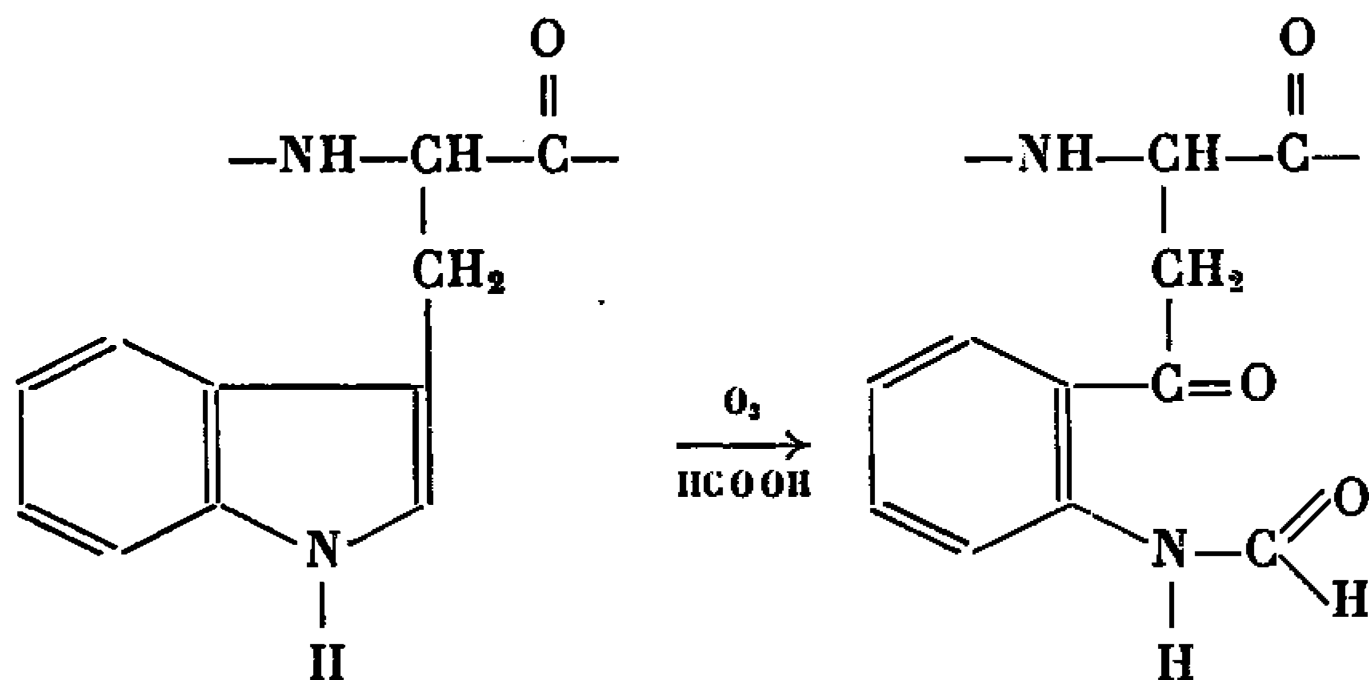
([1]) J. BRUGIDOU et H. CHRISTOL, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1595.
([2]) J. VALLS et E. TOROMANOFF, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 758.

(*Groupe de Recherche sur la Biochimie des Stéroïdes,*
U. 58, *I.N.S.E.R.M., Institut de Biologie,*
boulevard Henri-IV, Montpellier, Hérault.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Ozonolyse du tryptophane : Synthèse de peptides de la* N′-*formylkynurénine* (1). Note (*) de M. **Aldo Previero** et Mme **Maria-Antonia Coletti-Previero**, transmise par M. Max Mousseron.

Des peptides de la N′-formylkynurénine ont été obtenus à l'échelle préparative à partir des peptides correspondants du tryptophane, par ozonisation. Une méthode simplifiée de préparation de la kynurénine est également proposée.

Introduction. — En mettant au point la conversion sélective du tryptophane en N′-formylkynurénine déjà appliquée à différentes chaînes polypeptidiques [(2), (3), (4)] il est devenu possible de simplifier la synthèse de la kynurénine (5) et d'obtenir à l'échelle préparative certains peptides synthétiques. Aucun des peptides de la N′-formylkynurénine n'a encore été décrit dans la littérature.



Le rendement de l'ozonisation du tryptophane est maximal si la réaction est conduite dans l'acide formique anhydre en présence de résorcinol (6). La capacité protonante de l'acide formique anhydre permet d'ozoniser le tryptophane tel quel, sans protection du groupement α-aminé, protection nécessaire lorsque la réaction est conduite dans l'acide acétique (5). Les propriétés solvantes de l'acide formique permettent en plus d'opérer en phase homogène même dans le cas de peptides protégés, soit au niveau du groupement N-terminal, soit au niveau du groupement C-terminal.

Synthèse de la kynurénine. — On dissout dans 200 ml d'acide formique anhydre 1 g de tryptophane et 100 mg de résorcinol; la solution maintenue sous agitation vigoureuse est traitée par un courant d'ozone à la température ambiante.

L'appareil d'ozonisation est identique à celui décrit par Merrit et Willard (7). A intervalles réguliers on prélève des aliquotes de 0,02 ml, et l'absorption à 315 mμ est déterminée au spectrophotomètre « Beckman DU » après dissolution dans 5 ml d'eau. On arrête l'oxydation dès que le plateau de lecture à 315 mμ est atteint.

La solution d'acide formique est évaporée dans un évaporateur rotatif, et le résidu, repris par 50 ml d'acide chlorhydrique 2 N, est laissé au repos 30 mn à la température ambiante.

Trois extractions avec le *n*-butanol suffisent pour extraire la majeure partie des produits d'oxydation du résorcinol. La phase aqueuse est alors évaporée dans un évaporateur rotatif, et le nouveau résidu est repris par 5 ml d'eau acidulée au moyen de 0,5 ml d'acide sulfurique concentré.

La précipitation du sulfate de kynurénine ([4]) se fait par addition de 10 ml d'alcool. Le rendement est de 1,3 g de sulfate de kynurénine pour 1 g de tryptophane (sulfate monohydrate de L-kynurénine, F 178°C; sulfate monohydrate de DL-kynurénine, F 173°C après recristallisation).

Synthèse des peptides de la N'-formylkynurénine. — On dissout dans 50 ml d'acide formique anhydre 10^{-3} moles de peptide du tryptophane et 50 mg de résorcinol; cette solution est ensuite ozonisée selon la méthode décrite précédemment.

Les lectures spectrophotométriques à 315 mμ se font dans ce cas sur des aliquots de 0,03 ml dissous dans 3 ml d'éthanol.

La solution d'acide formique contenant le produit oxydé est reprise par 500 ml d'eau, et le peptide est extrait par deux lavages à l'acétate d'éthyle. Les extraits organiques réunis sont lavés plusieurs fois par une solution de $NaHCO_3$ à 5 % jusqu'à ce que le liquide de lavage reste incolore. Après un lavage avec Na_2CO_3, 5 % et un lavage à l'eau, la solution d'acétate d'éthyle est déshydratée sur Na_2SO_4 anhydre puis concentrée. On précipite les peptides de la kynurénine par l'éther de pétrole (É 35-65°C).

Cette méthode appliquée aux peptides suivants :

N-carbobenzyloxy-DL-tryptophane-glycine éthylester;

N-carbobenzyloxy-DL-tryptophane-DL-tryptophane méthylester;

N-carbobenzyloxy-DL-tryptophane-glycine-L-leucine méthylester,

a donné les peptides correspondants de la N'-formylkynurénine.

Le tableau indique le point de fusion des peptides obtenus, leur composition centésimale et le rendement des préparations.

Tableau I.

Composé.	F (°C).	C (%) calculé.	C (%) trouvé.	H (%) calculé.	H (%) trouvé.	N (%) calculé.	N (%) trouvé.	Rdt (%).
N-carbobenzoxy-DL-N'-formylkynurényl-glycine éthyl ester..	78	60,65	61,02	5,53	5,61	9,22	9,26	53
N-carbobenzoxy-DL-N'-formylkynurényl-DL-N'-formylkynurénine méthylester..	110	61,79	62,18	5,01	5,17	9,29	9,24	58
N-carbobenzoxy-DL-N'-formylkynurényl-glycyl-L-leucine méthylester	98	60,63	61,00	6,18	6,29	10,10	10,06	46

Les peptides de la N′-formylkynurénine ainsi synthétisés peuvent être utilisés pour étudier le comportement de la N′-formylkynurénine dans une chaîne polypeptidique. De plus, l'obtention directe de peptides déjà protégés au groupement aminé aromatique de la kynurénine en fait des intermédiaires intéressants pour la synthèse ultérieure de peptides plus complexes.

(*) Séance du 30 janvier 1967.
(1) Ce travail a bénéficié d'une subvention des National Institutes of Health (GM 11272).
(2) A. Previero et E. Bordignon, *Gazz. Chim. Ital.*, 94, 1964, p. 630.
(3) A. Previero, M.-A. Coletti et L. Galzigna, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 16, 1964, p. 195.
(4) A. Previero, M.-A. Coletti-Previero et P. Jolles, *J. Mol. Biol.* (sous presse).
(5) J. L. Warnell et C. P. Berg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 1708.
(6) A. Previero, A. Signor et S. Bezzi, *Nature*, 204, 1964, p. 687.
(7) H. H. Willard et L. L. Merrit, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 14, 1942, p. 486.

(*Département de Biochimie macromoléculaire, C.N.R.S.,*
B. P. nº 1018, *Montpellier, Hérault.*)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Radicaux libres formés par réaction à 77°K de l'azote « actif » sur des composés organiques.* Note (*) de MM. **Alain Forchioni** et **Claude Chachaty**, transmise par M. Francis Perrin.

On étudie par R. P. E. les radicaux libres formés par action à 77°K, sur des composés organiques, de l'azote activé par une décharge hyperfréquence. Dans le cas de composés insaturés, les radicaux formés correspondent, par l'effet de réactions secondaires, à l'addition d'hydrogène sur une double liaison; le spectre de $^{\cdot}NCH_2$ est parfois également observé.

Les réactions d'atomes produits en phase gazeuse, avec des composés organiques solides, ont été principalement étudiées jusqu'à présent par analyse chimique. Seuls quelques travaux se rapportent à l'observation spectroscopique des radicaux formés au cours de ces réactions [*voir* par exemple (1) à (4)].

La résonance paramagnétique électronique (R. P. E.) a permis de montrer que les atomes d'hydrogène, créés dans une décharge hyperfréquence, peuvent réagir avec des composés insaturés, solidifiés à 77°K (3). Nous présentons ici les premiers résultats d'expériences similaires réalisées avec de l'azote « actif », produit de manière analogue. Les composés à soumettre à l'action de l'azote actif sont tout d'abord dégazés, puis condensés sur un doigt de gant refroidi à 77°K et situé au centre de la cavité d'un spectromètre R. P. E. fonctionnant à 9 250 MHz. Le courant d'azote (pureté : 99,998 %) traverse un tube de pyrex placé dans l'antenne d'un générateur de microondes. La zone de décharge se situe 30 cm en amont du doigt de gant, le tube étant coudé entre ces deux points, de manière à éliminer les effets photochimiques. La vitesse du courant gazeux est de l'ordre de 10 l TPN par heure, la pression du gaz étant de 1 torr.

Le spectre de N (^4S) est observé préalablement au dépôt du composé organique sur le doigt de gant. Ce dépôt étant effectué, on observe le triplet de N(^4S) ($a_N = 3,8$ G) superposé aux spectres des radicaux qui se forment (*voir*, par exemple *fig.* D_1), ces derniers atteignant rapidement une concentration limite de l'ordre de 10^{16}-10^{17} spins/g. La décharge étant coupée, et un vide de 10^{-4} torr rétabli, le spectre des radicaux piégés est observé tout d'abord à 77°K, puis au cours d'un réchauffement et de nouveau à 77°K.

Les produits soumis à l'azote actif ont été choisis parmi les hydrocarbures insaturés, les monomères vinyliques et les composés aromatiques.

Quelques expériences ont également été effectuées sur des composés saturés tels que l'eau, le méthanol, et le cyclohexane. Les spectres obtenus avec quelques-uns de ces composés sont présentés sur la figure. Leur attribution, les constantes de couplage déduites de leur structure, ou leurs principales caractéristiques sont données dans le tableau I.

TABLEAU I.

Composé.	Radicaux identifiés.	Constantes de couplage (Gs).
Méthacrylate de méthyle (M.A.M.)	$(CH_3)_2\dot{C}—COOCH_3$	$a_H^{CH_3} = 21,5$
Méthacrylonitrile (M.A.N.)	$(CH_3)_2\dot{C}—CN$	$a_H^{CH_3} = 21,5$; (*) $A_{N\parallel} \simeq 10$
1.3 butadiène	$\overset{(1)}{CH_3}—\overset{(2)}{CH}=\overset{(3)}{CH}=\overset{(4)}{CH_2^{\cdot}}$	$\langle a_H \rangle_{1,2,4} = 14$; a_{H_3} non résolue
	$CH_2N^{\cdot}$	$a_H = 88$; (*) $A_{N\parallel} \simeq 20$
Benzène	cycle : $\overset{(1)}{CH_2}$, $\overset{\cdot}{C}H_{(2)}$, $CH_{(3)}$, $\underset{(4)}{CH}$, HC, HC	$a_H^{CH_2} = 48$; $a_{H_{2,4}} = 12$; a_{H_3} non résolue
Pyridine	cycle : $\overset{(1)}{NH}$, $\overset{\cdot}{C}H_{(2)}$, $CH_{(3)}$, $\underset{(4)}{CH}$, HC, HC	(*) $A_{N\parallel} = 14,5$; $a_{H_1} = 7$, $a_{H_2} = 6$, a_{H_3} non résolue, $a_{H_4} = 11$
Cyclohexane	$C_6H_{11}^{\cdot}$	$a_H^{\alpha} = 20$, $a_H^{\beta_1} \simeq 35$; $a_H^{\beta_2}$ non résolue
Méthanol	$^{\cdot}CH_2OH$	$a_H = 17$
Eau	$^{\cdot}HO_2$	doublet asymétrique
	$^{\cdot}NO_2$	2 bandes asymétriques à chaque extrémité du spectre, la bande centrale étant superposée à celle de $^{\cdot}HO_2$

(*) Valeur principale parallèle du tenseur hyperfin de l'azote.

Il est remarquable que les radicaux formés par action de l'azote actif sur chaque composé insaturé étudié ici, résultent de l'addition d'un atome d'hydrogène sur la double liaison.

Dans certains cas (M. A. M. et M. A. N.), seule cette espèce radicalaire semble être présente. Par contre, pour les hydrocarbures tels que le 1.3-butadiène et le 1.3-pentadiène, le radical $CH_2N^{\cdot}$, étudié antérieurement par Adrian, Cochran et Bowers [5] apparaît, en plus des radicaux allyliques résultant d'une addition d'hydrogène. $CH_2N^{\cdot}$ est le seul radical

résultant de la capture d'atomes d'azote par les composés insaturés, que nous ayons clairement identifié. Dans le cas du benzène et de la pyridine, les spectres de $^{\cdot}C_6H_7$ et $^{\cdot}C_5H_5NH$ sont superposés à ceux, mal résolus, de radicaux non identifiés. Le spectre attribué à $^{\cdot}C_5H_5NH$ est similaire à celui observé après irradiation de la pyridine dans les alcools [6].



Spectres des radicaux formés par réaction de l'azote actif avec les composés suivants : (A) M. A. M.; (B) M. A. N.; (C_2) et (C_3) 1.3-butadiène, enregistrés pour deux vitesses de balayage du champ magnétique et comparés avec le spectre (C_1) de $CH_3—CH{=}CH{=}CH_2^{\cdot}$, obtenu par $H^{\cdot} + C_4H_6$; (D_1) benzène, la décharge étant en cours, (D_2) durant réchauffement; (E_2) pyridine, comparé avec le spectre (E_1) de $^{\cdot}C_5H_5NH$ dans l'éthanol; (F) cyclohexane; (G) méthanol; (H) eau, $^{\cdot}NO_2$ étant partiellement éliminé par réchauffement.

Les traits verticaux correspondent à $g = 2{,}0036$.

L'observation, par R. P. E., de radicaux résultant de l'addition d'hydrogène sur les doubles liaisons recoupe les résultats obtenus par d'autres méthodes. Ainsi Herron [7] et Lichtin [8] supposent que la capture d'atomes d'azote par des oléfines ou le 1.3-butadiène est suivie de la décomposition du radical primaire en produits stables tels que les nitriles [8]; un

atome d'hydrogène libéré par cette réaction peut être alors intercepté par l'hydrocarbure insaturé. La présence de HCN, produit de réaction de l'azote actif avec ces composés [(7), (8)], peut expliquer la formation de $CH_2N^{\cdot}$ par capture d'hydrogène.

On sait que l'azote actif contient des espèces réactives telles que $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, $N(^4S)$, $N(^2P)$ et $N(^2D)$ (9), la concentration relative de ces deux dernières étant très faible. L'azote actif contient aussi des électrons libres et des ions, puisque des signaux de résonance cyclotron ont été observés (10). Il n'est pas possible, pour le moment, de dire si les radicaux observés sont produits spécifiquement par l'une ou l'autre de ces espèces. Cependant, la contribution de $N(^4S)$ est prouvée par la diminution de sa concentration stationnaire au voisinage du doigt de gant lorsque l'un des composés étudiés y est condensé.

(*) Séance du 6 février 1967.

(1) L. A. Wall et R. B. Ingalls, *J. Chem. Phys.*, 41, 1964, p. 1112.
(2) H. Fisher, *Z. Naturf.*, 17 A, 1962, p. 693.
(3) C. Chachaty et M. Schmidt, *J. Chim. phys.*, 62, 1965, p. 527.
(4) T. Cole et H. C. Heller, *J. Chem. phys.*, 42, 1965, p. 1668.
(5) E. L. Cochran, F. J. Adrian et V. A. Bowers, *J. Chem. phys.*, 36, 1962, p. 938.
(6) C. Chachaty, *J. Chim. phys.* (sous presse).
(7) J. T. Herron, *J. Phys. Chem.*, 70, 1966, p. 2803.
(8) A. Tsukamoto et N. N. Lichtin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 1601; N. N. Lichtin, Communication présentée à la *Conference on Radiation Chemistry*, Newcastle upon Tyne, septembre 1966.
(9) S. N. Foner et R. L. Hudson, *J. Chem. Phys.*, 37, 1962, p. 1662.
(10) C. J. Ultee, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 1874.

(*Service de Chimie physique, Commissariat à l'Énergie atomique,*
Centre d'Études nucléaires de Saclay,
B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Utilisation de la biréfringence électro-optique pour l'étude de la relaxation dipolaire dans les liquides polaires faiblement conducteurs.* Note (*) de MM. **Roland Coelho** et **Do Khac Manh**, présentée par M. René Lucas.

On montre, sur quelques liquides visqueux non associés et associés, que le temps de relaxation moyen déduit de la dynamique de la biréfringence électro-optique (effet Kerr) est identique, dans une large gamme de température, à celui qu'on peut déduire des spectres de permittivité complexe.

Introduction. — La vitesse d'établissement et d'amortissement de la biréfringence électro-optique causée dans un liquide polaire par un créneau de champ appliqué est liée au temps de relaxation moyen des dipôles.

Benoit ([1]) a étudié l'évolution de la biréfringence dans le cas de solutions diluées de macromolécules polaires. Il a montré que la loi d'apparition de la biréfringence s'exprime par une somme d'exponentielles où les différentes constantes de temps sont inversement proportionnelles à la constante de diffusion D de rotation brownienne des molécules, et que l'amortissement de la biréfringence est une simple exponentielle, de la forme $\Delta n = \Delta n_\infty \exp\text{-}6\,Dt$.

Nous avons étendu la validité de la théorie de Benoit à un liquide polaire non dilué, en tenant compte non seulement de l'existence du champ « local », mais aussi du temps d'apparition et de disparition de ce champ « local ». Dans ces conditions, les lois d'apparition et d'amortissement de la biréfringence contiennent un terme de plus que les relations de Benoit. On a pu tenir compte également du temps de montée et de descente de l'impulsion de tension appliquée à la cellule.

Le but des manipulations décrites ci-dessous était triple :

a. étudier, en fonction de la température, la relaxation électro-optique de divers liquides, associés et non-associés, dont la viscosité varie fortement dans une gamme de température facilement accessible, et, accessoirement, déterminer la variation B (T) du coefficient de Kerr dans la même gamme de température;

b. comparer le temps de relaxation optique au temps de relaxation diélectrique moyen obtenu par les méthodes classiques basées sur l'interprétation des diagrammes de permittivité complexe;

c. comparer la variation, avec la température, des deux temps de relaxation ci-dessus et de la viscosité.

Dispositif expérimental. — Le liquide étudié est introduit dans une cellule en téflon équipée de fenêtres en silice. Deux électrodes rectangulaires en nickel, avec une face rectifiée au micron, sont maintenues séparées,

dans la cellule, par un intervalle de 1,15 mm à l'aide de cales en téflon. L'une de ces électrodes est à la masse; l'autre est reliée à un générateur délivrant, en charge, des créneaux de tension de 500 à 5 000 V d'amplitudes, avec une durée variant entre 2 ms et 55 s, un temps de montée de l'ordre de 3 μs et un temps de descente de l'ordre de 10 μs. Le trajet optique effectif entre les électrodes est de l'ordre de 45 mm. La température de la cellule peut être régulée à 0°,5 entre —140 et + 60°C.

Les deux polariseurs étant croisés, le photomultiplicateur ne reçoit, en principe, aucun signal tant qu'aucune tension ne rend le liquide biréfringent. Lorsqu'une tension est appliquée, le liquide devient biréfringent,

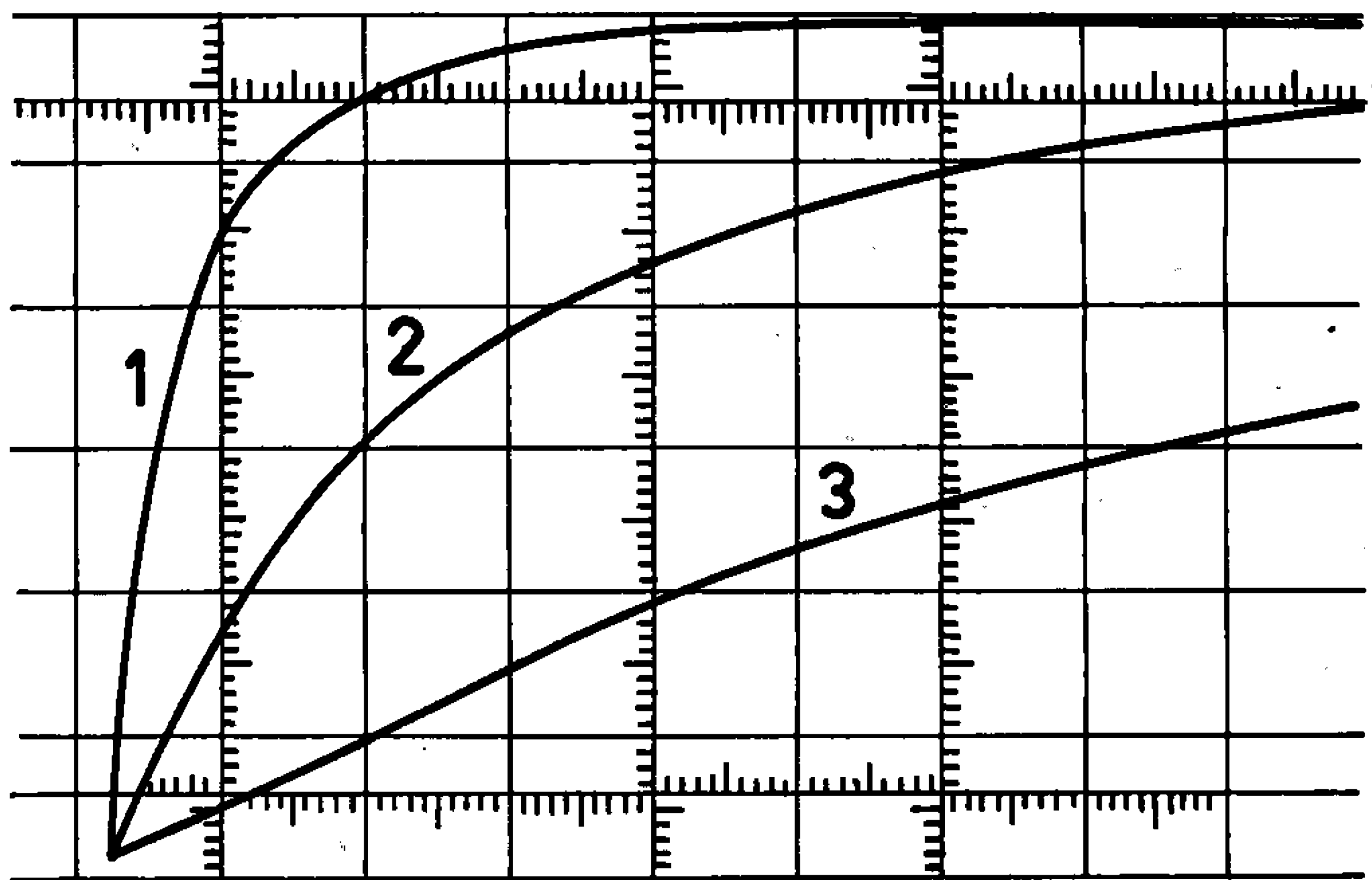


Fig. 1. — Oscillogrammes de disparition de la biréfringence dans le pyralène 1498 à — 18°C.
1, 1 ms/cm; 2, 200 μs/cm; 3, 50 μs/cm.

et le photomultiplicateur reçoit une intensité $I(t) = I_0 \sin^2 (\pi l \Delta n(t)/\lambda)$ où I_0 est l'intensité reçue lorsque les polariseurs sont parallèles, λ la longueur d'onde moyenne du rayonnement utilisé, et $\Delta n(t)$ la biréfringence instantanée $(n_e — n_0)$ à l'instant t.

Une méthode graphique, qui sera décrite avec de plus amples détails du dispositif dans une autre publication, permet d'extraire des oscillogrammes représentant $I(t)$ le temps de relaxation optique.

A l'aide de ces méthodes, nous avons étudié les liquides suivants :

a. deux mélanges industriels de diphényls chlorés (pyralène 1476 et pyralène 1498);

b. l'éthyl-2-hexanol-1 (E_2Hl);

c. le tricrésyl-phosphate (TCP).

Résultats. — La figure 1 représente, à titre indicatif, quelques oscillogrammes du signal $I(t)$ dans des conditions qui sont précisées dans les

légendes. La figure 2, relative aux différents liquides étudiés, en fonction de l'inverse de la température absolue, le logarithme du temps de relaxation optique déduit des oscillogrammes (×), et du temps de relaxation diélectrique déduit des spectres de permittivité complexe (Δ) [2].

On voit que l'accord entre les deux types de détermination est excellent dans toute la gamme de température étudiée.

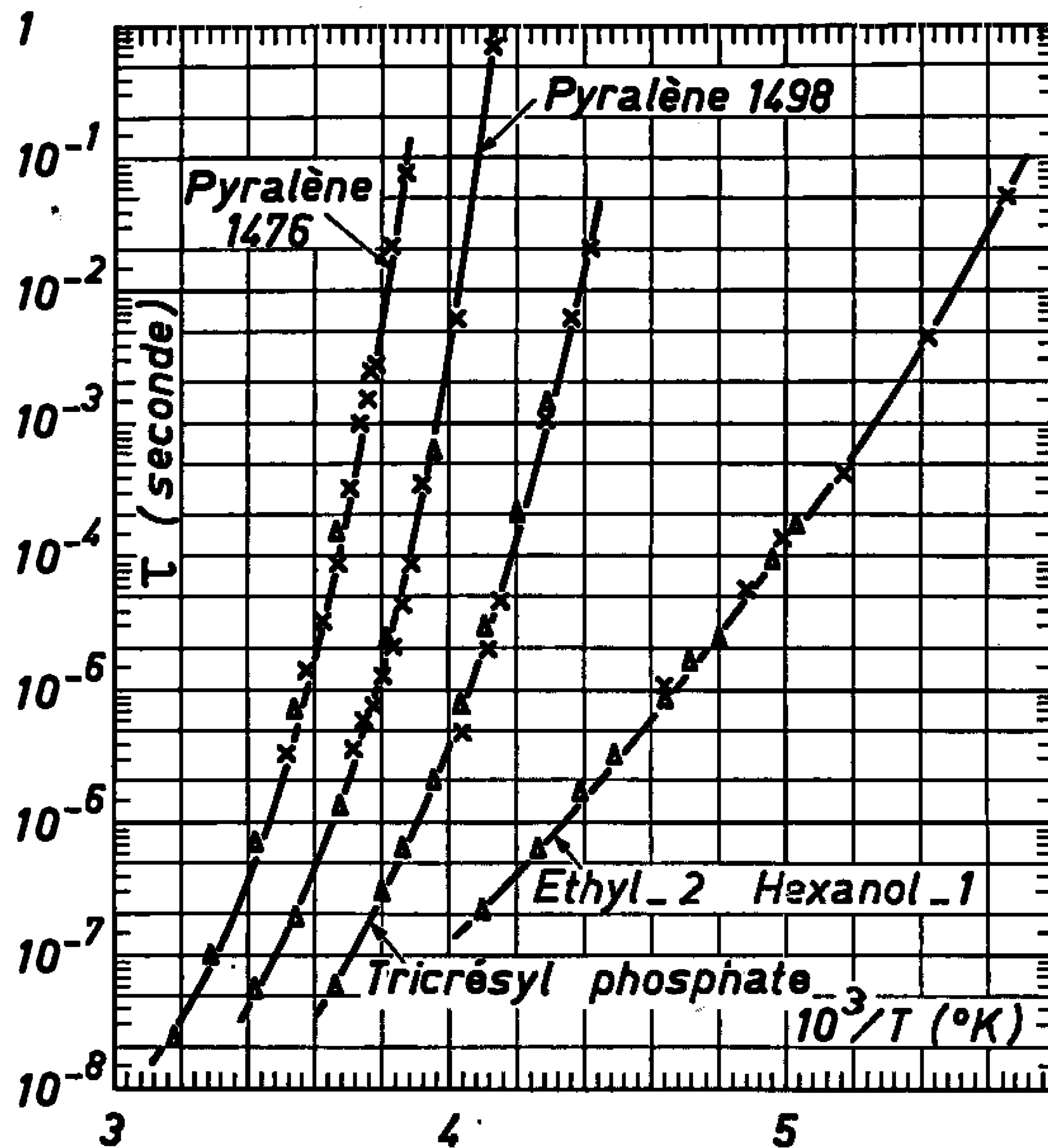


Fig. 2. — Temps de relaxation diélectrique (Δ) et optique (×) en fonction de l'inverse de la température absolue pour les quatre liquides étudiés.

Enfin, l'étude de la biréfringence à l'équilibre, mesurée en repérant la position de l'analyseur correspondant au signal minimal, a permis de confirmer que, au moins dans le cas des pyralènes, la variation du coefficient de Kerr avec la température est de la forme

$$B(T) = \frac{a}{kT} + \frac{b^2}{k^2T^2}$$

et d'estimer les coefficients a et b.

Conclusion. — La méthode électro-optique impulsionnelle peut être utilisée, de préférence aux méthodes diélectriques classiques, lorsque les temps de relaxation sont longs. En effet, dès que le temps de relaxation est supérieur à quelques secondes, les mesures diélectriques classiques deviennent laborieuses et imprécises. Réciproquement, une généralisation de nos résultats permettrait de prévoir le temps d'établissement de la biréfringence optique à partir des mesures en hyperfréquence.

La méthode permet également de faire des mesures sous champ très élevé sans risque d'échauffer le liquide pendant la mesure, et sa précision est telle qu'elle devrait permettre l'étude de la répartition des temps de relaxation, et en particulier l'influence de la grandeur du champ sur cette répartition.

Ce travail a été effectué dans le cadre du Contrat de Recherche 64-34-047 *de la D.R.M.E.*
(*) Séance du 6 février 1967.

(1) H. BENOIT, *Thèse*, Strasbourg, 1950.
(2) M. SIXOU a effectué ces mesures.

(*Laboratoire Central des Industries Électriques,*
33, *avenue du Général-Leclerc, Fontenay-aux-Roses Hauts-de-Seine.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Vitesses de combustion d'un pyrographite dans un large domaine de températures.* Note (*) de MM. **Michel Otterbein** et **Lucien Bonnetain**, présentée par M. Maurice Letort.

La combustion d'un échantillon de pyrographite recuit à 3 000°C a été étudiée sous une pression d'oxygène égale à 0,11 mm de mercure entre 600 et 1060°C; l'énergie d'activation, qui est de 52 ± 3 kcal.mole^{-1} au-dessous de 900°C, décroît progressivement aux températures supérieures, confirmant ainsi l'existence d'un maximum de la vitesse de combustion observé antérieurement par différents auteurs.

Aux températures supérieures à 700°C, la combustion des graphites polycristallins habituels est en général fortement influencée par des phénomènes de transfert de matière ou de chaleur (1); en conséquence, les résultats expérimentaux obtenus dans ces conditions ne permettent pas d'atteindre directement les paramètres cinétiques de la réaction chimique de combustion. Les pyrographites, par contre, offrent des possibilités nouvelles en raison de leurs caractéristiques texturales. En effet, ils sont, d'une part, peu poreux et leur surface interne résultant principalement d'anfractuosités ou de failles larges de quelques microns (1) est aisément atteinte par les réactifs gazeux; d'autre part, la surface spécifique totale des pyrographites étant au moins cent fois inférieure à celle des graphites du type Acheson, les flux de matière et de chaleur associés à la réaction chimique sont relativement faibles surtout si l'on opère sous basses pressions.

C'est pour ces diverses raisons qu'il nous est apparu intéressant d'étudier la combustion d'un pyrographite dans un très large domaine de températures (600-1060°C) sous une pression moyenne d'oxygène de 0,11 mm de mercure; des études antérieures [(2), (3), (4)] avaient été effectuées sur ce matériau dans des conditions très différentes.

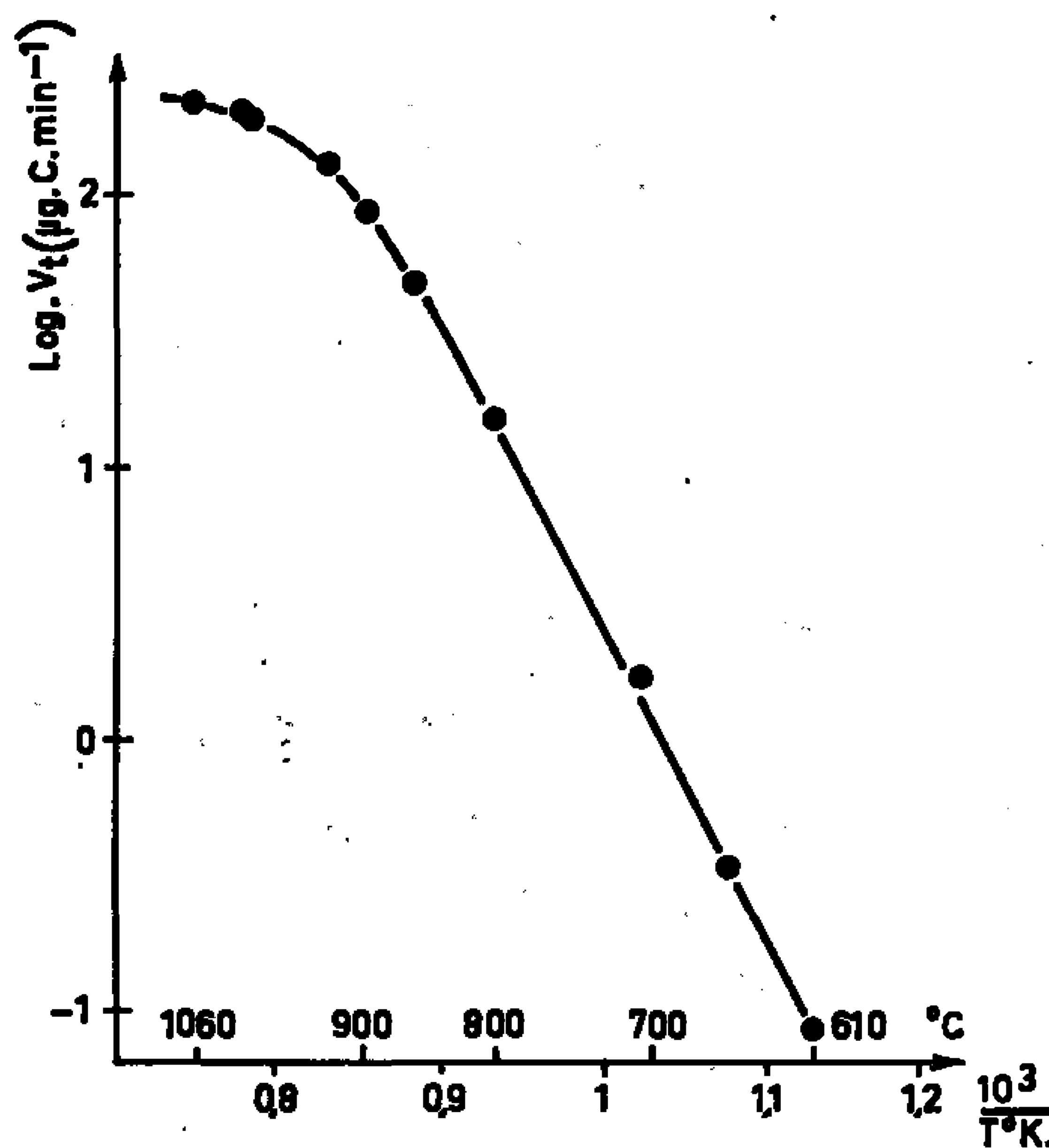
La plaquette de pyrographite utilisée (longueur : 4,5 cm; largeur : 0,5 cm; épaisseur : 0,8 mm environ; masse : 0,376 g) a été recuite à 3 000°C (pyrographite étudié par le Groupe Français d'Étude des Carbones et répertorié sous le symbole GFEC n° P 1); sa surface géométrique externe est de 5 cm^2 et sa surface totale qui a été mesurée par adsorption de xénon à 77°K après réaction avec l'oxygène est de 50 cm^2.

Les vitesses de combustion ont été déterminées en envoyant un courant d'oxygène pendant des intervalles de temps limités suivant un mode opératoire décrit antérieurement [(5), (6), (14)].

L'évolution des vitesses de combustion observée après divers traitements thermiques [(5), (6)] est avec le pyrographite très peu marquée

à 600°C, par exemple, le rapport entre les vitesses extrêmes est au maximum de 1,5); d'autre part, la relation entre les vitesses respectives de formation de CO et de CO_2 est sensiblement linéaire (à 610°C, $CO/CO_2 = 2$).

Sur la figure, nous avons porté le logarithme de la vitesse totale stationnaire de combustion (exprimée en microgramme de carbone gazéifié par minute) en fonction de l'inverse de la température absolue en vue d'évaluer l'énergie apparente d'activation. Il est à noter que dans nos conditions l'élévation de température de l'échantillon par suite de la réaction chimique n'est pas sensible; par exemple, elle est de 1,5°C environ à 1000°C comme le montre un calcul tenant compte des échanges thermiques par rayonnement.



Vitesses de réaction d'un pyrographite avec l'oxygène moléculaire en fonction de la température.

Au-dessous de 900°C, l'énergie apparente d'activation est de 52 ± 3 kcal.mole^{-1}. Cette valeur est supérieure à celle — 40 kcal.mole^{-1} — observée antérieurement lors de la combustion de pyrographite [(2), (3)]; cependant elle est inférieure aux valeurs trouvées — 60 ± 2 kcal.mole^{-1} — lors de combustion de graphites polycristallins dans les meilleures conditions de pureté [(4), (7)]. Enfin, notre valeur est également plus faible que celle — 64 ± 4 kcal.mole^{-1} — déduite de l'évolution des figures de corrosion observées par microscopie sur des cristaux de graphite naturels (8).

Des faibles valeurs de l'énergie apparente d'activation peuvent résulter soit de la présence d'impuretés soit de l'influence de la diffusion gazeuse. Dans notre cas, il n'est pas possible de mettre en cause de façon précise

l'un ou l'autre de ces facteurs, car le pyrographite est relativement pur (teneur en cendres de 10^{-6} environ) et sa porosité est trop faible pour pouvoir être déterminée par les méthodes traditionnelles.

Au-delà de 900°C, l'énergie d'activation décroît très progressivement jusqu'à devenir inférieure à 10 kcal.mole^{-1}.

Une telle décroissance ne peut être due à une limitation de la vitesse par des processus de transfert de matière. En effet, compte tenu des phénomènes de diffusion en phase gazeuse, l'abaissement de la pression partielle d'oxygène au-dessus de l'échantillon est au maximum de 18 %; la correction des vitesses de combustion (l'ordre cinétique étant pris égal à l'unité) ne modifie pas sensiblement la valeur des énergies d'activation dans ce domaine. Par ailleurs, l'influence de la diffusion des réactifs dans les pores de l'échantillon ne constitue pas une explication satisfaisante, car l'énergie d'activation ne devrait diminuer que de moitié ([9]) même si tous les pores n'ont pas exactement les mêmes dimensions [([13]), ([12])].

En réalité, la variation de la vitesse de combustion observée au-dessus de 900°C correspond à l'approche du maximum de vitesse de combustion du carbone à 1400°K environ mis en évidence par différents auteurs [([10]), ([11]), ([14])].

Le rendement de choc à 1000°C rapporté à la surface réelle du carbone est de $1{,}5.10^{-4}$ d'après ([10]), alors que nous le trouvons égal à 6.10^{-4}. Ces deux valeurs sont bien du même ordre de grandeur; toutefois, il est important de souligner une différence essentielle entre les conditions expérimentales. En effet, dans le montage utilisé par ces auteurs [([10]), ([11]), ([14])], les molécules d'oxygène qui viennent frapper la surface du carbone sont sensiblement à la température ambiante; par contre, dans notre cas, elles sont à la température de l'échantillon de pyrographite, car le tube laboratoire est lui-même à cette température. Ainsi nos expériences montrent que les variations anormales de la vitesse de combustion au-dessus de 900°C ne peuvent être imputées à la différence de température entre le carbone et l'oxygène.

En conclusion, la texture particulière du pyrographite rend possible l'étude directe de la combustion du carbone dans tout le domaine de températures qui s'étend de 600 à 1000°C tandis qu'avec les formes de carbone disponibles auparavant des techniques différentes permettaient seulement d'examiner cette réaction au voisinage des températures extrêmes.

(*) Séance du 13 février 1967.

(1) Le Groupe Français d'Étude des Carbones, *Les Carbones*, Masson, Paris, 1965, p. 286-783.

(2) W. S. Horton, *Proc.* 5 th *Conf. on Carbon*, II, Pergamon Press, 1961, p. 223.

(3) M. Lévy et P. Wong, *J. Électrochem. Soc.*, 111, n° 9, 1964, p. 1088.

([4]) F. M. Lang, P. Magnier et S. May, *Proc. 5th Conf. on Carbon*, I, Pergamon Press, 1961, p. 171; *Carbon*, 1, 1963, p. 33.

([5]) L. Bonnetain, *Thèse*, Nancy, 1958; *J. Chim. Phys.*, 56, 1959, p. 266.

([6]) M. Otterbein, *Thèse*, Lyon, 1966.

([7]) C. Heuchamps, *Thèse*, Nancy, 1960; *Carbon*, 4, 1966, p. 243.

([8]) J. M. Thomas et E. E. Hughes, *Carbon*, 1, 1964, p. 209.

([9]) A. Wheeler, *Advances in Catalysis*, III, Academic Press, 1951, p. 249.

([10]) X. Duval, *Thèse*, Nancy, 1954; *Ann. Chim.*, 10, 1955, p. 903.

([11]) L. Meyer, *Z. Phys. Chem.*, B, 17, 1932, p. 385.

([12]) R. Montarnal, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2019.

([13]) L. Bonnetain, *Chimica e dynamica delia Catalisi*, Roma, Consiglio Nazionale della Ricerche, 1964.

([14]) J. Nagle, R. F. Strickland-Constable : *Proc. fifth Conf. on Carbon*, I, Pergamon Press, 1962, p. 154.

(*Service de Génie chimique de l'Institut National des Sciences appliquées,*
20, *avenue A. Einstein, Villeurbanne, Rhône,*
et *Faculté des Sciences,*
39-41, *boulevard Gambetta, Grenoble, Isère.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude de la mise au point d'une électrode de référence utilisable dans les fluorures fondus et mettant en jeu une enveloppe en nitrure de bore. Premiers résultats obtenus.* Note (*) de M. **René Winand**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous poursuivons depuis quelques années déjà des études concernant l'électrolyse des fluorures fondus. Une part importante de ces travaux met en jeu la détermination des tensions d'électrodes en fonctionnement, le plus souvent à des densités de courant relativement élevées (entre 50 et 1000 A/dm^2). Étant donné notre désir d'obtenir des renseignements qui puissent aisément être extrapolés à l'échelle des cellules industrielles, nous travaillons avec des intensités de courant appréciables, pouvant aller jusqu'à 500, voire 1000 A.

Compte tenu de ce que nous venons de dire, les électrodes de comparaison ou de référence qui peuvent convenir dans notre cas particulier doivent non seulement être réversibles et donner des tensions reproductibles, mais doivent, de plus, permettre de mesurer le potentiel en une zone aussi petite que possible de l'électrolyte, afin que la chute ohmique importante qui apparaît dans le bain aux intensités de courant élevées ne vienne pas entacher la lecture d'une erreur importante.

Dans le cas des chlorures fondus, de telles électrodes existent, et sont même assez nombreuses ([1]). Par contre, dans le cas des fluorures, le problème est plus délicat à résoudre, par suite de la difficulté qu'il y a de trouver un matériau convenable pour construire les parois de l'électrode. Coriou, Dirian et Huré ([2]) ont cependant étudié et mis au point une électrode de référence à enveloppe de graphite. Toutefois, étant donné les dimensions extérieures de la gaine en graphite, la mesure de potentiel n'a rien de ponctuel et ne peut nous convenir. De plus, d'après Laity [([1]), p. 598], la présence d'un halogène libre adsorbé à la surface du graphite rendrait l'électrode inutilisable, ce qui ne manquerait pas de se produire au cours de nos expériences. Nous avons tenté également de faire usage de l'électrode à enveloppe de Pythagoras de Danner et Rey ([3]) en la munissant à sa partie inférieure d'un fil de platine préalablement mouillé par l'électrolyte. Aucune de ces électrodes n'a résisté pendant plus d'un quart d'heure, le niveau supérieur du bain étant trop agité et conduisant à une corrosion rapide du bas des électrodes.

Il est par ailleurs exclu dans nos expériences de pouvoir faire usage d'une simple électrode en graphite ([4]) plongeant dans l'électrolyte, avec l'espoir d'obtenir une mise en équilibre du carbone avec les ions oxygénés du bain (certains de nos électrolytes sont exempts d'oxydes), ou d'une électrode mettant en œuvre le même métal que celui déposé à la cathode ([4])

(la plupart des cations étudiés sont polyvalents). Nous avons donc été amenés au cours de travaux récents ([5]) à utiliser un fil de nickel plongeant directement dans l'électrolyte. Cette électrode s'est révélée d'un emploi commode, tout à fait comparable aux électrodes à fil de platine ou de tungstène signalées également dans la littérature [([1]), p. 579].

Cependant, bien que nous ayons avancé, il y a quelques années, une hypothèse à propos du fonctionnement d'électrodes de ce type ([6]), il est actuellement impossible de calculer *a priori* la différence de potentiel entre une telle électrode et une électrode thermodynamiquement bien définie, comme par exemple l'électrode réversible à fluor.

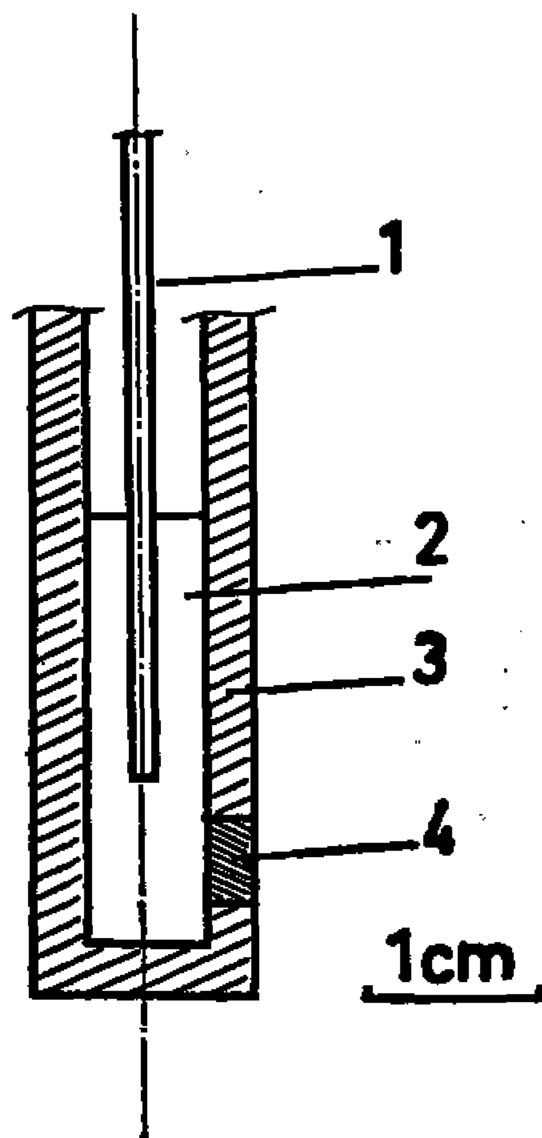


Schéma de principe d'une électrode de référence à paroi en nitrure de bore.

(1) Fil d'argent (ou de nickel);
(2) Mélange de chlorure de sodium et de chlorure d'argent (ou mélange à base d'un sel de nickel);
(3) Nitrure de bore à résistance électrique élevée;
(4) Nitrure de bore fritté avec du borate de sodium afin de lui permettre de jouer le rôle de pont de jonction.

C'est afin de tenter de combler cette lacune que nous avons songé à étudier les possibilités de mise au point d'une électrode de référence dont l'enveloppe extérieure serait réalisée en nitrure de bore, matériau isolant qui présente une assez bonne résistance à la corrosion par les fluorures fondus. La figure représente le schéma de principe d'une telle électrode.

Afin de simplifier le problème autant que possible, la constitution interne de l'électrode est basée sur le système Ag/Ag^{+} dont la réversibilité est bien connue, l'électrolyte étant un mélange de chlorure de sodium et de chlorure d'argent à 10 moles % de ce dernier. D'autre part, les bains d'électrolyse que nous étudions mettant le plus souvent en jeu le fluorure de sodium, nous avons pensé qu'il serait peut-être possible de construire

un pont de jonction solide dans lequel tout le courant serait transporté par des ions sodium, ce qui aurait pour effet de rendre aisément calculable le potentiel de jonction, du moins en principe. Or, dans le cadre d'autres travaux que nous avons en cours, nous avons mis au point en nos laboratoires une méthode de frittage du nitrure de bore où il est fait usage de quelques pour-cents en poids d'anhydride borique comme liant. Nous avons donc remplacé une partie de ce dernier par du borate de sodium.

Les essais que nous avons effectués jusqu'à présent nous ont permis de constater qu'il est possible d'obtenir des tensions d'électrodes reproductibles à moins de 30 mV après un vieillissement de 24 h dans un mélange de fluorure de sodium et de tétrafluorure de zirconium. Les électrodes présentent alors une bonne réversibilité et ont une impédance d'environ 2 000 Ω. Le même résultat a été obtenu à plusieurs reprises après vieillissement de 18 h dans le fluorure de potassium pur. Malgré leurs imperfections, ces électrodes ont été utilisées avec succès pour le tracé des courbes de polarisation dans des mélanges de fluorure de potassium avec, d'une part du fluotantalate de potassium et, d'autre part, du fluoniobate de potassium, bien que dans ce cas les ions sodium fassent défaut dans l'électrolyte.

Il reste cependant un travail considérable à effectuer en vue non seulement d'améliorer la reproductibilité des résultats, mais encore afin d'obtenir une meilleure résistance de ces électrodes à la corrosion par les fluorures fondus (les mélanges de fluorure de potassium et de fluoniobate de potassium sont particulièrement agressifs : l'électrode y tient à peine pendant une demi-heure, pour plus de 6 h dans des mélanges de fluorure de sodium et de tétrafluorure de zirconium, après vieillissement de 24 h).

Nous chercherons ensuite à comprendre le mécanisme de fonctionnement de notre électrode afin d'en estimer la valeur en tant qu'électrode de référence bien définie thermodynamiquement.

Enfin, nous examinerons les possibilités de remplacer le système Ag/Ag^{+}, qui est limité à 960°C par la fusion de l'argent, par un autre système, par exemple Ni/Ni^{++}, qui devrait permettre d'atteindre des températures plus élevées.

Ces travaux feront ultérieurement l'objet d'une publication détaillée.

(*) Séance du 6 février 1967.

(1) R. W. Laity, dans *Reference Electrodes; Theory and Practice*, édité par D. J. C. Ives et G. J. Janz, Academic Press, New York, 1961.
(2) H. Coriou, J. Dirian et J. Huré, *J. Chim. Phys.*, 52, 1955, p. 479-480.
(3) G. Danner et M. Rey, *Electrochim. Acta*, 4, 1961, p. 274.
(4) R. Piontelli, *Electrochimica Metallorum*, 2, 1966, p. 191-211.
(5) C. Decroly, A. Fontana et R. Winand, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 61, 1964, p. 287-298.
(6) R. Winand, *Silicates industriels*, 7-8, 1961, p. 1-10.
(7) A. Mukhtar, *Thèse*, Université Libre de Bruxelles (en cours de rédaction).

(*Université Libre de Bruxelles, Faculté des Sciences appliquées, Laboratoire de Métallurgie et d'Électrochimie,* 50, *avenue F.-D.-Roosevelt, Bruxelles,* 5, *Belgique.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude expérimentale de la rectification du courant électrique par un système électrochimique à phases liquides, séparées par une membrane poreuse.* Note (*) de M. **Benjamin Schreiber**, présentée par M. Georges Champetier.

Étude expérimentale du redressement à travers une cellule constituée par une membrane de cellophane séparant une solution d'un polyacide d'une solution de polybase. Effets de vieillissement et de fréquence. Rôle de la structure.

Un système électrochimique à deux phases d'électrolytes différents séparés par une membrane poreuse peut, dans certains cas, redresser un courant alternatif. On peut envisager la constitution d'un tel système sous la forme d'une cellule à deux compartiments, A et B, séparés par une

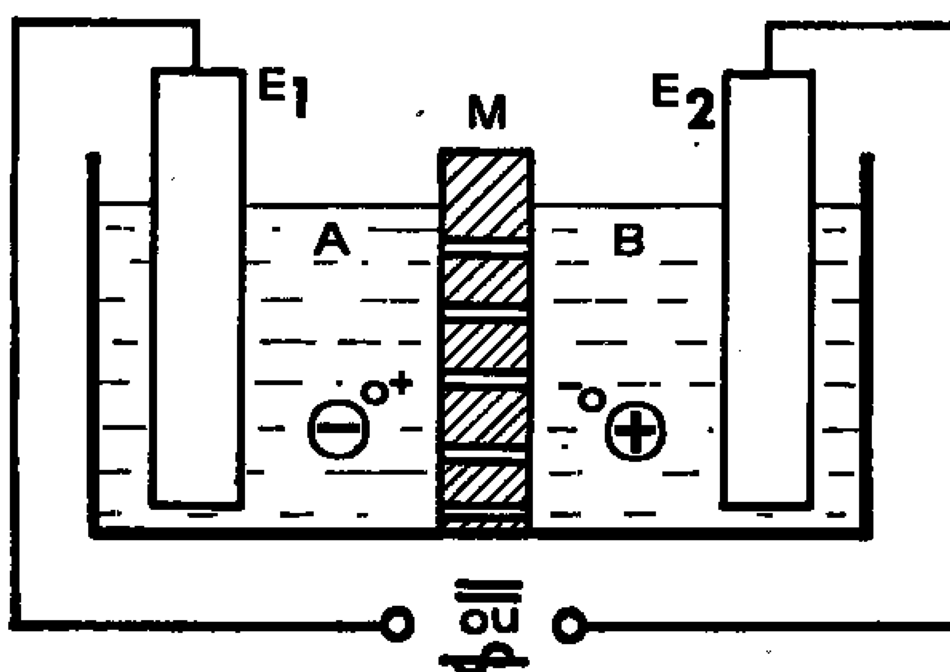


Fig. 1.

membrane poreuse, M et contenant respectivement deux polyélectrolytes asymétriques (gros polyion, petit contre-ion); par exemple, une solution aqueuse d'un polyacide en A et d'une polybase en B ([1]). Les électrodes E_1 et E_2 servent d'amenées de courant (*fig.* 1). Nous avons utilisé, entre autres,

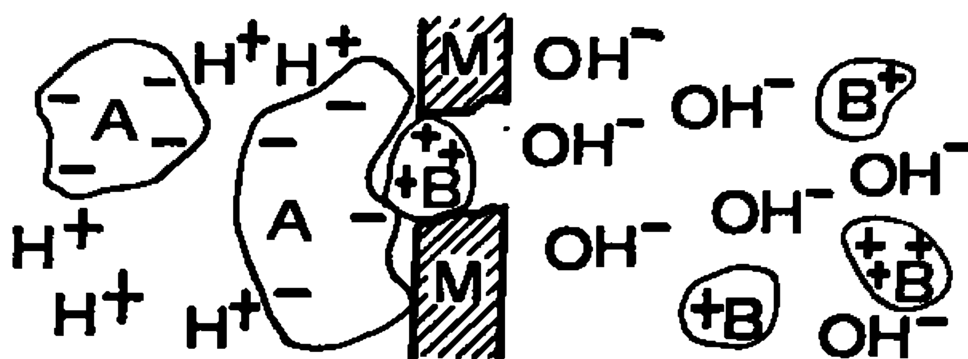


Fig. 2.

des solutions aqueuses à 0,7 % d'acide polystyrènesulfonique et d'hydroxyde de poly-2 vinyl-N-*n*-butylpyridinium soigneusement synthétisés et purifiés [([2]), ([3])]. La membrane M était en cellophane 300 (épaisseur environ 19.10^{-3} mm) lavée et trempée au préalable dans l'eau distillée. Les électrodes E_1 et E_2 étaient en platine lisse.

Ces cellules présentent un effet redresseur appréciable à condition d'utiliser des polyélectrolytes très soigneusement débarrassés de toute impureté ionique de petite taille (tels que les ions H^+, OH^-, Cl^-, Br^-, I^-, Na^+, K^+, ...). Ces ions servant de porteurs de charges qui court-circuitent la cellule.

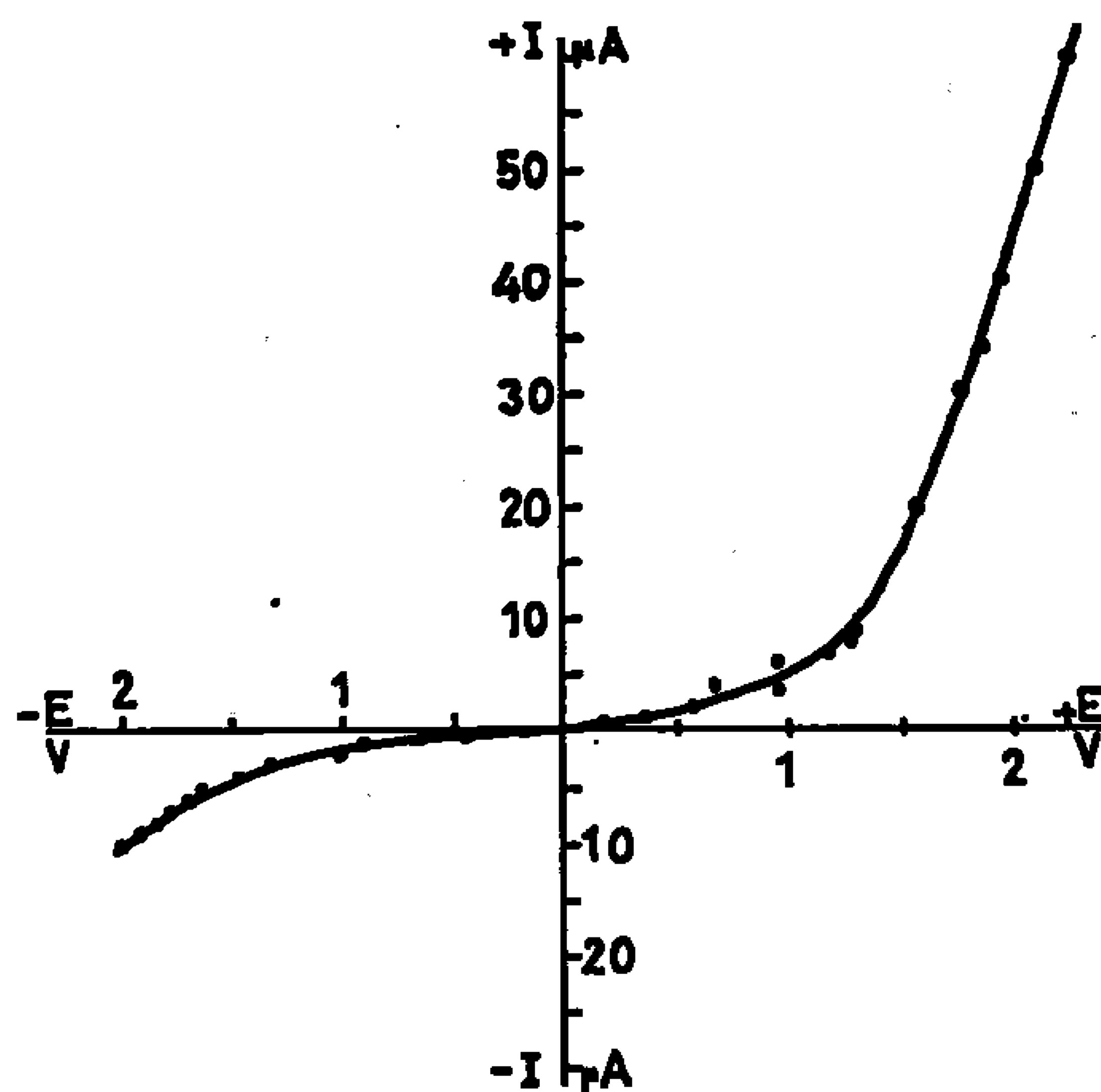


Fig. 3.

On constate qu'au repos les cellules « vieillissent », les propriétés rectificatrices s'améliorant avec le temps pour atteindre un maximum au bout de plusieurs semaines. Un examen détaillé des cellules « vieillies » montre

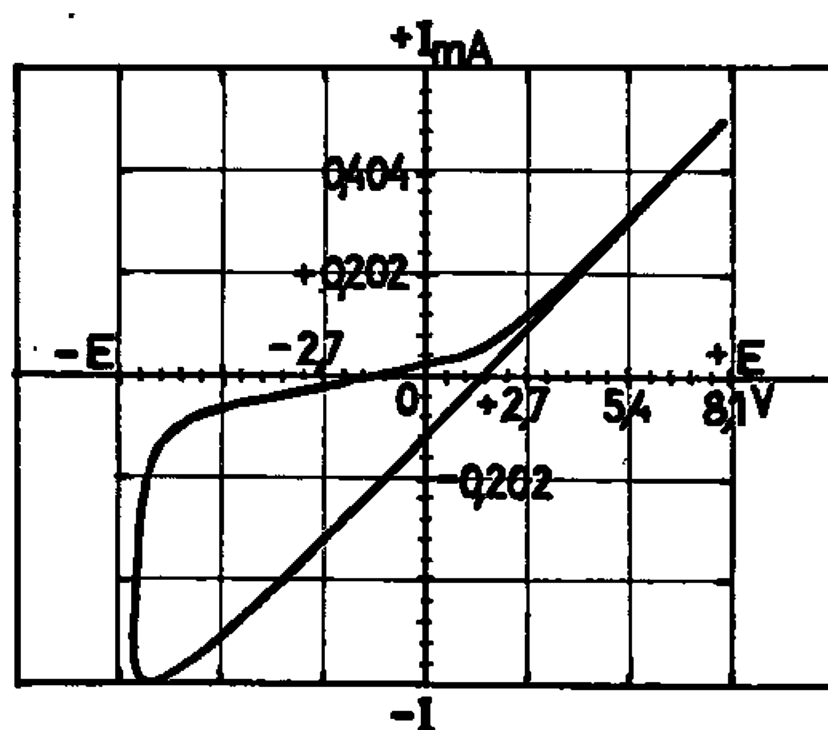


Fig. 4.

que la polybase B ayant lentement traversé la membrane M a précipité sur cette membrane, du côté du compartiment A, par réaction avec le polyacide A (*fig.* 2). Il se forme ainsi une couche bipolaire. Il semblerait que le redressement s'effectue par l'intermédiaire de cette couche : quand on perce légèrement la membrane il se forme dans l'orifice un précipité

gélatineux, sans structure organisée, de polysel et la rectification cesse. On remarque, d'autre part, qu'il est nécessaire que cette couche soit structurée ou orientée, aucun effet redresseur n'étant obtenu, quand on essaie de réaliser une cellule sans membrane poreuse, par exemple, en superposant avec précaution les solutions de polyacide et de polybase de façon à obtenir à l'interface de séparation une mince couche de polysel précipité. Par contre, on obtient un effet redresseur, modéré, en ordonnant, par effet capillaire, la couche bipolaire par interposition entre A et B d'une mince pellicule de polythène (non traversée par l'eau) préalablement percée de multiples trous très fins. Ces trous simulent grossièrement les gros canaux naturels de la membrane M, en cellophane.

On a relevé, avec les cellules vieillies à membrane de cellophane (M), les caractéristiques de redressement suivantes :

1° Courbe IFE en courant continu (« caractéristique statique ») (*fig.* 3);

2° Courbe IFE en courant alternatif sous fréquences variées (« caractéristique dynamique »), la figure 4 montre une courbe IFE obtenue sous 20 Hz.

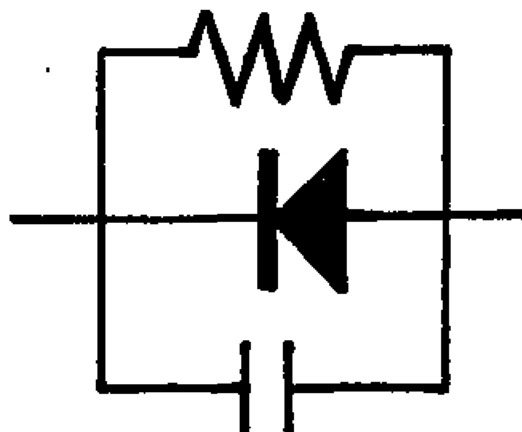


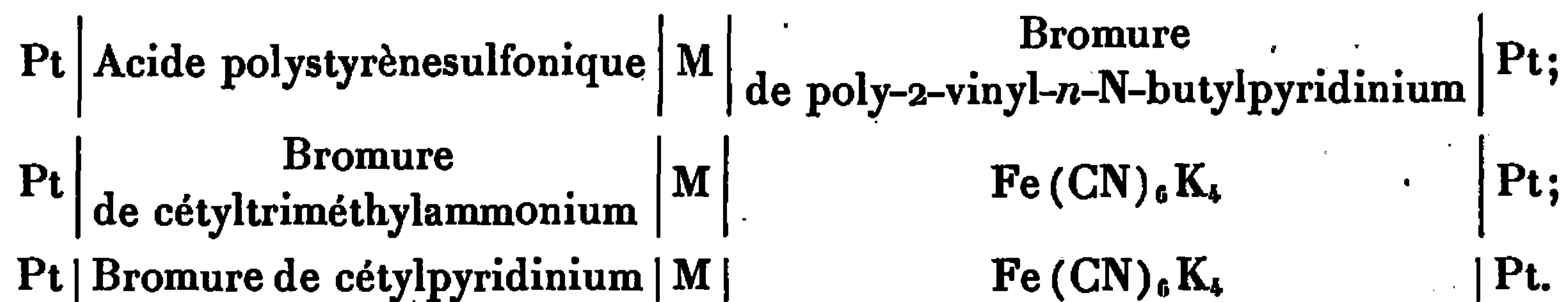
Fig. 5.

La caractéristique en courant alternatif (*fig.* 4) présente une forte boucle d'hystérésis due, surtout, à un effet capacitif de la cellule laquelle peut être représentée, en toute première approximation par le schéma de la figure 5.

Les courbes caractéristiques, statiques et dynamiques, sont reproductibles, qualitativement, mais non quantativement d'une cellule à l'autre. Elles tendent à une évolution temporelle correspondant à l'évolution propre de la cellule, que ce soit au repos ou en fonctionnement.

Les deux électrodes de platine E_1 et E_2 tendent à une certaine polarisation pendant le fonctionnement. Quoique sensible, cette polarisation n'a pas d'effet qualitatif notable sur les phénomènes de redressement observés. D'autre part, la fréquence du courant alternatif appliqué à la cellule exerce une influence prépondérante sur le redressement : celui-ci cesse pratiquement vers 70-100 Hz et est excellent autour de 20 Hz. Cette influence ne semble être que très partiellement due à la polarisation des électrodes E_1 et E_2.

L'effet redresseur peut être obtenu avec d'autres électrolytes que les polyacides et les polybases. Ainsi, on a pu observer, un tel effet quoique bien plus faible, avec les cellules suivantes :



Pt | Acide polystyrènesulfonique | M | Bromure de poly-2-vinyl-*n*-N-butylpyridinium | Pt;

Pt | Bromure de cétyltriméthylammonium | M | $Fe(CN)_6K_4$ | Pt;

Pt | Bromure de cétylpyridinium | M | $Fe(CN)_6K_4$ | Pt.

(*) Séance du 6 février 1967.

(1) B. Lovrecek, A. Despic et J. O' M. Bokris, *J. Phys. Chem.*, 63, 1959, p. 750.

(2) M. H. Waxman, B. R. Sundheim et M. P. Gregor, *J. Phys. Chem.*, 57, 1953, p. 969.

(3) W. N. Maclay et R. M. Fuoss, *J. Polymer Sc.*, 6, 1951, p. 511.

(Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S., 1, place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine.)

MAGNÉTOCHIMIE. — *Calcul des susceptibilités magnétiques moléculaires du pyrène*. Note (*) de Mme **Élisabeth Poquet**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Le pyrène ($C_{16}H_{14}$) (*figure*) cristallise dans le système monoclinique [(1), (2)]. Dans un travail précédent (1963) (3) nous avions montré que la structure radiocristallographique déterminée par Robertson et White en 1956 (1) ne permet pas le calcul des susceptibilités magnétiques moléculaires du pyrène, les données magnétiques et cristallographiques étant incompatibles. Nous nous proposons de résumer nos résultats antérieurs, d'exposer brièvement ceux qu'on obtient en utilisant la structure récente de Camerman et Trotter (1965) (2) et de montrer ainsi comment, dans le cas particulier du système monoclinique, les données magnétiques cristallines permettent de contrôler avec acuité une structure radiocristallographique.

Tableau I.

$$\chi_1 - \chi_3 = 95,6 \pm 0,2;$$
$$\chi_{c'c'} - \chi_2 = 115,4 \pm 0,2;$$
$$\chi_{aa} - \chi_2 = 30,0 \pm 0,9;$$
$$\varphi = 76^{\circ}12' \pm 0^{\circ}15';$$
$$\chi_1 = -(78,3 \pm 0,6);$$
$$\overline{\chi} = -(149,4 \pm 1,5).$$

Les susceptibilités magnétiques (3) sont données en u. é. m. C. G. S. au facteur 10^{-6} près.

χ_1, χ_2, χ_3 : susceptibilités magnétiques principales cristallines.

χ_{aa}, $\chi_{c'c'}$: susceptibilités magnétiques cristallines dans les directions O*a* et O*c'* du référentiel cristallin trirectangulaire O*abc'*.

$\overline{\chi}$: susceptibilité magnétique moyenne.

Si l'on connaît l'orientation du référentiel magnétique moléculaire principal dans la maille cristalline, c'est-à-dire les cosinus directeurs α_i, β_i, γ_i des axes magnétiques moléculaires K_1, K_2, K_3, on peut vérifier la compatibilité des données magnétiques (3) (tableau I) et structurales en comparant deux rapports, l'un théorique, ρ_{th} ne contenant que l'angle φ (4) et α_i, β_i, γ_i; l'autre, expérimental, ρ_{exp}, ne contenant que les anisotropies cristallines. Les auteurs (1) de la structure utilisée lors de notre première étude ont déterminé complètement la position et l'orientation de la molécule de pyrène dans la maille, en supposant que la molécule est plane et symétrique (5). Une telle hypothèse impose comme référentiel magnétique moléculaire principal l'ensemble des trois axes de symétrie de la molécule OL, OM, ON (*figure*). Le rapport ρ_{th} calculé dans cette hypothèse est

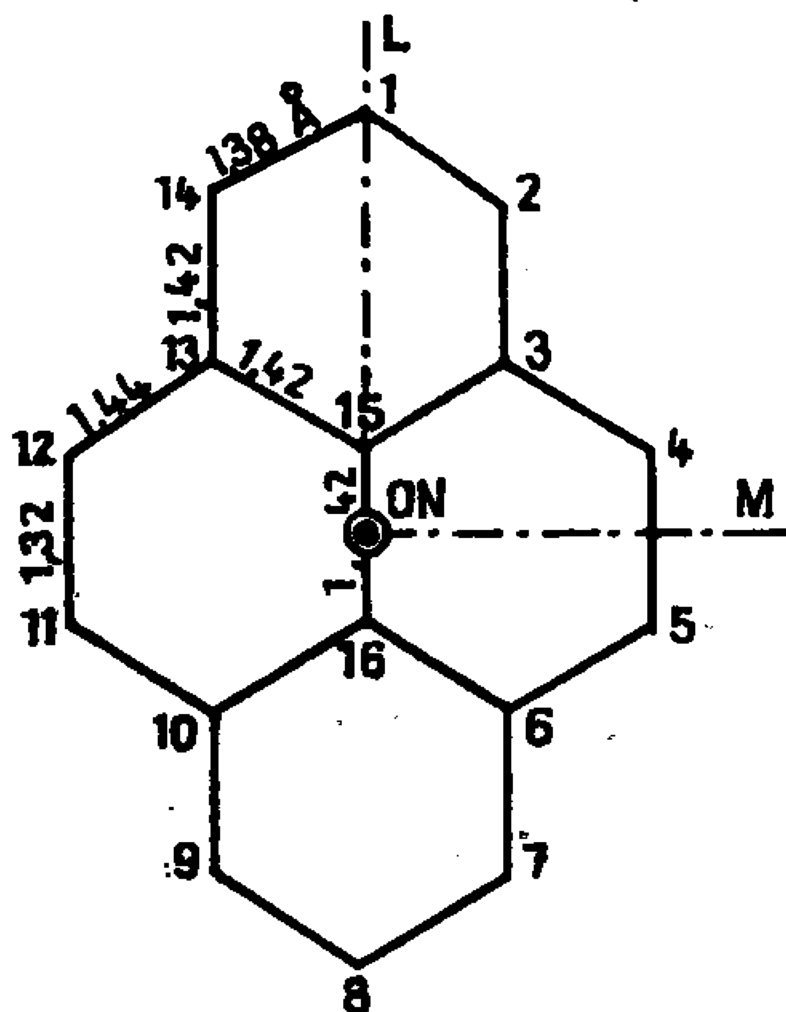
TABLEAU II.

N°	Réf.	Axe.	γ_1 ([a]).	γ_2.	γ_3.	ρ_{th} ([b]).	(K_3, ON).	K_1-K_3 ([c]).	K_2-K_3.	K_1.	K_2.	K_3.
1...	(1)	ON	—0,62447 *128°,65*	0,76345 *40°,24*	0,16487 *80°,52*	0,48 ±0,01	–	–	–	–	–	–
2...	(3)	K_3 = ON	—0,62447	0,76345	0,16487	([e])	(K_1, OL) = (K_2, OM) = 23°	152,1	184,5	—77,1	—109,4	—261,5
3...	(3)	K_3 (K_1 = OL)	—0,64364 *130°,07*	0,74369 *41°,90*	0,18075 *79°,60*	([e])	= 1°49′	225,9	240	—78,7	— 64,7	—304,6
4...	([e])	K_3 (K_2 = OM)	—0,64603	0,75289	0,12570	([e])	= 2°38′	205,5	187,8	—74,9	— 92,6	—280,5
5...	(2)	ON ([d])	—0,64214 *129°,95*	0,74648 *41°,68*	0,17291 *80°,03*	–	$ON_{(1)}$, $ON_{(5)}$ = 1°23′ $K_{3(3)}$, $ON_{(5)}$ = 0°22′	–	–	–	–	–
6...	–	K_3	—0,64177	0,74719	0,17272	0,34 ±0,01	= 0°00′	205,4	207,5	—81,6	— 79,5	—287,0
7...	–	K_3	—0,64331	0,74639	0,17046	0,33 ±0,01	= 0°10′	210,2	213,3	—80,4	— 77,3	—290,6
8...	–	K_3	—0,64214	0,74684	0,17291	0,34 ±0,01	= 0°00′	207,1	209,9	—81,3	— 78,5	—288,4
9...	–	K_3 (K_1 = OL)	—0,64538	0,74337	0,17574	([e])	= 0°19′	224,5	235,7	—78,3	— 67,1	—302,8
10...	–	K_3 (K_2 = OM)	—0,64613	0,74508	0,16544	([e])	= 0°30′	219,2	223,4	—77,7	— 73,5	—296,9
11...	–	K_3 (K_3 = ON)	—0,64214	0,74684	0,17291	([e])	(K_1, OL) = (K_2, OM) = 33°40′	211,1	217,5	—81,2	— 74,8	—292,3

([a]) γ_1, γ_2, γ_3 sont les cosinus directeurs de ON ou de K_3 dans le référentiel cristallin O*abc*′.
([b]) La valeur de ρ_{th} est à comparer à $\rho_{exp} = 0,31 \pm 0,02$.
([c]) Toutes les valeurs des susceptibilités sont données au facteur 10^{-6} près en u. é. m. C. G. S.
([d]) ON (5) : normale au meilleur plan moyen des atomes de carbone.
([e]) Données magnétiques et structurales nécessairement compatibles.

très éloigné de ρ_{exp} (tableau II, ligne 1, colonne 7), en conséquence les susceptibilités moléculaires qu'on pourrait calculer à l'aide de la structure de Robertson et White sont inacceptables.

Les équations propres au système monoclinique permettent d'aller plus avant et de calculer l'orientation complète du référentiel moléculaire, ne connaissant qu'un seul axe magnétique moléculaire; les données magnétiques et le système de cosinus directeurs de ce référentiel sont alors nécessairement compatibles. Si l'on prend l'axe ON comme axe K_3 (tableau II, ligne 2), on constate que les angles (K_1, OL) et (K_2, OM) sont égaux à 23° et que les anisotropies K_1-K_3, K_2-K_3, sont anormalement faibles. En répé-



tant ce procédé pour OL et OM (OL = K_1, puis OM = K_2) on trouve comme valeur de l'angle (K_3, ON) respectivement 1° 49′ et 2° 38′ (tableau II, lignes 3 et 4). On en conclut que, de toutes manières, la structure de Robertson est erronée, vraisemblablement de 1° 2° environ.

En 1965, Camerman et Trotter ([2]) ont publié une nouvelle structure du pyrène ([6]) (tableau II, ligne 5, colonne 8). A nouveau, on a choisi le référentiel OL, OM, ON comme référentiel magnétique moléculaire. Cependant, la molécule n'étant ni rigoureusement plane, ni tout à fait symétrique, on ne peut fixer les orientations de K_1, K_2, K_3 à mieux de 10 ou 20′ près. On a reporté dans le tableau II les cosinus directeurs γ_i de l'axe K_3 de trois référentiels très voisins également possibles (n°s 6, 7, 8) pour lesquels l'équation de compatibilité est, sinon exactement vérifiée, du moins respectée dans la limite des erreurs expérimentales, ce qui est un progrès considérable par rapport à la structure de Robertson. Les susceptibilités qu'on en déduit seraient donc acceptables si leurs valeurs étaient moins dispersées.

On a donc repris le calcul de référentiels moléculaires exactement compatibles en choisissant successivement les axes OL, OM, ON comme axe magnétique principal (tableau II, lignes 9, 10, 11). Il faudrait que

l'orientation de la normale au plan moyen des carbones fût fixée à mieux de 10′ près pour qu'on pût départager les divers résultats; il semble cependant que la molécule soit légèrement courbe, un léger écart entre K_3 et l'axe ON de Camerman est donc plausible.

Si ces résultats donnent une idée de la sensibilité avec laquelle on peut contrôler la validité d'une structure radiocristallographique au moyen des données magnétiques, ils mettent en relief une difficulté importante qui peut se présenter pour toutes les molécules aromatiques présumées planes : dès lors qu'une structure est suffisamment raffinée pour avoir le maximum de chances de validité, elle révèle que la molécule n'est ni plane, ni symétrique. La détermination de l'orientation du référentiel magnétique moléculaire demeure un problème délicat qui sera repris de façon plus détaillée dans un mémoire ultérieur.

(*) Séance du 30 janvier 1967.
(1) J. M. ROBERTSON et J. G. WHITE, *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 358-368.
(2) A. CAMERMAN et J. TROTTER, *Acta Cryst.*, 18, 1965, p. 636-643.
(3) E. POQUET, *Thèse*, Bordeaux, 1963.
(4) φ angle (O*a*, Oχ_1).
(5) La structure (1) est fondée sur une analyse de Fourier à deux dimensions.
(6) La structure (2) est fondée sur une analyse de Fourier à trois dimensions.

*(Faculté des Sciences de Bordeaux,
Collège Scientifique Universitaire de Pau,
Chemin Philippon, Pau, Basses-Pyrénées.)*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Propriétés mécaniques du fer de haute pureté chargé électrolytiquement en hydrogène.* Note (*) de MM. **Michel Cornet**, **Mihran Dadian** et Mme **Simone Talbot-Besnard**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le fer de haute pureté peut être chargé en hydrogène cathodique sans que le réseau cristallin soit perturbé ([1]). Ce fait nouveau et important a permis de préciser l'influence de l'hydrogène sur le crochet à la limite élastique et sur les propriétés mécaniques du fer après un chargement cathodique.

Des essais de traction ont été effectués sur des fers polycristallins de haute pureté chargés cathodiquement en hydrogène. Les courbes de traction obtenues avec des éprouvettes non chargées en hydrogène, chargées sans soufflures et chargées avec soufflures, ont été comparées. L'influence de l'hydrogène sur le crochet à la limite élastique a été particulièrement étudiée.

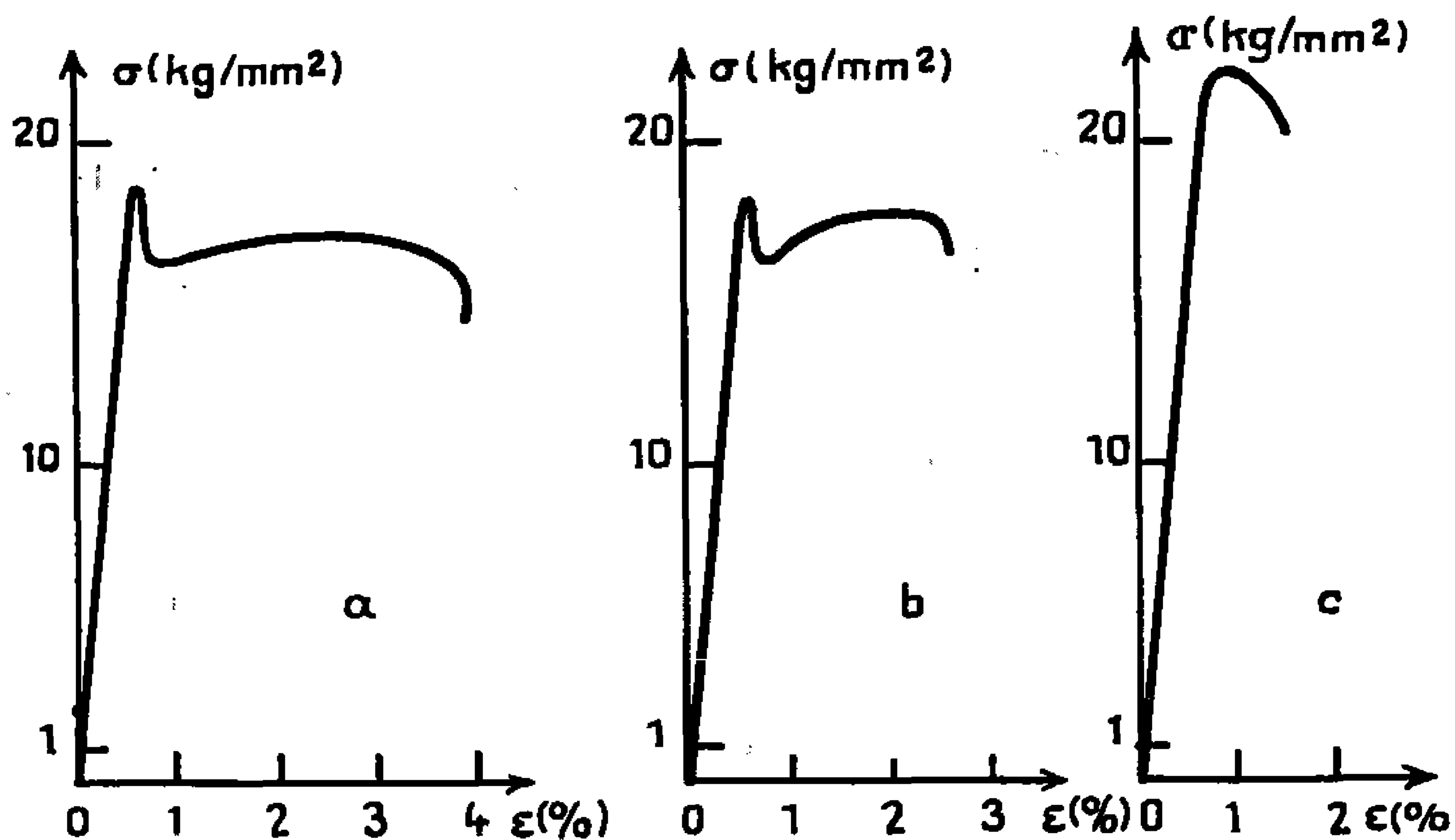


Fig. 1. — Aspect des courbes de traction pour des éprouvettes (fer de zone fondue) :
(*a*) non chargées en hydrogène;
(*b*) chargées sans soufflures;
(*c*) chargées avec soufflures.
Température des essais : 0°C. Longueur utile des éprouvettes : 4 mm.

Tout d'abord, les éprouvettes sont soumises à un recuit sous hydrogène suivi d'un refroidissement lent qui donne au fer de zone fondue l'état permettant un chargement cathodique, à volonté avec ou sans soufflures. Ensuite, les éprouvettes sont traitées de façon à obtenir le crochet à la limite élastique dû à l'ancrage des dislocations par les impuretés interstitielles telles que le carbone et l'azote. Ce crochet doit être important et reproductible. Ceci est réalisé par recuit sous vide à 720°C suivi d'une trempe, puis prédéformation par traction et enfin vieillissement d'au-moins 24 h à 60°C ([2]).

Le fer de zone fondue longuement recuit sous hydrogène vers 850°C, se charge cathodiquement sans qu'il y ait formation de soufflures, quels que soient la densité de courant et le temps d'électrolyse. Le même fer recuit moins longuement à température inférieure, par exemple 2 h à 750°C, se comporte différemment : la densité de courant étant gardée constante, on obtient, pour des temps d'électrolyse croissants, un fer chargé sans soufflures, puis un fer chargé avec un nombre croissant de soufflures. Sur les éprouvettes recuites suivant cette deuxième manière, donc moins pures,

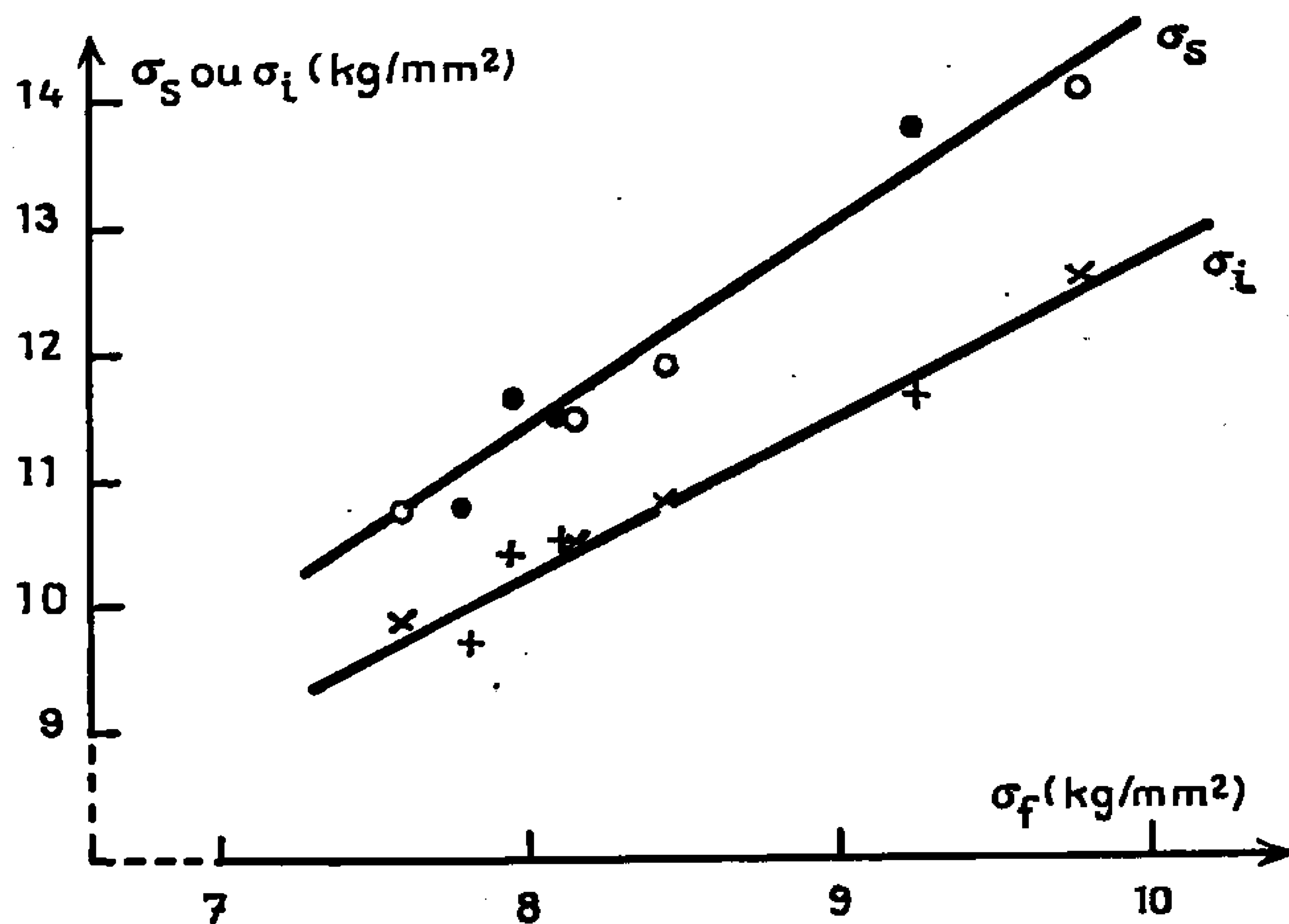


Fig. 2. — Variation de la limite élastique inférieure σ_i et de la limite élastique supérieure σ_s en fonction de la charge à l'arrêt de la prétraction σ_f.

σ_i { + fer non chargé, × fer chargé sans soufflures; σ_s { ● fer non chargé, ○ fer chargé sans soufflures.

Température des essais : +20°C. Longueur utile des éprouvettes : 40 mm.

et chargées électrolytiquement dans une solution d'acide sulfurique pure, l'effet de l'hydrogène en solution solide interstitielle et celui de l'hydrogène recombiné dans les soufflures peuvent donc être étudiés séparément.

Une première série de tractions a été effectuée à 0°C sur des éprouvettes de 4 mm de longueur utile. L'aspect des courbes est donné sur la figure 1 pour des éprouvettes non chargées en hydrogène (*a*), chargées sans soufflures (*b*) et chargées avec soufflures (*c*). Le crochet à la limite élastique ne disparaît pas par chargement sans soufflures; il est nécessaire de créer des soufflures pour obtenir cette disparition.

La limite élastique inférieure σ_i des éprouvettes non chargées en hydrogène varie linéairement avec la charge à l'arrêt de la prétraction σ_f, suivant une loi proche de celle de Migaud ([2]) :

$$\frac{\sigma_i - \sigma_f}{\sigma_f} = \Delta,$$

Δ étant une constante qui ne dépend que des conditions de vieillissement. La limite élastique supérieure σ_s ne semble pas obéir à la même loi que la limite élastique inférieure. Il en résulte pour les valeurs du crochet une dispersion importante qui ne permet pas de conclure ici quant à l'effet de l'hydrogène en l'absence de soufflures.

Les mêmes expériences ont été effectuées à + 20°C sur des éprouvettes de 40 mm de longueur utile. L'aspect des courbes est le même que celui observé sur la figure 1.

Sur la figure 2 où sont portés les résultats relatifs à cette deuxième série d'expériences, on constate non seulement la variation linéaire de la limite élastique inférieure en fonction de la charge à l'arrêt de la prétraction, mais également celle de la limite élastique supérieure. La longueur accrue

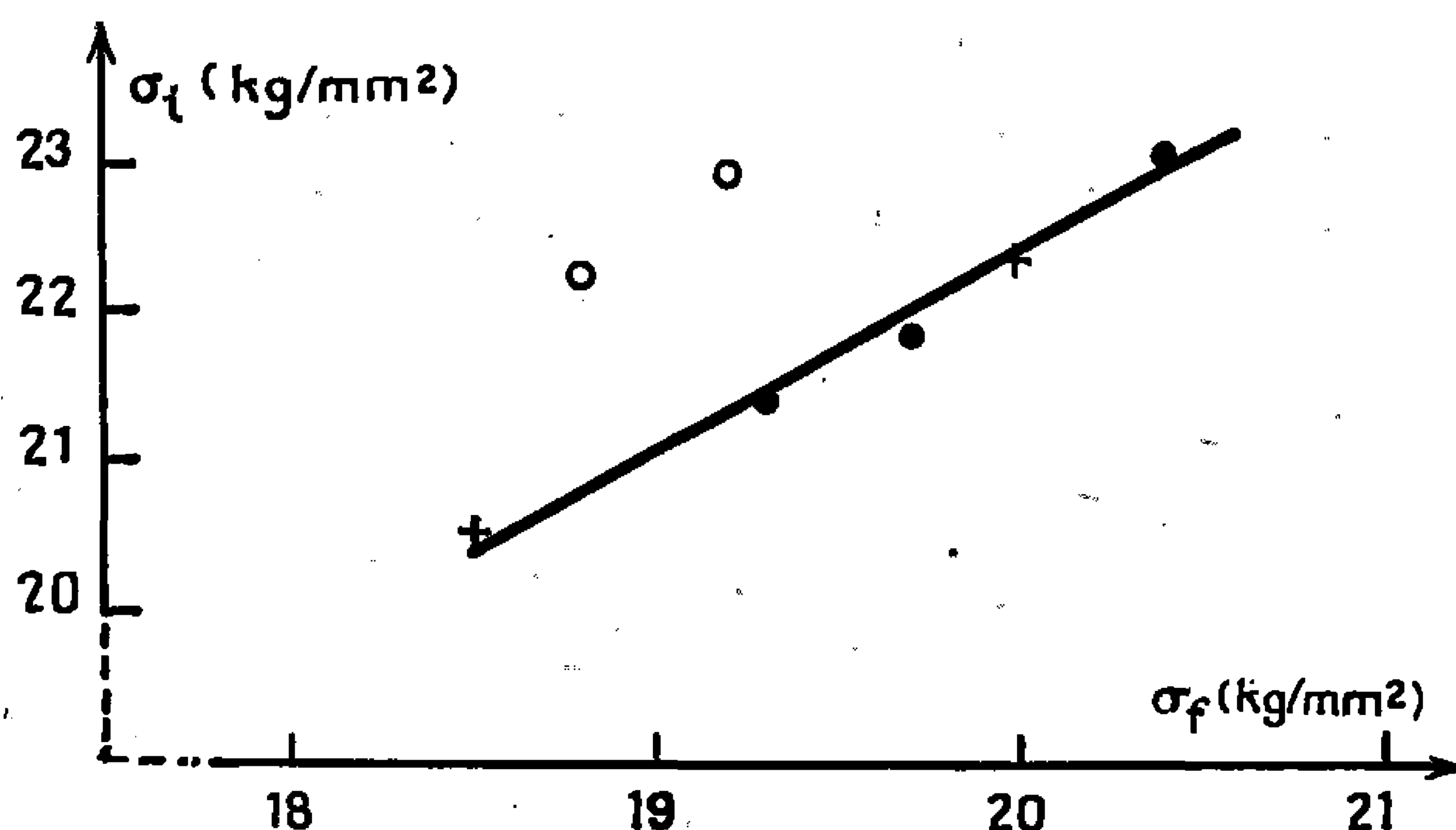


Fig. 3. — Variation de la limite élastique inférieure σ_i en fonction de la charge à l'arrêt de la prétraction σ_f et des soufflures créées par chargement en hydrogène.
● fer non chargé;
+ fer chargé sans soufflures;
○ fer chargé avec soufflures.
Température des essais : —70°C. Longueur utile des éprouvettes : 40 mm.

des éprouvettes permet une meilleure reproductibilité des résultats. On constate qu'un chargement sans soufflures ne fait pas varier le crochet à la limite élastique et n'a d'influence, ni sur la limite élastique inférieure, ni sur la limite élastique supérieure.

La même série de tractions est enfin effectuée à — 70°C sur des éprouvettes de 40 mm de longueur utile. L'aspect des courbes est celui donné sur la figure 1. Les valeurs accrues des limites élastiques inférieure et supérieure et du crochet donnent une sensibilité plus grande aux effets de l'hydrogène. Par suite, on constate sur la figure 3 relative à cette troisième série d'essais que le chargement sans soufflures n'a pas d'influence sur la limite élastique inférieure observable à — 70°C, comme à 0 et + 20°C. L'augmentation de la limite élastique inférieure par chargement avec soufflures, déjà observable sur les essais à température ambiante, est rendue plus évidente ici. L'augmentation est d'autant plus importante que le nombre de soufflures est plus grand.

On observe également, par chargement avec un nombre croissant de soufflures, la diminution graduelle de la valeur $\Delta\sigma$ du crochet et de l'allongement à la rupture $[\varepsilon(\%)]_R$. Au cours des essais à 0°C, les résultats suivants ont été obtenus :

$[\varepsilon(\%)]_R$	37	21	17	2
$\Delta\sigma$ (kg/mm²)	3,40	1,10	0,55	0

Le fer de zone fondue, avec lequel on peut obtenir par simple recuit sous hydrogène l'état convenant à l'obtention d'un chargement, à volonté, avec ou sans soufflures, permet de séparer le rôle propre de l'hydrogène et le rôle des soufflures dans la variation des propriétés mécaniques. Dans le cas d'un chargement sans soufflures, la présence de l'hydrogène ne fait varier ni le crochet, ni les limites élastiques inférieure et supérieure, au cours de tractions à 0°C, à la température ambiante et à — 70°C. Seule la formation de soufflures permet d'observer, à ces mêmes températures, la disparition du crochet et l'augmentation de la limite élastique inférieure, en fonction d'un nombre croissant de soufflures.

(*) Séance du 23 janvier 1967.

(1) M. Dadian et Mme S. Talbot-Besnard, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5348.
(2) B. Migaud, *Thèse*, Paris, 1960; *Mém. scient. Rev. Métal.*, 57, 1960, p. 125.

(Centre d'Études de Chimie métallurgique, 15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Fragilisation du niobium par l'hydrogène à la température ambiante : influence de l'écrouissage.* Note (*) de MM. **Roger Kieger** et **Auguste Clauss**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs étudient dans ce travail l'influence d'un écrouissage préliminaire sur le phénomène de fragilisation du niobium par l'hydrogène. Ils mettent en évidence une corrélation entre la limite élastique du niobium et sa capacité de déformation dans l'hydrogène.

Le tantale, le niobium et le vanadium peuvent présenter une fragilité anormale lorsqu'ils sont déformés en atmosphère d'hydrogène à la température ambiante [(1), (2), (3)]. Cette fragilité, que nous caractérisons par la capacité de déformation du métal mesurée par son allongement à la rupture, est liée à la présence d'atomes d'oxygène ou d'azote en insertion dans le réseau de ces métaux. Elle varie en fonction de la teneur en atomes interstitiels et de la vitesse de déformation : une augmentation de l'un ou de l'autre de ces deux facteurs entraîne une diminution de la capacité de déformation du niobium dans l'hydrogène.

Ces deux facteurs relèvent également la limite élastique : cette similitude des incidences de la teneur en atomes interstitiels et de la vitesse de déformation sur la limite élastique du niobium et sur sa fragilité dans l'hydrogène, nous conduit à envisager l'influence possible d'autres facteurs susceptibles de relever la limite élastique. Nous avons porté notre choix sur l'écrouissage et donnons ici les résultats relatifs à une étude sur une solution solide niobium-oxygène.

Le niobium d'origine se présente sous forme de fils polycristallins de 0,30 mm de diamètre. La mise en solution solide de l'oxygène dans le niobium est obtenue par un recuit de 20 mn à 900°C, sous une pression partielle d'oxygène de 5.10^{-4} mm de mercure, suivi d'un recuit d'homogénéisation sous vide (10^{-5} mm de mercure) de 50 mn, à la même température. Après ce dernier recuit, les échantillons subissent une trempe de sursaturation.

L'examen métallographique et l'analyse radiocristallographique n'ont pas mis en évidence de traces d'oxydes ni de grossissement du grain. La concentration en oxygène dissous a été estimée à partir de la dilatation de la maille et de la mesure du frottement interne (pic de Snoek : fréquence, 0,75 Hz; $t = 160°C$). Les caractéristiques du niobium d'origine et des échantillons préparés sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Niobium	Impuretés métalliques % en poids.	N % at.	O % at.	Q^{-1} max O_2.	a(Å).	Nombre de grains par mm².
d'origine..	0,25	0,05	0,15	0,006	3,3005	6 400
traité.....	Idem	Idem	1,65	0,051	3,3065	Idem

Les échantillons sont écrouis par traction à la température ambiante à des taux de 4,77, 9,10, 13,05 et 16,67 % correspondant à des allongements respectifs de 5, 10, 15 et 20 %. Cet écrouissage est effectué immédiatement avant l'essai de traction afin d'éviter tout phénomène de vieillissement.

1° *Comparaison des propriétés mécaniques dans l'air et dans l'hydrogène.* — Les essais de traction ont été effectués à la température ambiante à une

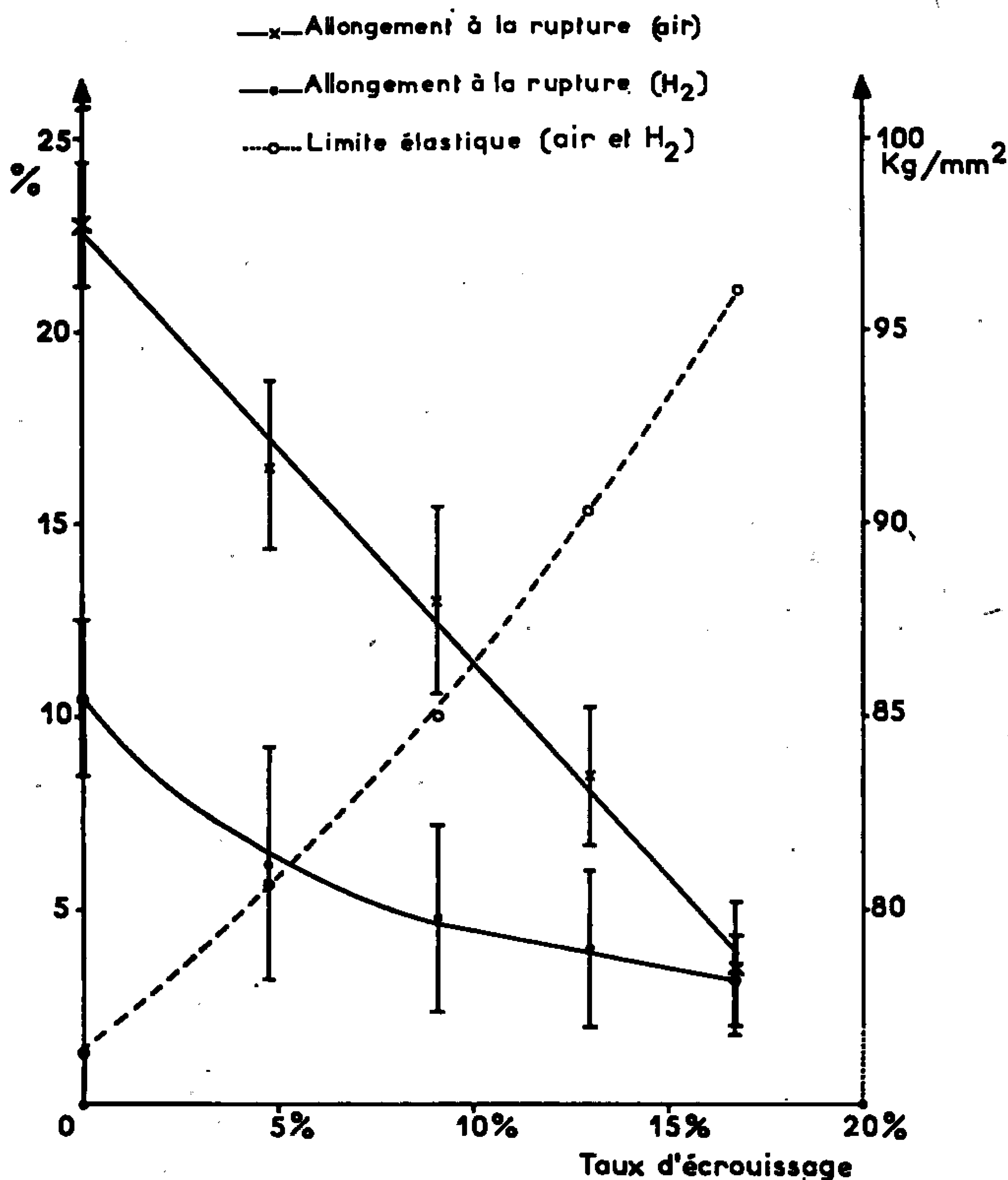


Fig. 1.

vitesse de déformation réelle de $1{,}2.10^{-1}\,s^{-1}$. Sur la figure 1 sont reportées les différentes valeurs, dans l'air et dans l'hydrogène, de l'allongement à la rupture et de la limite élastique en fonction du taux d'écrouissage; les intervalles de confiance ont été calculés avec une probabilité statistique de 95 %.

L'examen de cette figure conduit aux conclusions suivantes :

— l'allongement à la rupture dans l'air décroît linéairement en fonction du taux d'écrouissage. Cette diminution résulte du durcissement du métal provoqué par l'écrouissage initial;

— l'allongement à la rupture dans l'hydrogène est toujours inférieur, ou tout au plus égal, à l'allongement dans l'air. On notera cependant qu'au-

delà d'un taux d'écrouissage de 10 %, l'allongement à la rupture dans l'hydrogène reste sensiblement constant; ceci pourrait s'expliquer par une fragmentation des grains du métal au-delà de l'écrouissage critique qui se situe au voisinage de 9 %.

L'étude analytique des courbes de traction correspondant aux essais effectués dans l'air et dans l'hydrogène montre que celles-ci sont superposables jusqu'au point de rupture fragile dans l'hydrogène. Il semble

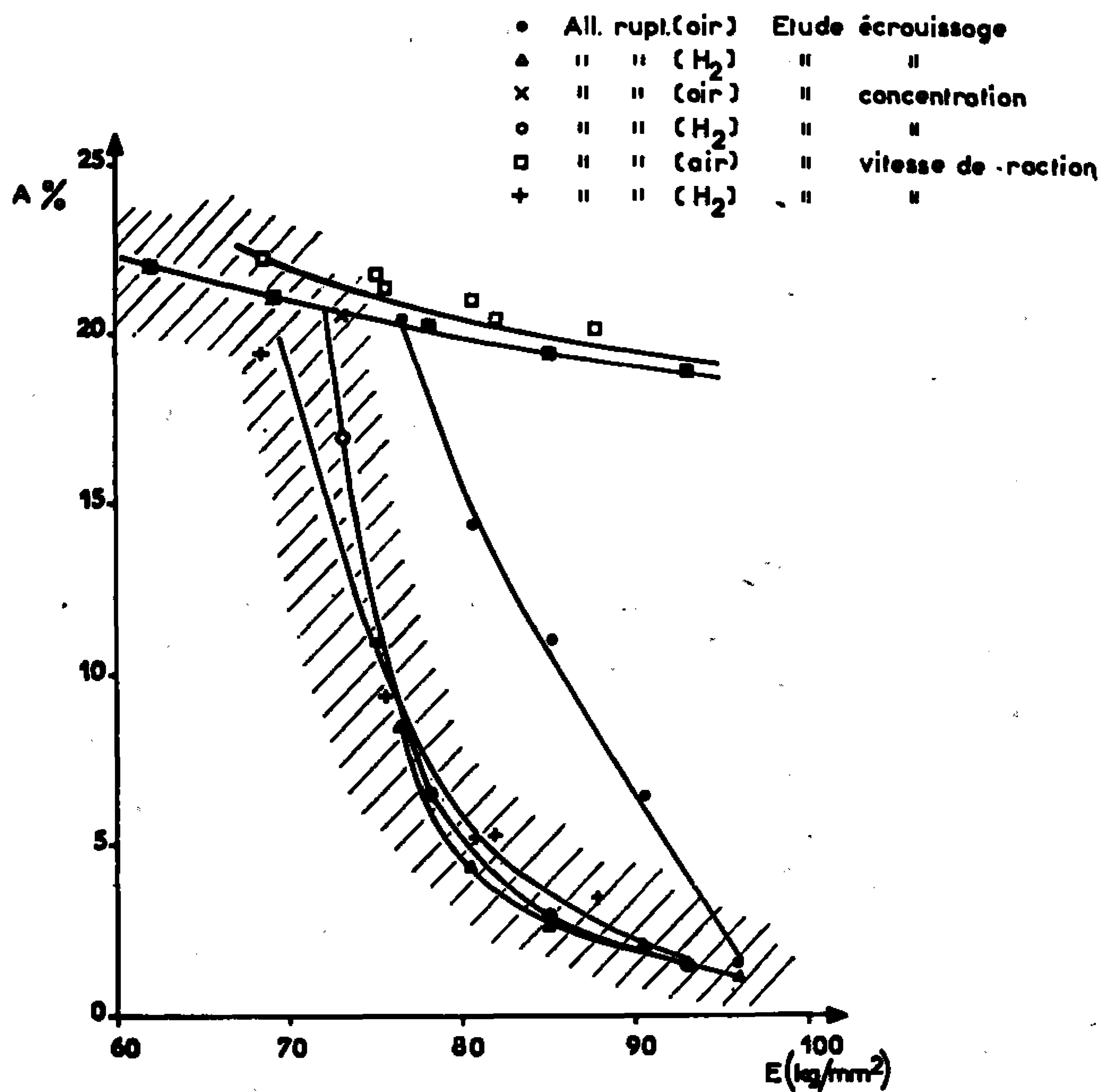


Fig. 2.

donc que l'hydrogène n'ait aucune influence dans le domaine des déformations élastiques, ni sur la limite élastique, ni sur le processus de déformation plastique : seul l'allongement à la rupture peut être sensiblement diminué.

2° *Corrélation entre la limite élastique du niobium et sa fragilité en atmosphère d'hydrogène.* — La teneur en atomes interstitiels, la vitesse de déformation ainsi que le taux d'écrouissage modifient la limite élastique du métal, il était intéressant de comparer l'évolution de la capacité de déformation dans ces différents cas en fonction de la limite élastique.

Les valeurs de l'allongement à la rupture dans l'air et dans l'hydrogène des différents échantillons de niobium, en fonction de leur limite élastique, sont reportées sur la figure 2.

Les principales conclusions qui découlent de l'examen de cette figure sont les suivantes :

— l'allongement à la rupture dans l'air diminue peu en fonction de la limite élastique lorsque le relèvement de celle-ci est obtenu par dissolution d'oxygène dans le niobium ou par augmentation de la vitesse de déformation; par contre, cet allongement décroît rapidement lorsque l'augmentation de la limite élastique résulte d'un écrouissage préliminaire;

— l'allongement à la rupture dans l'hydrogène décroît rapidement en fonction de la limite élastique à partir d'une valeur voisine de 72 kg/mm^2; mais la valeur de cet allongement est indépendante de l'origine du relèvement de la limite élastique. Il semble donc que l'allongement à la rupture dans l'hydrogène soit déterminée par la valeur de la limite élastique.

Cette similitude entre l'influence de la teneur en oxygène, celle de la vitesse de déformation et celle d'un écrouissage préliminaire sur la fragilité du niobium dans l'hygrogène peut s'interpréter par la seule considération de la limite élastique. En effet, le durcissement du métal augmente sa résistance à la déformation plastique et favorise l'élimination des contraintes par formation de microfissures : il en résulte une tendance accrue à la fragilisation par clivage. C'est bien le sens que nous observons, quelle que soit l'origine du durcissement.

Par ailleurs, sans modifier la limite élastique, l'hydrogène abaisse l'énergie de surface du métal et diminue l'énergie nécessaire à la formation et à la propagation d'une microfissure. Ces différents facteurs fragilisants contribuent à la diminution de la capacité de déformation du niobium en atmosphère d'hydrogène.

(*) Séance du 6 février 1967.

(1) A. Clauss et H. Forestier, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3241; *Mém. scient. Rev. Métallurgie*, 56, n° 6, 1959, p. 614. — A. Clauss, *Thèses Sciences*, Strasbourg, 1962; *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 276.

(2) A. Clauss et R. Kieger, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4429. — R. Kieger, A. Clauss et H. Forestier, *Journées Métallurgiques d'Automne*, 1965 (à paraître).

(3) J. Schmuck et A. Clauss, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1852.

(*Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg,*
Laboratoire de Physicochimie des Solides,
1, *rue Biaise-Pascal, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur l'observation du titane au microscope électronique en transmission.* Note (*) de MM. **Claude Brehm** et **Pierre Lehr**, présentée par M. Georges Chaudron.

On décrit dans cette Note une méthode d'amincissement du titane en vue d'examens en transmission au microscope électronique. Des micrographies sont présentées à titre d'exemple et illustrent la répartition des dislocations dans des échantillons de titane déformés par traction.

Parallèlement à une étude par microscopie électronique de la déformation plastique du zirconium [(1), (2)], il nous a paru intéressant d'effectuer un travail similaire dans le cas du titane dont la structure est également hexagonale compacte. Le but de la présente Note, est de décrire une méthode d'obtention de lames de titane, transparentes aux électrons, à partir d'éprouvettes massives et de présenter quelques résultats préliminaires concernant les défauts réticulaires créés lors d'une déformation par traction.

TABLEAU I.

Analyses (parties par million en poids).

	O_2.	H_2.	N_2.	C.	Si.	Fe.	Mn.	Mg.	Cu.	Al.
A..........	500	0	40	150	<250	<220	<150	<10	<100	<100
B..........	<500	<50	<25	< 50	<100	< 40	100	–	–	–

Deux nuances de titane ont été utilisées. Un titane Kroll (noté A), ainsi qu'un titane plus pur (B), d'origine électrolytique et refondu par bombardement électronique (tableau I). Des éprouvettes de traction (longueur : 30 mm; largeur : 4 mm; épaisseur : 0,3 à 0,6 mm), ont été découpées dans des tôles laminées à 98 % et recuites 1 h à 800°C, sous un vide de 10^{-6} torr. Elles furent tractionnées à différents taux d'allongement. Quelques caractéristiques physiques moyennes de ces deux nuances de titane sont données dans le tableau II.

TABLEAU II.

Caractéristiques moyennes.

	A.	B.
Limite élastique à 2 % (kg/mm^2)......................	14	10
Charge à la rupture (kg/mm^2)........................	26	25
Allongement rupture (début de striction) (%).........	20	40
Microdureté (Vickers) sous charge 19 g (kg/mm^2)......	182	184
Diamètre des grains (μm)............................	40	45
Résistivité, rapport $R = \frac{\rho_{20°K}}{\rho_{273°K}}$ (10^{-4})..................	920	630

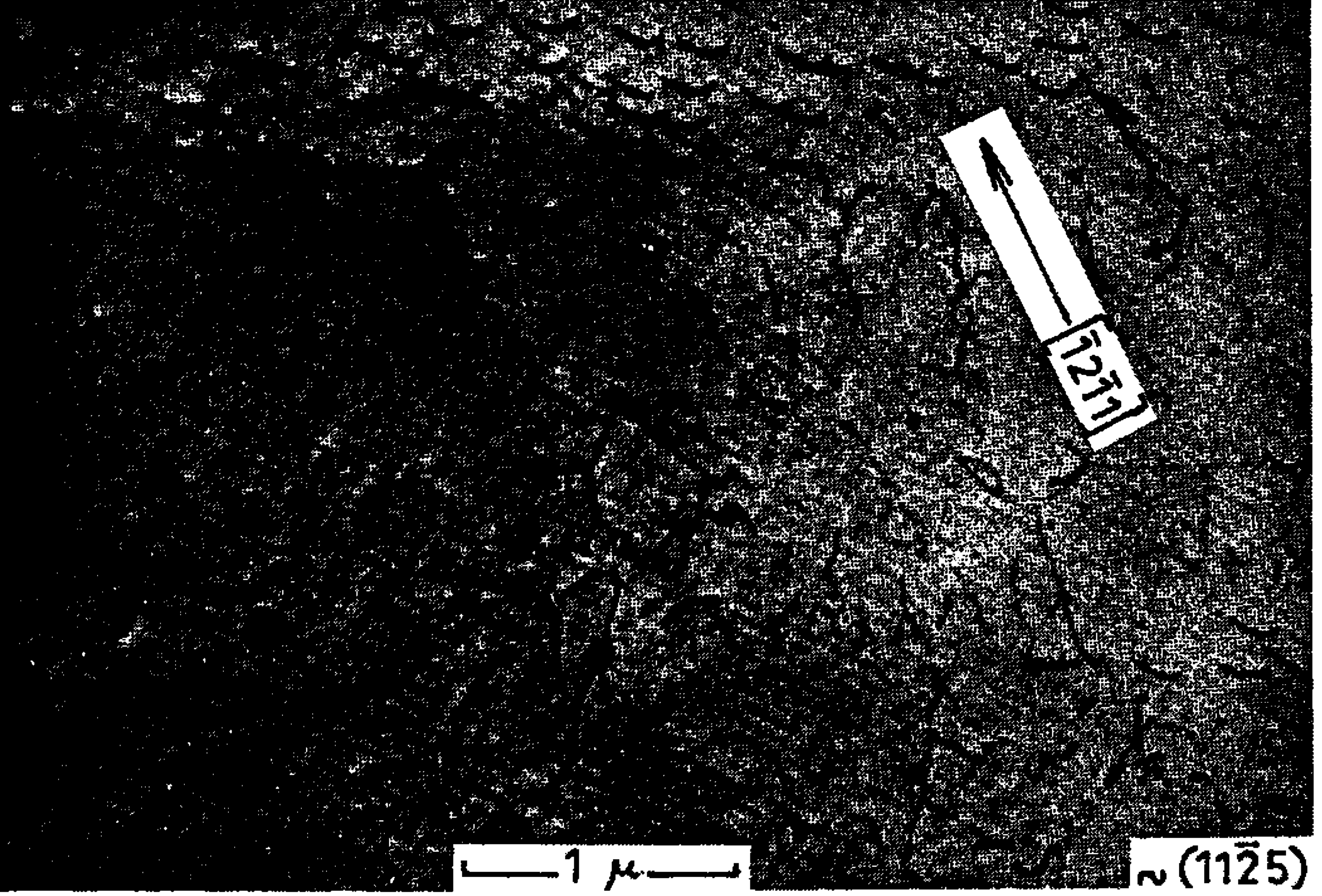


Fig. 1.

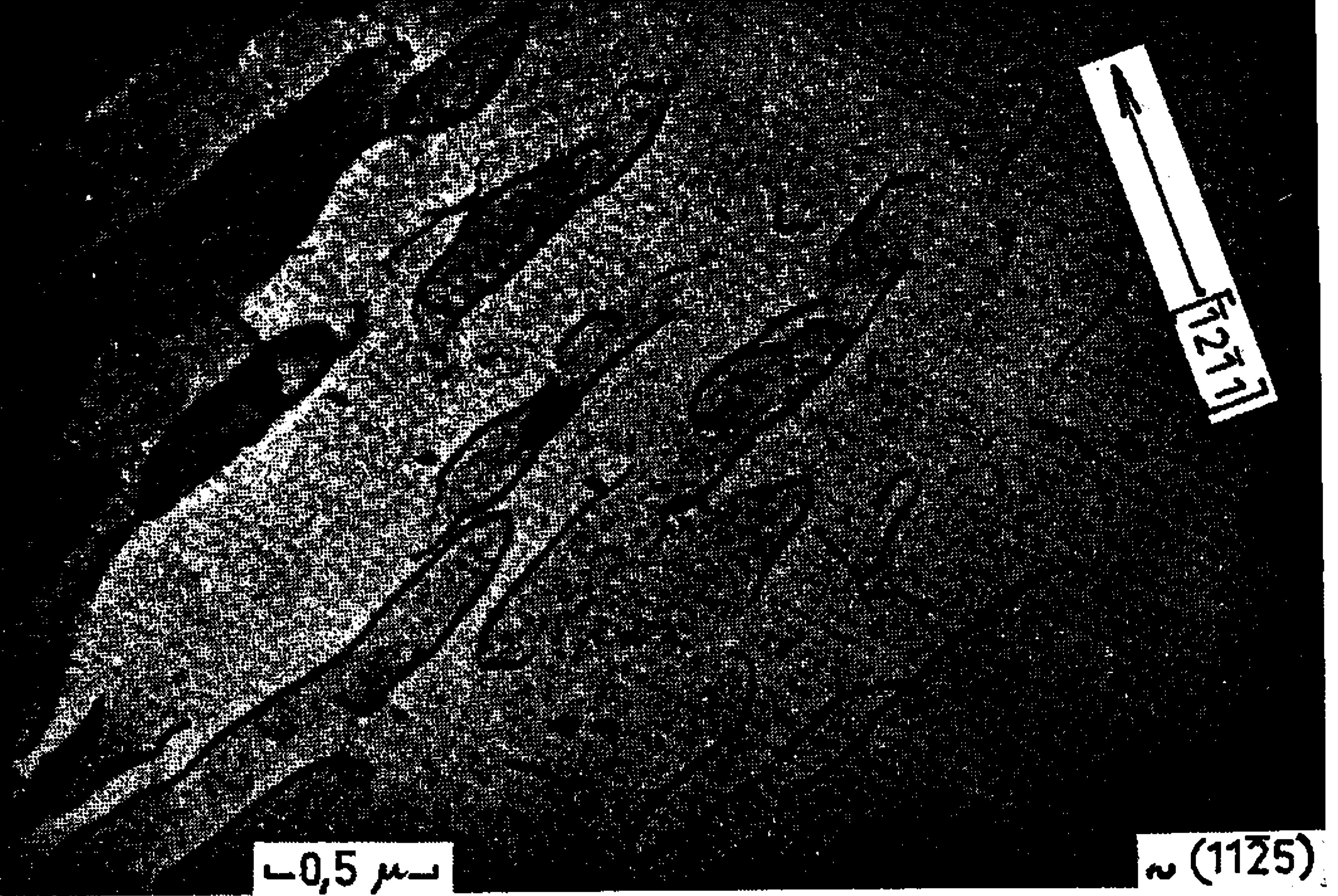


Fig. 3.

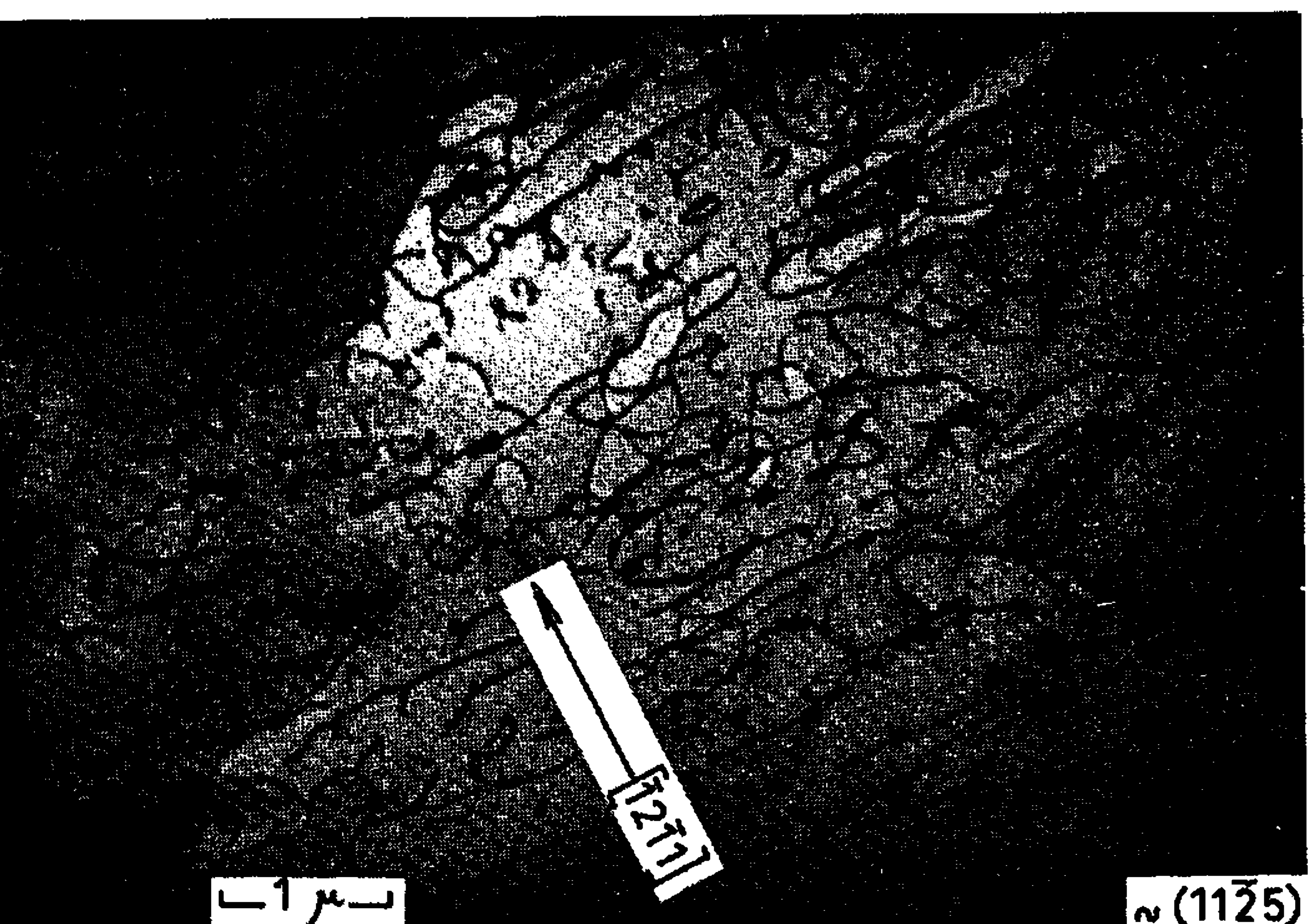


Fig. 2.



Fig. 4.

Sur les courbes de traction, on observe toujours pour le métal le plus pur un passage continu du domaine élastique au domaine plastique. Par contre, on note parfois une discontinuité à la limite élastique dans le cas du métal le moins pur. Les courbes de traction peuvent être traduites mathématiquement par une loi unique de la forme $\sigma = K\varepsilon^n$, lorsqu'on exprime la contrainte vraie σ en fonction de l'allongement rationnel ε [$\varepsilon = \text{Log}(L/L_0)$]. La valeur observée ($n = 0{,}23$) de ce coefficient de consolidation est très voisine de celle qu'on trouve dans le cas du zirconium [(1), (2)].

En vue de leur observation en transmission au microscope électronique, les éprouvettes sont, après traction, dégraissées puis amincies par polissage chimique à température ambiante jusqu'à l'apparition de trous ou découpures sur l'échantillon. La composition du bain chimique utilisé est : 47 % HF ($d = 1{,}14$); 47 % H_2SO_4 ($d = 1{,}83$); 6 % HNO_3 ($d = 1{,}33$). La réaction doit être contrôlée afin d'éviter son emballement résultant d'un échauffement. Les échantillons sont sortis rapidement du bain, plongés dans l'acide nitrique pur et rincés à l'eau distillée. L'amincissement ainsi obtenu est assez régulier et permet d'obtenir des surfaces transparentes aux électrons de dimensions importantes.

Les micrographies, présentées à titre d'exemple, sont relatives à des échantillons tractionnés à des taux moyens de 5 % (*fig.* 1 et 4) et 7 % (*fig.* 2 et 3). Le titane présente plusieurs modes de déformation par glissement (3) : glissement prismatique selon les trois plans $(10\bar{1}0)$, pyramidal selon les six plans $(10\bar{1}1)$ et basal selon le plan (0001). Dans ces trois cas les directions de glissement sont du type $[11\bar{2}0]$ et les vecteurs de Burgers des dislocations correspondantes sont donc $1/3\,[11\bar{2}0]$. La figure 1 montre des arcs de dislocations associées au glissement prismatique, mode de déformation le plus fréquent. On constate par ailleurs, et contrairement au cas du zirconium, la présence dans le métal tractionné de nombreuses boucles de dislocations ainsi que des dipôles (*fig.* 2 et 3). La figure 4 est un exemple d'interaction entre une macle de déformation et le joint de grain, contre lequel elle est venue buter. Les contraintes locales sont relâchées par émission au point d'impact de dislocations dans le grain adjacent.

(*) Séance du 6 février 1967.

(1) J. Pollard, Mme Rzepski et P. Lehr, *Mém. scient. Rev. Métal*, 63, 1966, p. 473.
(2) J. Pollard, *Thèse 3e cycle*, Paris, mai 1966.
(3) A. T. Churchman, *Proc. Roy. Soc. London*, A, 226, 1954, p. 216.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique, C. N. R. S.,
15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.*)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Nature des transformations de l'alliage cadmium-magnésium de composition stœchiométrique* $CdMg_3$. Note (*) de MM. CLAUDE FRANTZ et MICHEL GANTOIS, présentée par M. Georges Chaudron.

L'analyse radiocristallographique en température variable montre que le mécanisme complexe de la transformation est identique à celui de la transformation $\alpha \rightleftharpoons I$ de certains alliages du type or-cuivre. Un effet thermique a pu également être mis en évidence au chauffage et au refroidissement.

L'élaboration de l'alliage sous une pression de 5 atm d'argon limite à 1 % les pertes par volatilisation des deux métaux et rend inutile l'emploi d'un flux d'halogénures. Une analyse complexométrique à l'E. D. T. A. permet de doser les deux éléments. L'alliage que nous étudions dans cette Note contient 25,2 at. Cd % $\pm$ 0,1.

On sait que ce type d'alliages se trouve, aux températures élevées, sous la forme d'une solution solide de substitution désordonnée de groupe spatial $P\,6_3/mmc$ et, à basse température, sous une forme ordonnée décrite dans le *Strukturbericht* sous la référence DO_{19}. Nous nous sommes proposé d'étudier comment se fait le passage d'une de ces structures à l'autre.

Dans ce but, nous avons utilisé le dispositif de diffraction des rayons X à température élevée réalisé, dans notre laboratoire, par Antoine Pianelli ([1]). Un enregistreur du type X-Y nous permettait d'enregistrer directement la courbe intensité diffractée — température que représente la figure 1. Cette courbe permet de suivre à la fois les variations, en fonction de la température, de l'intensité $I_{(10\bar{1}1)}$ de la raie de surstructure $(10\bar{1}1)$ et celles du fond de diffusion suivant la technique imaginée par M. Gantois [([2]), ([3]), ([4])].

La lente décroissance de $I_{(10\bar{1}1)}$ le long de A'B' s'explique par la diminution du degré d'ordre à grande distance de la phase ordonnée I (S. B DO_{19}). Elle est accompagnée, le long de AB, d'un accroissement tout juste perceptible du fond continu d'agitation thermique et d'effet Compton. Ce sont les variations du facteur de Debye avec la température qui sont responsables de cette légère croissance.

A partir du point B', $I_{(10\bar{1}1)}$ décroît très rapidement jusqu'à s'annuler au point C cependant que le fond continu croît très nettement de B à C. Ces deux variations concomitantes ne peuvent s'expliquer que par l'apparition progressive de la phase α désordonnée au détriment de la phase I ordonnée. L'apparition de la phase α se produit vers 143°C et la disparition complète de la phase I à 160°C. Pour un chauffage et un refroidissement effectués à la faible vitesse de 1°C/7 mn, les températures critiques sont pratiquement identiques. La transformation est parfaitement réversible. Dans l'intervalle de températures considéré I et α sont en équilibre. Edwards ([6]) qui ne précise pas à quelle vitesse il opérait, a noté, au contraire, une hystérésis de l'ordre de 7°C.

Nous avons étudié de manière semi-quantitative l'évolution du fond continu dans le domaine angulaire 9-20° (λ K_αCo) aux températures comprises entre 160 et 430°C. La modulation de ce fond révèle l'existence, en phase α, d'un ordre à courte distance qui s'atténue progressivement au fur et à mesure que la température s'élève, mais est encore décelable à 430°C.

Les transformations de l'alliage $CdMg_3$ comprennent, comme celles des alliages $AuCu_3$, AuCu, AuNi $(1-x)$Cu [(3), (5)] trois stades successifs. En température croissante, la phase ordonnée I évolue de façon continue

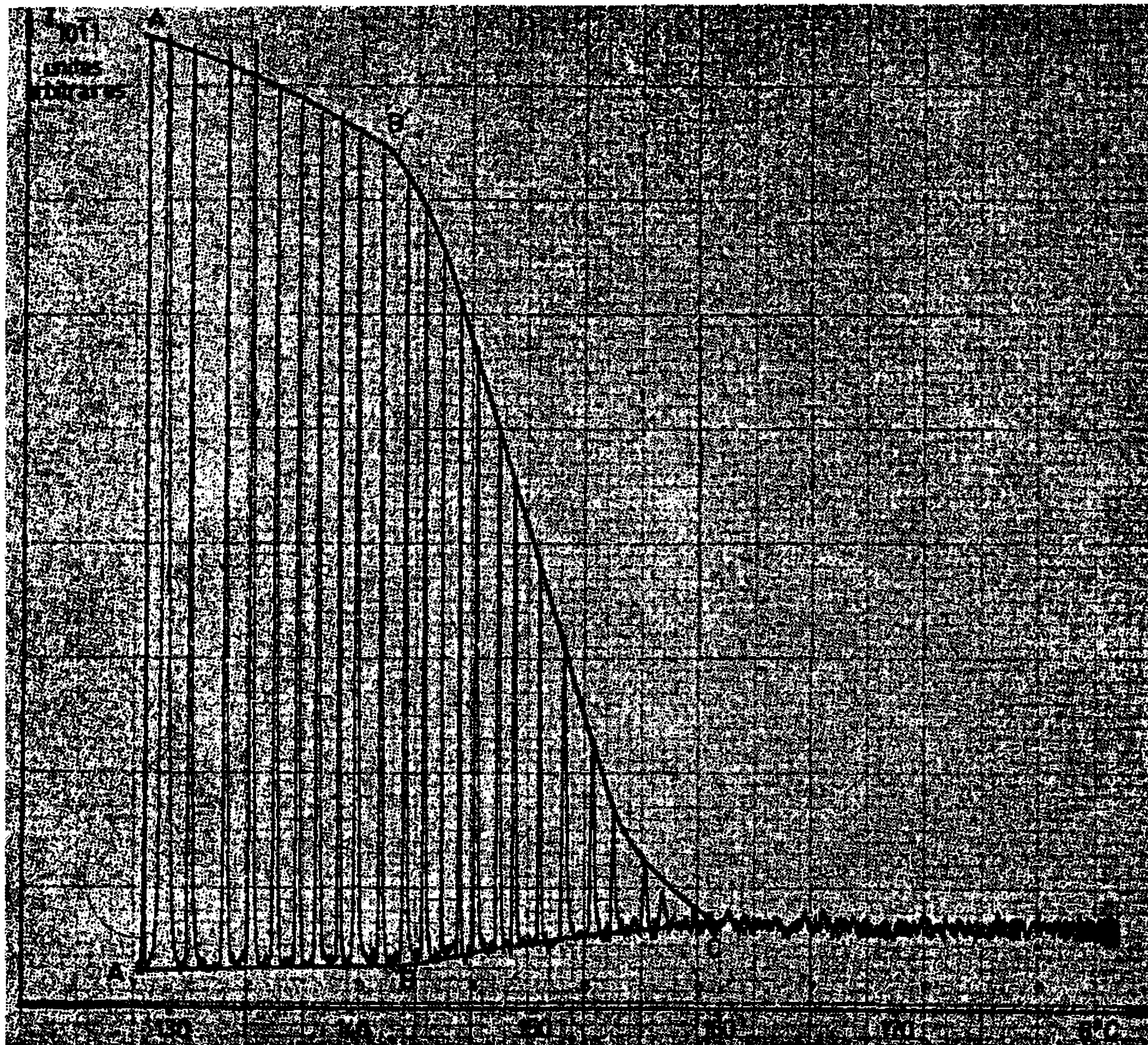


Fig. 1. — Variations de l'intensité de la raie de surstructure $(10\bar{1}1)$ et de celle du fond continu en fonction de la température. Vitesse de chauffage : 1°C/7 mn.

par diminution du degré d'ordre à grande distance, puis, à partir d'un degré d'ordre limite, donne une réaction biphasée faisant apparaître la phase désordonnée α. Lorsque I est entièrement disparue, on observe que α évolue par variation du degré d'ordre à courte distance. Il serait intéressant de comparer les cinétiques de ces différentes transformations comme l'un d'entre nous (M. Gantois) l'a fait dans le cas des alliages or-cuivre et or-cuivre-nickel (3).

Nous avons complété ces résultats par des observations qualitatives sur l'évolution du profil des raies fondamentales $(000l)$: comme le paramètre c a une valeur légèrement plus faible pour la phase I que pour la phase α la transformation I → α se traduit par un élargissement des raies $(000l)$ lorsque l'alliage est biphasé. Les variations du rapport h/l

de la hauteur h des pics (0002) et (0004), à la largeur l à mi-hauteur en fonction de la température confirment l'existence d'un domaine biphasé s'étendant de 143 à 160°C.

L'analyse thermique différentielle effectuée avec des vitesses de chauffage et de refroidissement de 4°C/mn met parfaitement en évidence la transformation biphasée de l'alliage (*fig.* 2). Cependant, les vitesses relati-

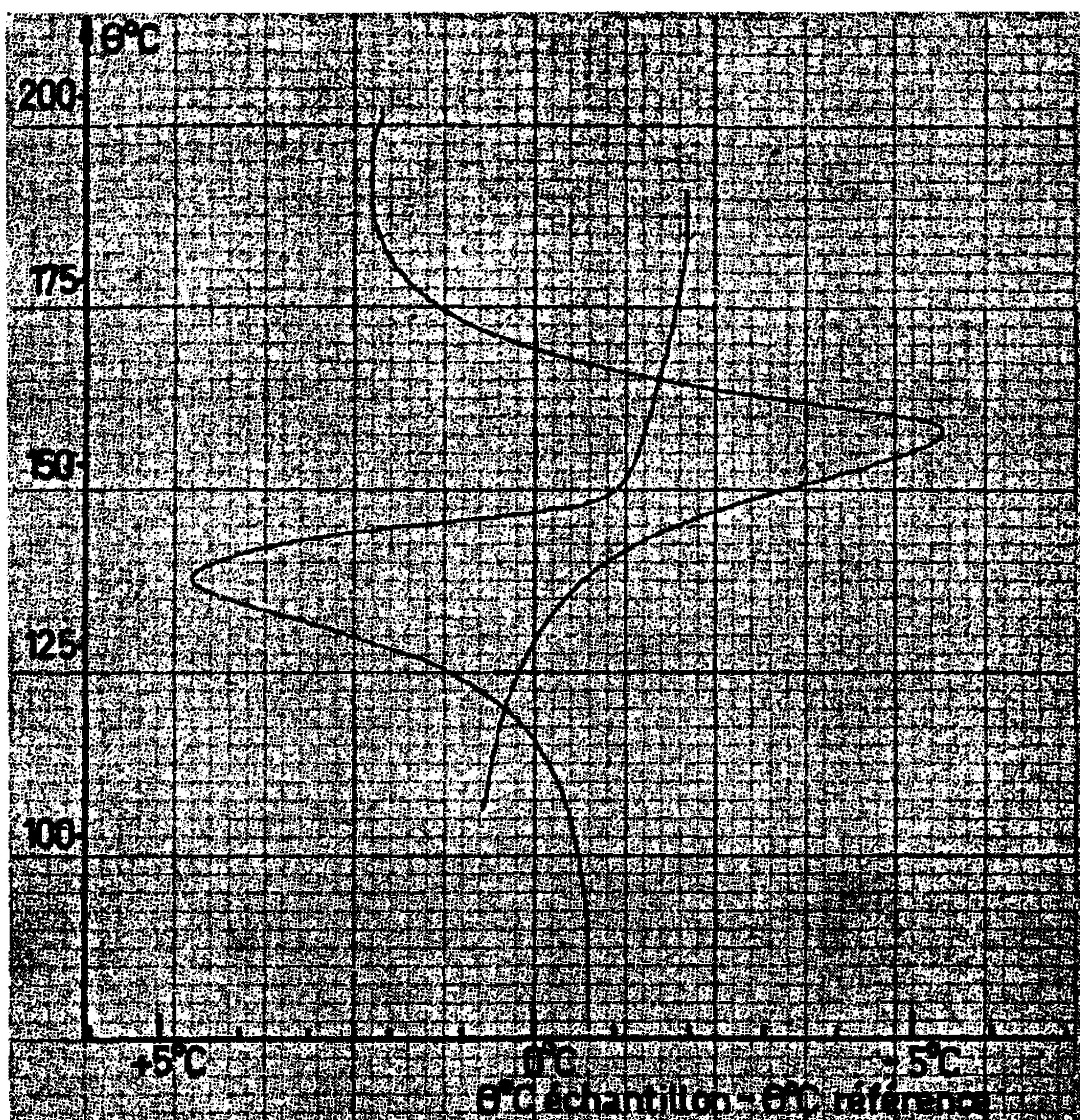


Fig. 2. — Courbe d'analyse thermique différentielle de l'alliage stœchiométrique $CdMg_3$.
Vitesses de chauffage et de refroidissement : 4°C/mn.

vement élevées imposées par les conditions de sensibilité optimale de cette méthode entraîne une hystérésis d'origine purement thermique. Moore et Raynor (7), qui n'ont fait aucune étude systématique de la sensibilité de la méthode considèrent, au contraire, que la transformation est athermique.

(*) Séance du 30 janvier 1967.

(1) A. Pianelli, *Mémoires scientifiques de la Revue de Métallurgie* (sous presse).
(2) M. Gantois, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1543.
(3) M. Gantois, *Thèses*, Nancy, 1966.
(4) M. Gantois, *Mém. Se. Rev. Métallurgie* (à paraître).
(5) M. Gantois, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2104.
(6) D. A. Edwards, *J. Appl. Phys.*, 37, n° 2, 1966, p. 561-564.
(7) Moore et Raynor, *Acta Metallurgica*, 1957, p. 601.

(*Laboratoire de Métallurgie et Chimie du Solide,*
associé au C.N.R.S. sous le n° 26,
Groupe de Métallurgie physique E.N.S.M.I.M.,
parc de Saurupt, Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

MÉTALLURGIE. — *Sur l'étude de deux critères de pureté du zirconium.* Note (*) de MM. **Louis Renucci** et **Jean-Paul Langeron**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans ce travail on a étudié l'influence spécifique des impuretés sur la résistivité électrique, mesurée à la température de l'hydrogène liquide, après recuit à 650°C et sur la température de recristallisation du zirconium. Nous avons déterminé les coefficients d'influence de l'oxygène et de l'azote, impuretés prépondérantes, sur la résistivité ainsi que l'action des éléments métalliques sur la température de recristallisation.

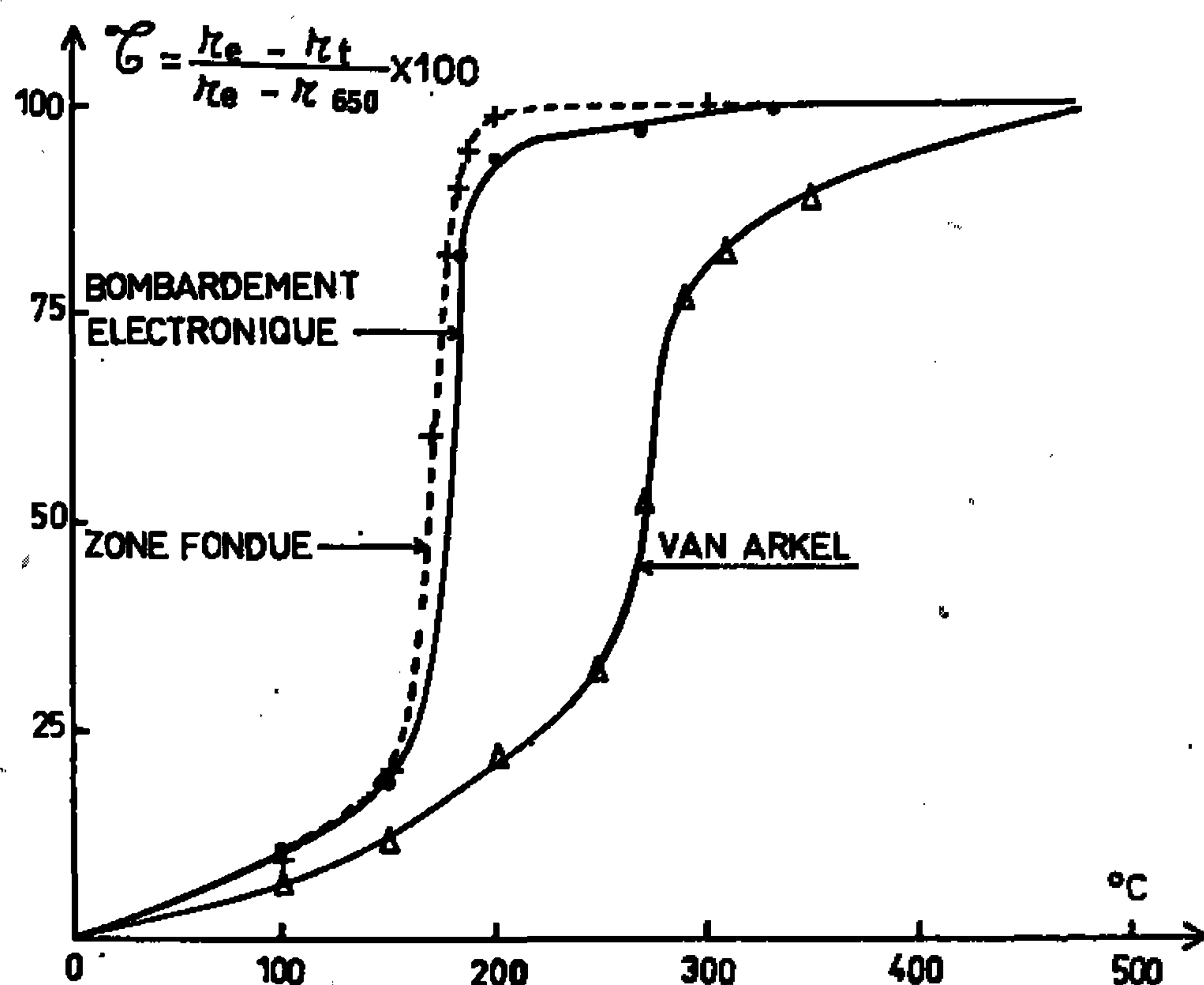
Toutes les propriétés physiques d'un métal sont influencées par la présence de faibles traces d'éléments étrangers, principalement les propriétés mécaniques, notamment la dureté, la résistivité électrique et les phénomènes comme la recristallisation. Des travaux précédents, effectués sur du zirconium montraient qu'il existe un désaccord entre les deux critères de pureté les plus sûrs : la résistivité électrique d'un métal soigneusement recuit et la température de recristallisation déterminée après écrouissage par laminage. Certains zirconiums présentent après fusion sous vide, à la fois, une résistivité plus élevée et une température de recristallisation plus basse que le métal de départ (1). Nous avons cherché à distinguer les effets des différents types d'impuretés sur chacune de ces propriétés. La résistivité résiduelle est fonction, pour un métal donné, après recristallisation, de toutes les impuretés présentes en solution solide. Dans la mesure où cette grandeur dépend linéairement de leurs concentrations, on peut définir, pour chaque impureté, un coefficient d'influence A_i tel que $x = A_i(i)$, où (i) représente la concentration atomique de l'élément. Si l'on exprime les résultats d'analyse des différents échantillons de zirconium en concentrations atomiques il apparaît, comme le montre le tableau ci-dessous, que les éléments prépondérants sont toujours l'oxygène et l'azote.

TABLEAU I.

		Éléments.						
		O.	N.	Hf.	Fe.	Al.	Cr.	Cu.
Kroll (*).	Concentration pondérale...	470	21	170	115	39	19	12
	Concentration atomique...	2674	136	87	189	131	33	17
Van Arkel (*).	Concentration pondérale...	20	15	75	11	5	1,25	0,7
	Concentration atomique...	114	98	38	18	17	2,2	1
Zone Fondu (*).	Concentration pondérale...	4,5	6	65	1	0,24	0,06	0,1
	Concentration atomique...	26	39	33	1,6	0,8	0,1	0,14

(*) Les concentrations sont exprimées en 10^{-6}.

Nous avons cherché à déterminer les coefficients d'influence de l'oxygène et de l'azote. Les mesures sont faites sur tôles laminées recuites de manière à éviter des variations importantes d'orientation cristalline, ce qui perturberait les résultats [1]. Des éprouvettes sont choisies de telle sorte que seules les teneurs en oxygène et en azote varient. L'azote est dosé par une méthode colorimétrique et l'oxygène par bromocarburation [2]. On dispose ainsi de six éprouvettes dont est mesuré le rapport r_{H_2}, rapport des résistances d'une même éprouvette à la température de l'hydrogène liquide (20,4° K) et à 293°K, comme les valeurs des concentrations en



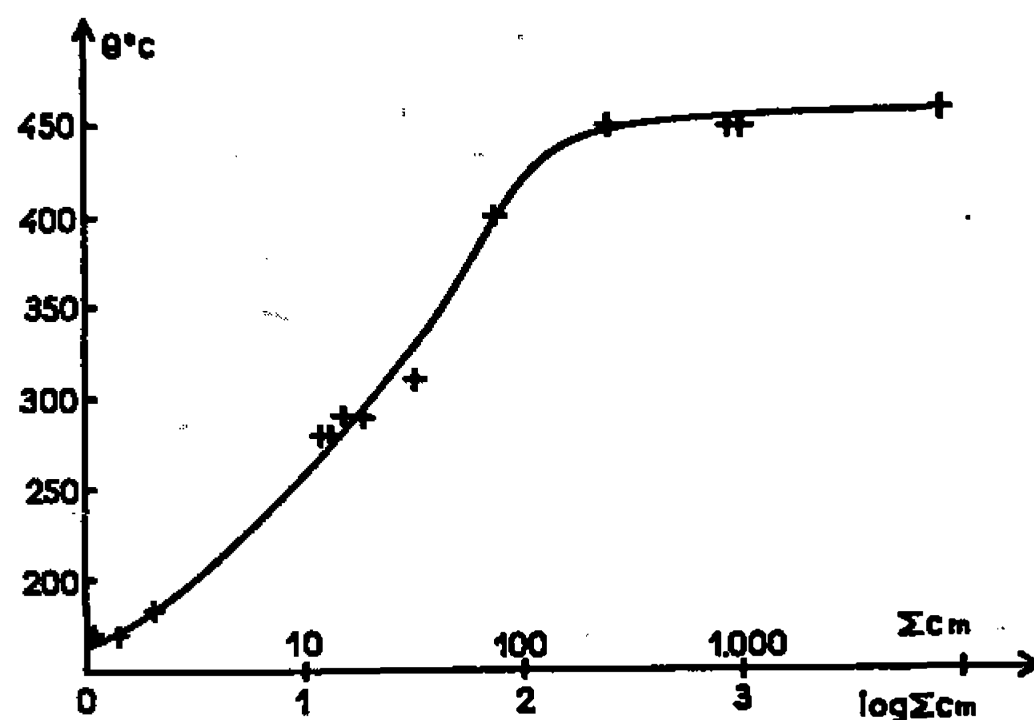


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Variation de τ en fonction de la température de recuit.

Fig. 2. — Variation de la température de recristallisation en fonction de la concentration en éléments métalliques.

ces éléments sont indépendantes l'une de l'autre, on établit une double relation entre la résistivité et ces deux paramètres. La méthode des moindres carrés, appliquée d'abord à l'azote, ensuite à l'oxygène après correction de l'effet de l'azote, permet d'établir la relation suivante :

$$10^4 r_{H_2} = 1{,}54\,(N) + 0{,}75\,(O) + 335;$$

formule où (N), (O), sont les concentrations pondérales exprimées en 10^{-6}. Le dernier terme rend compte de l'influence des autres éléments, probablement du carbone, et de l'agitation thermique. Connaissant la résistivité moyenne de ces échantillons à la température ambiante, soit $43{,}8 \cdot 10^{-6}\,\Omega$.cm, on calcule la valeur des coefficients A pour l'azote et l'oxygène :

$$A_N = 10{,}4 \cdot 10^{-6}\,\Omega\text{.cm/atome }\%,$$
$$A_O = 5{,}8 \cdot 10^{-6}\,\Omega\text{.cm/atome }\%.$$

De manière à confirmer le coefficient trouvé pour l'azote, sur une série d'échantillons de zirconium Van Arkel, ont été effectuées des mesures de résistivité et des dosages d'azote. Les points s'alignent autour d'une droite de régression dont l'équation est $10^4 r_{H_2} = 1{,}67(N) + 34{,}5$: la résistivité moyenne de ces échantillons, à la température ambiante, étant de $41{,}5.10^{-6}$ la valeur du coefficient de l'azote est

$$A_N = 10{,}9.10^{-6}\ \Omega.\text{cm/atome}\ \%.$$

On peut donc considérer le coefficient de l'azote comme bien établi, pour l'oxygène une détermination précise ne peut se faire que sur alliages synthétiques. Les coefficients publiés dans cette Note sont, en fait, mesurés à la température de l'hydrogène liquide. Treco [3] a mesuré, à 273°K, la résistivité d'alliages zirconium-oxygène, la valeur du coefficient déduit de ses mesures est $7{,}5.10^{-6}\ \Omega$.cm/atome %. Il est normal que la valeur que nous trouvons soit plus faible si la règle de Matthiessen n'est pas suivie. Des premiers essais montrent que le coefficient d'influence du fer serait de l'ordre de grandeur de celui de l'azote. Si la résistivité est un critère de pureté, surtout sensible à la présence d'oxygène et d'azote, c'est que, ces éléments, en solution dans le zirconium, sont les impuretés principales.

Les variations de la dureté sont semblables à celles de la résistivité, mais une relation linéaire entre la dureté et la concentration en élément dissous ne peut être retenue aux très faibles teneurs.

L'autre critère de pureté étudié est la température de recristallisation qu'on détermine par recuit isochrone, cumulatifs, d'une durée de 15 h. Il est commode de représenter les phénomènes par la variation de la quantité

$$\tau = \frac{r_e - r_t}{r_e - r_{650^\circ}},$$

où r_e, r_t, r_{650° sont respectivement les valeurs de r_{H_2} pour l'échantillon mesuré à l'état écroui, recuit à la température t, et recuit à 650°C. Cette dernière température est prise comme norme : pour des métaux non alliés, la grosseur de grains est peu influencée par la pureté [4]. La figure 1 présente des courbes types; en ordonnée est portée la quantité τ, taux de restauration de la résistivité électrique; en abscisse, la température de recuit. Ces courbes ont toutes un point d'inflexion très marqué, nous avons adopté la température correspondante θ comme valeur de la température de recristallisation. L'observation micrographique et la ponctuation des anneaux de Debye-Scherrer montrent qu'à cette température, le métal est presque entièrement recristallisé. On remarquera que l'intervalle dans lequel s'effectue la variation rapide est d'autant plus étroit que θ est plus petit. Les courbes présentées sont relatives respectivement à un zirconium Van Arkel ($\theta = 270°$C) et au même métal après purification

soit par fusion au four à bombardement électronique ($\theta = 185^{\circ}C$) ([5]), soit par fusion de zone ($\theta = 170^{\circ}C$) ([6]).

La température θ est indépendante des teneurs en oxygène et en azote, au moins pour des valeurs supérieures à 10.10^{-6}, elle dépend par contre, de la concentration en éléments métalliques, comme le montre la figure 2. Sont portés en abscisses, les logarithmes de la somme des concentrations pondérales en éléments métalliques, pour chaque zirconium étudié, et en ordonnée, la température θ. On remarque d'abord un palier horizontal s'étendant de 70.10^{-6} à $10\,000.10^{-6}$, ensuite une variation brutale entre 70.10^{-6} et environ 2.10^{-6}. En dessous de cette dernière valeur, on ne peut pas affirmer que la température de recristallisation soit indépendante de la pureté.

D'autres facteurs peuvent intervenir et devenir particulièrement gênants dans le cas des métaux, en particulier l'orientation initiale du métal qu'on lamine ([7]). Les critères de pureté que nous avons étudiés ne peuvent pas être employés sans précautions. La résistivité électrique et surtout la dureté sont sensibles à l'orientation cristalline dans le cas des métaux non cubiques : il faut opérer, soit sur un métal statistiquement isotrope, soit sur des éprouvettes laminées recuites ayant donc une texture bien définie et reproductible. La grosseur de grains est un paramètre important pour la dureté; plus le grain est gros, plus il faut augmenter le nombre de pointés pour obtenir une dispersion acceptable (5 %) autour de la valeur moyenne et cela même, sur un métal ayant une texture marquée.

(*) Séance du 6 février 1967.

(1) L. Renucci et J. P. Langeron, *Mém. scient. Rev. Métal.*, 58, 1961, p. 699.
(2) R. Durand et F. Nouyrigat, *Rev. Mét.*, 57, 1960, p. 347.
(3) R. M. Treco, *Symp. Amer. Soc. Metals zirconium and zirconium alloys*, Cleveland, 1953, p. 254.
(4) M. Billon et J. P. Langeron, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2351.
(5) L. Renucci, Ph. Albert et P. Lehr, *Mém. scient. Rev. Métal.*, 60, 1963, p. 829.
(6) J. P. Langeron, *Rev. Hautes Temp. Réfrac.*, 2, 1965, p. 137.
(7) R. Fromageau, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4667.

*(Centre d'Étude de Chimie métallurgique,
15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)*

MÉTALLURGIE PHYSIQUE. — *Phénomènes de relaxation plastique et amorçage de ruptures par clivage associés aux macles mécaniques dans des monocristaux de fer.* Note (*) de M. FUKUNAGA TERASAKI, présentée par M. Georges Chaudron.

La relaxation des contraintes par glissement, en tête de macle ou aux intersections de macles, a été étudiée par microscopie optique dans le cas de monocristaux de fer pur. L'évolution du mode de rupture en fonction de l'orientation cristallographique de la direction de traction et de la température d'essai et plus particulièrement les conditions d'amorçage des ruptures par clivage sont également décrites.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons présenté les résultats des essais de traction effectués à diverses températures à l'aide de monocristaux de fer dont l'axe correspondait à différentes orientations comprises entre [001] et [011] et dont la surface était parallèle à (100). Nous avons examiné au microscope optique les surfaces extérieures et la surface de rupture des éprouvettes rompues à basse température (clivage) et étudié la relaxation plastique en tête des macles isolées et à l'intersection des macles.

1. GLISSEMENTS CRÉÉS A LA TÊTE DES MACLES DONT LA PROPAGATION EST ARRÊTÉE PAR CERTAINES BARRIÈRES. — Lorsqu'une macle se trouve arrêtée par un obstacle (en général non visible au microscope optique), la concentration des contraintes due à cette macle est relaxée de deux manières différentes. Dans le cas le plus fréquent le maclage est remplacé par un glissement sur le même plan (dislocations émissaires). Dans d'autres cas des lignes de glissement parfaitement rectilignes, correspondant surtout aux plans { 110 } et quelquefois aux plans { 112 } ou { 123 }, prennent naissance à l'extrémité de la macle bloquée (*fig.* 1). Nos observations permettent de penser que les dislocations émises au-devant de la macle sont de caractère vis et peuvent facilement éviter les obstacles en changeant de plan de glissement. Il n'y a donc pas risque de formation d'une microfissure à la tête de la macle bloquée.

2. GLISSEMENTS APPARAISSANT AU CROISEMENT DE DEUX MACLES. — Si l'on classe les intersections de macles suivant l'orientation cristallographique de la ligne d'intersection, on peut voir que dans les conditions de nos essais quatre types de croisements de macles sont possibles, à savoir : ⟨ 111 ⟩, ⟨ 210 ⟩, ⟨ 110 ⟩ et ⟨ 311 ⟩. Dans le cas des croisements du type ⟨ 110 ⟩ et, dans une mesure moindre, ⟨ 311 ⟩ il y a une forte concentration des contraintes : leur relaxation s'effectue par des glissements suivant les plans { 110 }. La macle se continue en général au-delà de l'intersection sous forme d'un glissement « émissaire » suivant le même plan { 112 } (*fig.* 2). Aux croisements du type ⟨ 210 ⟩ les deux macles se traversent en général sans être affectées. Quelquefois on observe que l'une

des macles est arrêtée par l'autre et il apparaît des lignes de glissement selon les plans { 123 } (*fig.* 3). Les croisements du type ⟨ 111 ⟩ ne donnent lieu à aucune concentration de contraintes (pas de lignes de glissement visibles). A la surface des éprouvettes on remarque en éclairage oblique que chaque fois qu'il y a relaxation plastique l'une des lignes de glissement est foncée et l'autre claire; elles correspondent donc à des dénivellations de sens contraire, c'est-à-dire des vecteurs de Burgers différents.

On peut expliquer les différences entre les divers types d'intersections par des considérations géométriques. Ainsi à une intersection du type ⟨ 110 ⟩ ou ⟨ 311 ⟩ de deux macles A et B, Honda [2] a montré que la macle A

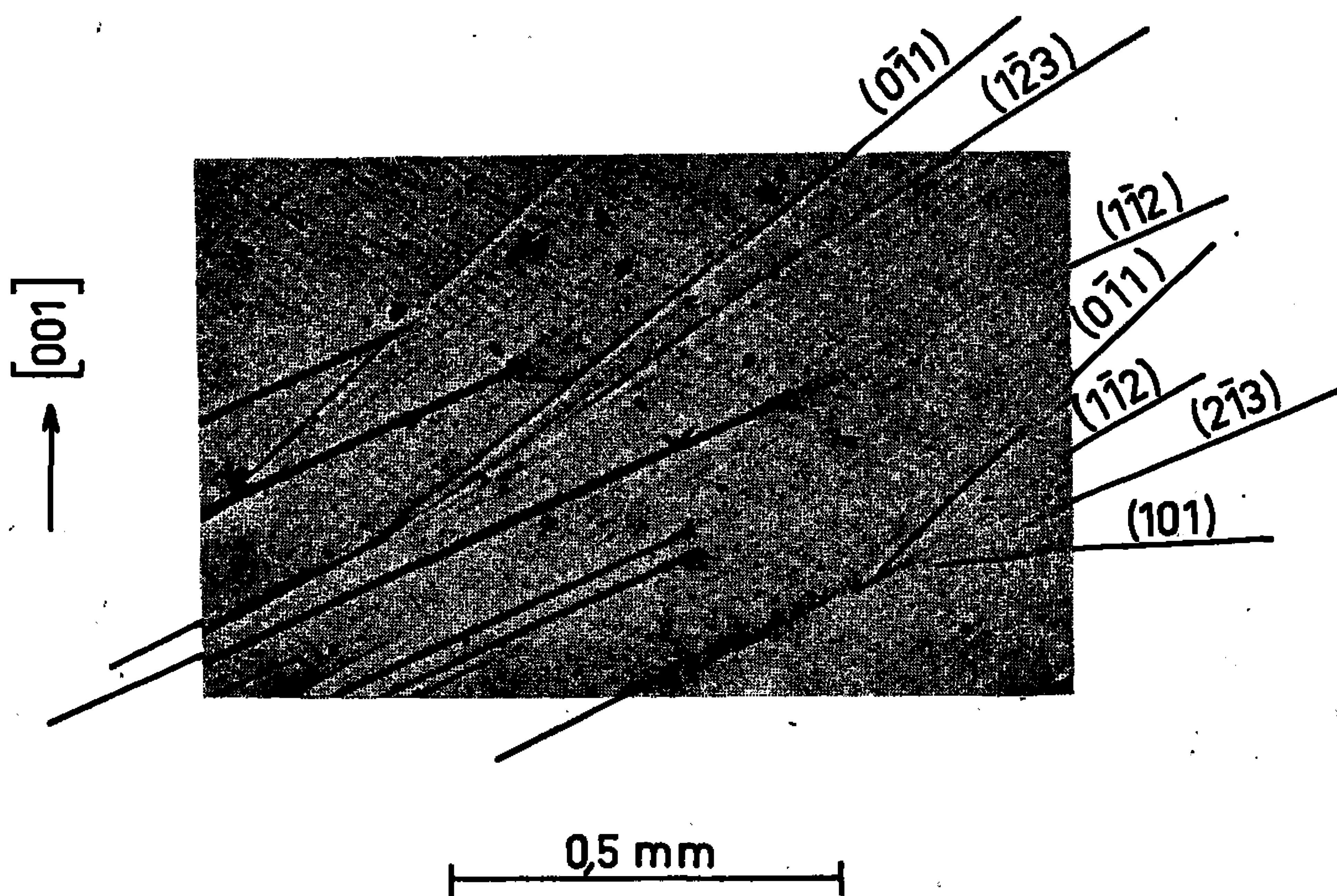


Fig. 1.

ne pouvait pas traverser la macle B, car dans son parcours dans B la macle A devrait changer à la fois de direction et de sens de propagation, ce qui est incompatible avec le système de contraintes imposé. C'est pourquoi la macle incidente s'arrête presque toujours au point d'intersection avec l'autre macle, ce qui donne naissance à une forte concentration de contrainte. Lorsque le croisement est du type ⟨ 210 ⟩ la propagation de la macle A dans la macle B est par contre possible; il n'y a plus

EXPLICATION DES PLANCHES.

Fig. 2. — Surface d'une éprouvette tractionnée parallèlement à la direction [011] à 77°K. Attaque au réactif de Takeuchi [3]. Le point A correspond à un croisement de macles du type ⟨ 110 ⟩, le point B au croisement entre une macle et une ligne de glissement qui fait suite à la macle P.

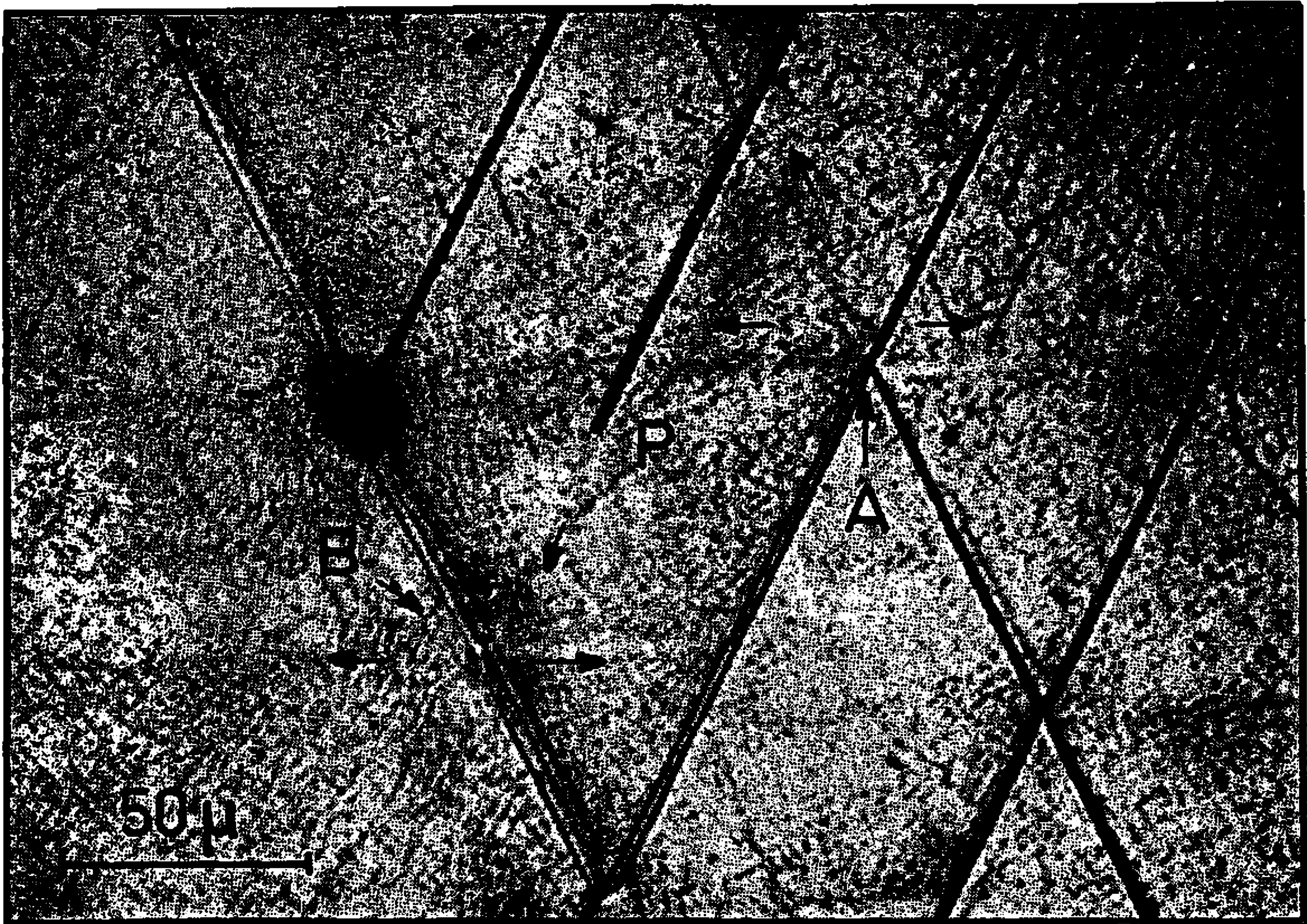


Fig. 2.

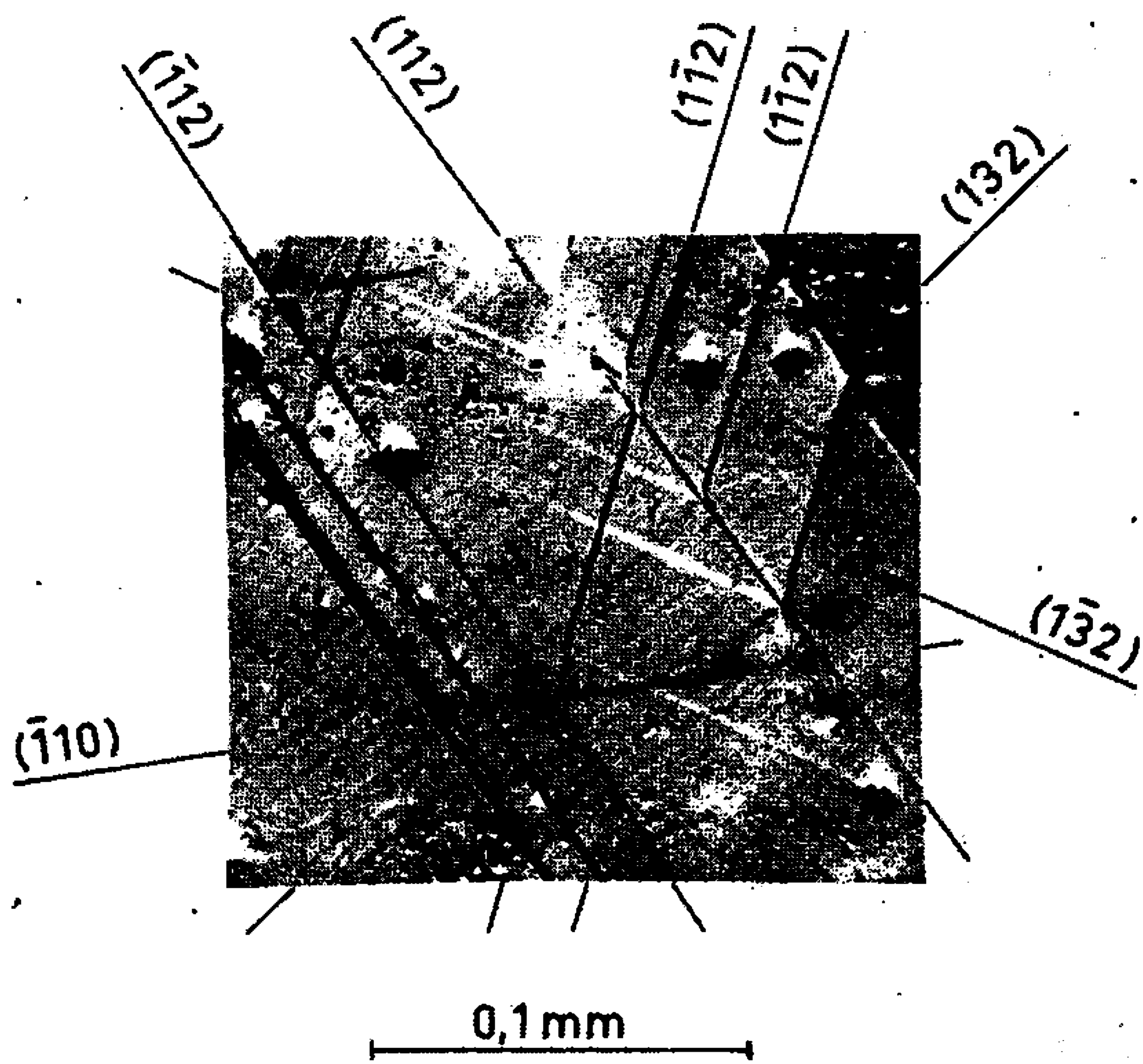
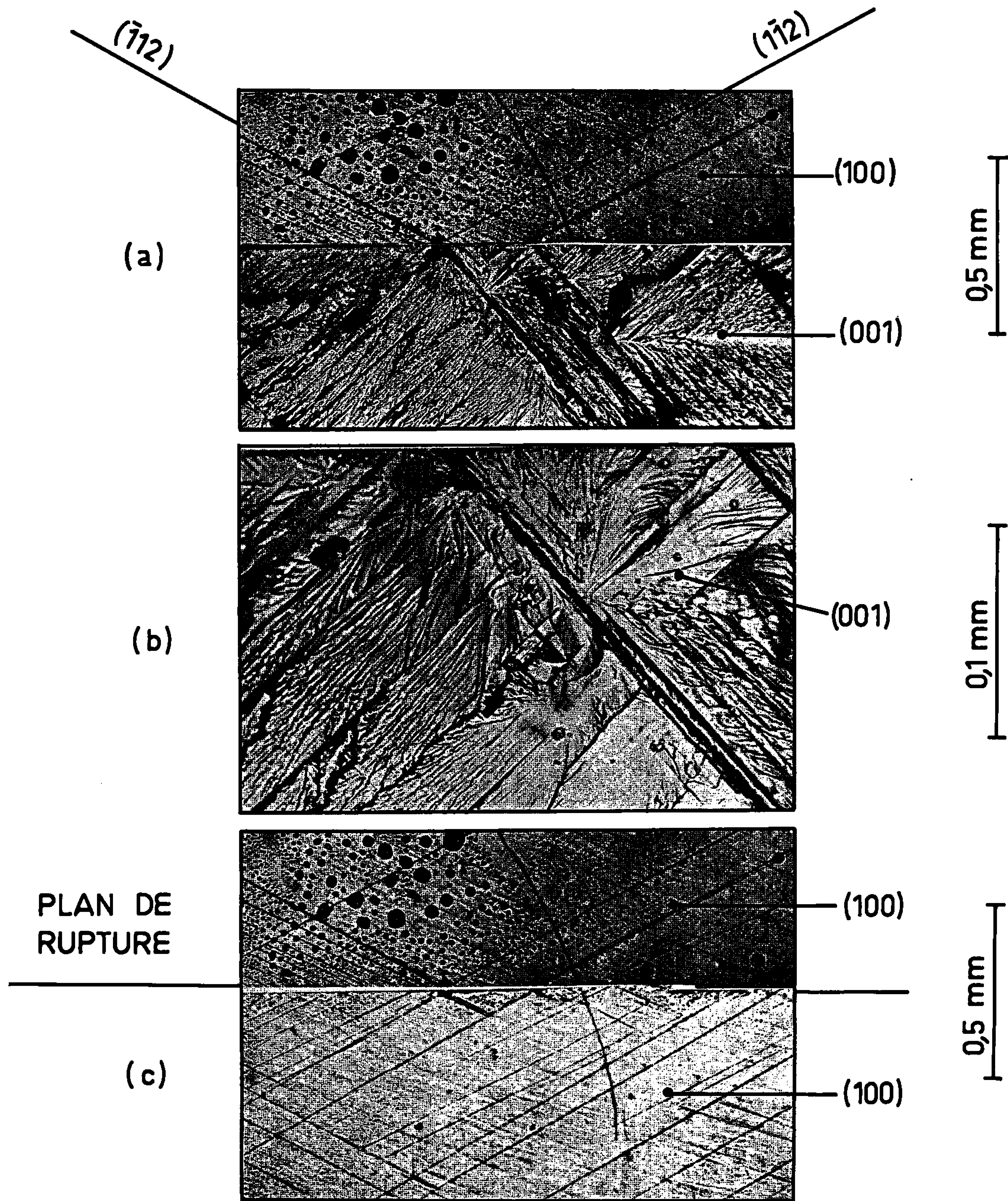


Fig. 3.



($\bar{1}12$)
($1\bar{1}2$)
(100)
(a)
(001)
0,5 mm
(b)
(001)
0,1 mm
PLAN DE
RUPTURE
(100)
(c)
(100)
0,5 mm

Fig. 5.

Fig. 5. — Rupture par clivage amorcée au voisinage d'une intersection du type ⟨ 110 ⟩ de deux macles. Vues de la surface de rupture (*a* et *b*) et de la surface de l'éprouvette, les deux moitiés étant remises bout à bout (*c*).

inversion du sens de propagation. Dans le cas du croisement ⟨ 111 ⟩ le cisaillement de chacune des macles est parallèle à la direction d'intersection et il a le même sens : les deux macles peuvent donc se traverser.

Notons enfin qu'on observe les mêmes phénomènes de relaxation à un croisement entre une macle et une bande de glissement « émissaire » qu'à une intersection de deux macles proprement dites, en particulier lorsque le croisement est du type ⟨ 110 ⟩ (*fig.* 2, point B).

3. Mode de rupture des éprouvettes. — Selon la température et l'orientation cristallographique on peut avoir trois modes de rupture

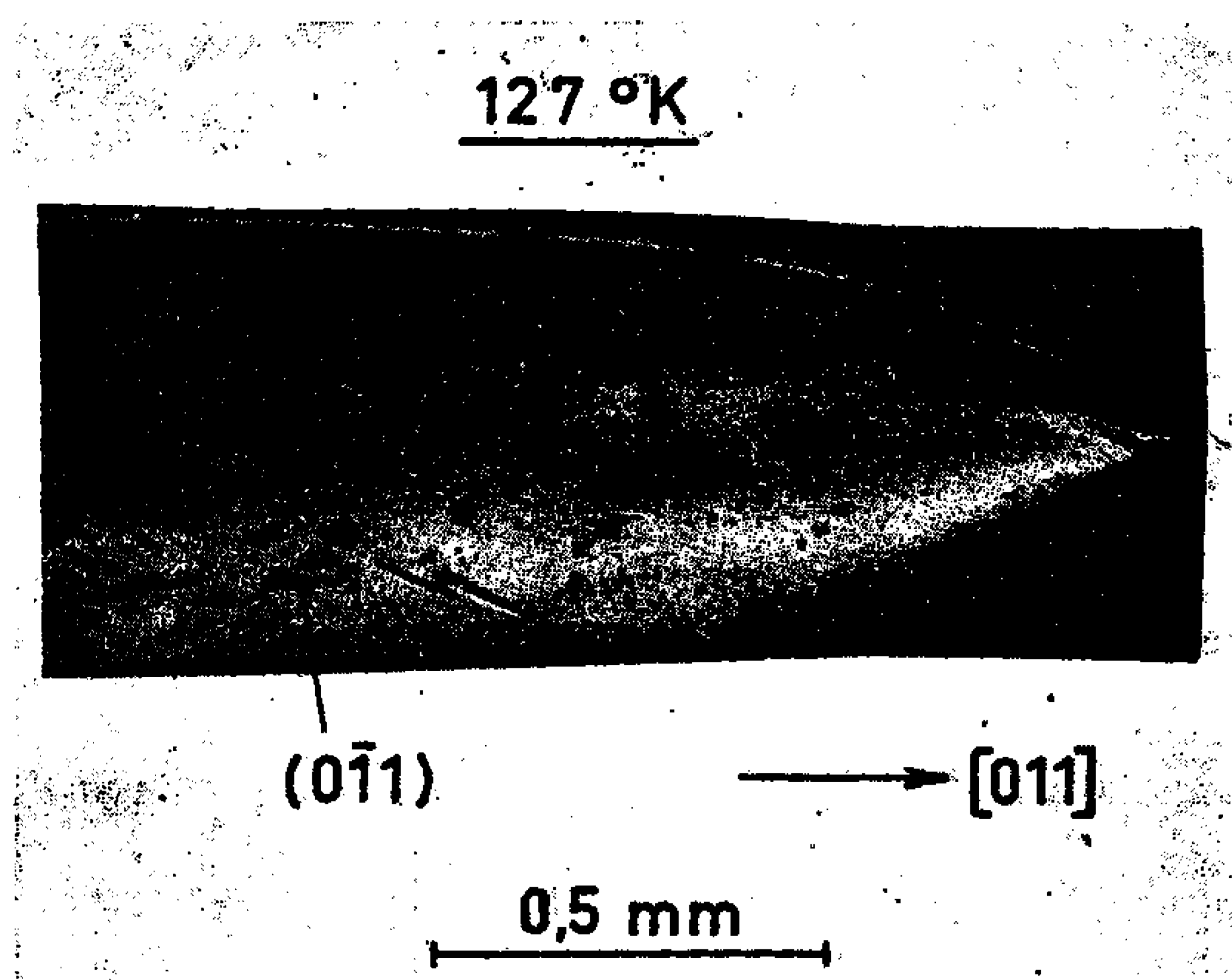


Fig. 4.

différents : rupture ductile, rupture par clivage ou rupture complexe faisant intervenir à la fois la striction et le clivage. Lorsque la direction de traction est parallèle à [001] une rupture par clivage est obtenue dès la température de 127°K. Lorsque la température diminue ce mode de rupture est également observé dans le cas des éprouvettes dont l'axe s'éloigne de plus en plus de [001]. Ainsi à 77°K seule l'éprouvette tractionnée parallèlement à [011] reste entièrement ductile. A 20°K la rupture par clivage est obtenue pour toutes les orientations.

a. Rupture ductile. — Aux températures pas trop basses les éprouvettes se déforment jusqu'à 100 % de striction (*fig.* 4) : la séparation se fait par cisaillement le long de la ligne de striction.

b. Rupture par clivage se produisant après la striction. — Ce mode de rupture, qui a été déjà été signalé dans le cas d'une éprouvette tractionnée parallèlement à [$\bar{1}$11], a également été obtenu à 77°K avec une éprouvette orientée selon [023]; la rupture survient seulement après une striction

importante; cependant il s'agit d'une décohésion par clivage amorcée dans la zone même de striction, à l'intersection d'une macle avec la ligne de striction.

c. Rupture par clivage. — Dans les éprouvettes où la décohésion a lieu par clivage, l'amorçage de la rupture se situe toujours au voisinage de l'intersection de deux macles. La figure 5 représente un exemple de rupture par clivage dans une éprouvette tractionnée dans la direction [017] à 77°K. Pour cette éprouvette il est possible de retrouver l'origine de la fissure à partir des rivières de la surface de rupture : la rupture est partie de l'intersection de la macle $1/2\,[\bar{1}11]\,(1\bar{1}2)$ avec la macle $1/2\,[1\bar{1}1]\,(\bar{1}12)$. On constate que presque toujours l'origine de la rupture par clivage se trouve à un croisement de macles du type $\langle 110 \rangle$, comme dans le cas de la figure 5.

Lorsque la direction de traction est parallèle à [001], des macles appartenant à quatre systèmes différents peuvent se former; elles donnent lieu à des croisements du type $\langle 110 \rangle$ et $\langle 210 \rangle$. Dans le cas des tractions dans les directions [017], [013], [012] et [023], il y a deux types de macles principaux qui donnent lieu à une intersection parallèle à $\langle 210 \rangle$. Cependant l'observation au microscope optique montre que des macles appartenant à des systèmes secondaires se sont également formées, si bien qu'on peut également obtenir des croisements du type $\langle 110 \rangle$. Le fait que la rupture par clivage ne se produit dans ce cas que lorsque les macles secondaires se sont formées confirme le rôle déterminant des croisements du type $\langle 110 \rangle$ dans l'amorçage de la rupture.

A la température de 20°K toutes les éprouvettes se rompent par clivage sans déformation appréciable par glissement et la contrainte de rupture est égale à celle de maclage. La rupture est amorcée aux intersections de macles du type $\langle 110 \rangle$, sauf dans l'éprouvette tractionnée dans la direction [011] où la rupture est partie d'une intersection du type $\langle 210 \rangle$. A toutes les températures le plan de clivage est un plan $\{100\}$.

En conclusion, l'observation des glissements créés en tête de macle et surtout aux croisements des macles a montré que la concentration des contraintes est considérable en ces points. Leur relaxation peut s'effectuer par des glissements ou par la formation d'une fissure. On constate en effet que l'origine de la rupture par clivage est toujours une intersection de macles du type $\langle 110 \rangle$ où la concentration des contraintes est la plus forte. Cependant à 20°K lorsque la direction de traction est parallèle à [011] c'est un croisement du type $\langle 210 \rangle$ qui engendre la rupture : normalement ces croisements sont moins dangereux que ceux du type $\langle 110 \rangle$.

(*) Séance du 30 janvier 1967.

(1) F. Terasaki, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 53.
(2) R. Honda, *J. Phys. Soc.* (Japan), 16, 1961, p. 1309.
(3) T. Takeuchi, *J. Phys. Soc.* (Japan), 20, 1965, p. 942.

(Institut de Recherches de la Sidérurgie Française, 185, rue Président Roosevelt, Saint-Germain-en-Laye, Yvelines.)

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Rôle de la vitesse d'évacuation de la chaleur dans les cinétiques de cristallisation d'un polyoxyéthylène.* Note (*) de MM. **Pierre Spegt** et **Antoine Skoulios**, présentée par M. Georges Champetier.

Selon les théories actuelles ([1]), la vitesse de cristallisation d'un polymère fondu reflète principalement la probabilité thermodynamique de formation, à la surface des cristallites, d'une couche nouvelle de chaînes macromoléculaires régulièrement assemblées. C'est ainsi que, dans le cas d'un polymère cristallisant en sphérolithes, on admet que la vitesse radiale de croissance de ces derniers, est proportionnelle à $\exp(-\Delta\varphi/k\mathrm{T})$ et que l'énergie d'activation $\Delta\varphi$, exprimée en fonction du degré de surfusion $\Delta\mathrm{T} = \mathrm{T}_f - \mathrm{T}$, est, suivant le type de nucléation envisagé, de la forme $(\Delta\mathrm{T})^{-1}$ ou $(\Delta\mathrm{T})^{-2}$. Dans une telle interprétation des faits expérimentaux, on admet implicitement que la chaleur dégagée lors de la cristallisation s'évacue instantanément dans le milieu environnant. Or, comme nous l'avons vu dans un récent Mémoire ([2]), le transfert de la chaleur lors de la fusion de polyoxyéthylènes de faible masse moléculaire est loin d'être rapide et régit au contraire, par sa vitesse, les phénomènes observés.

Il nous a donc paru indispensable de reconsidérer, dans le cas du polyoxyéthylène, le problème de la cristallisation en essayant notamment d'interpréter les faits expérimentaux selon un schéma analogue à celui que nous avons utilisé dans le cas de la fusion ([2]). Ce schéma, dans lequel la vitesse de dissipation de la chaleur joue le rôle prépondérant, prévoit d'une part la constance, à température donnée, de la vitesse radiale de croissance des sphérolithes, d'autre part une évolution linéaire de cette dernière avec le degré de surfusion. Dans la présente Note, nous décrivons quelques résultats préliminaires d'une étude du polyoxyéthylène H. 2000 ([2]), qui sont en faveur d'un tel schéma.

La technique expérimentale que nous avons utilisée est la suivante. Placé dans un dilatomètre scellé, à mercure, le polymère est d'abord fondu à 80°C pendant 15 mn, puis refroidi à 55°C $> \mathrm{T}_f$ pendant 15 autres minutes; il est enfin trempé à la température de cristallisation $\mathrm{T} < \mathrm{T}_f$. La variation au cours du temps du niveau h du mercure dans le capillaire du dilatomètre (*fig.* 1) permet de suivre le processus de cristallisation. La pente des droites obtenues dans l'analyse de l'évolution de $(h_{\mathrm{liq}} - h)^{1/3}$ en fonction du temps t (*fig.* 2), h_{liq} étant le niveau du mercure pour le polymère entièrement liquide, est directement proportionnelle à la vitesse radiale de

croissance des sphérolithes ([3]). Constante au début, comme requis par les théories actuelles ([1]) et également par notre schéma de cristallisation, cette vitesse accuse cependant une nette diminution après un taux de cristallisation de l'ordre de 10 à 15 %; cette diminution ne revêt pas, toutefois, une importance particulière car elle reflète simplement l'encombrement des sphérolithes qui, à partir d'une certaine dimension, se gênent mutuellement dans leur croissance.

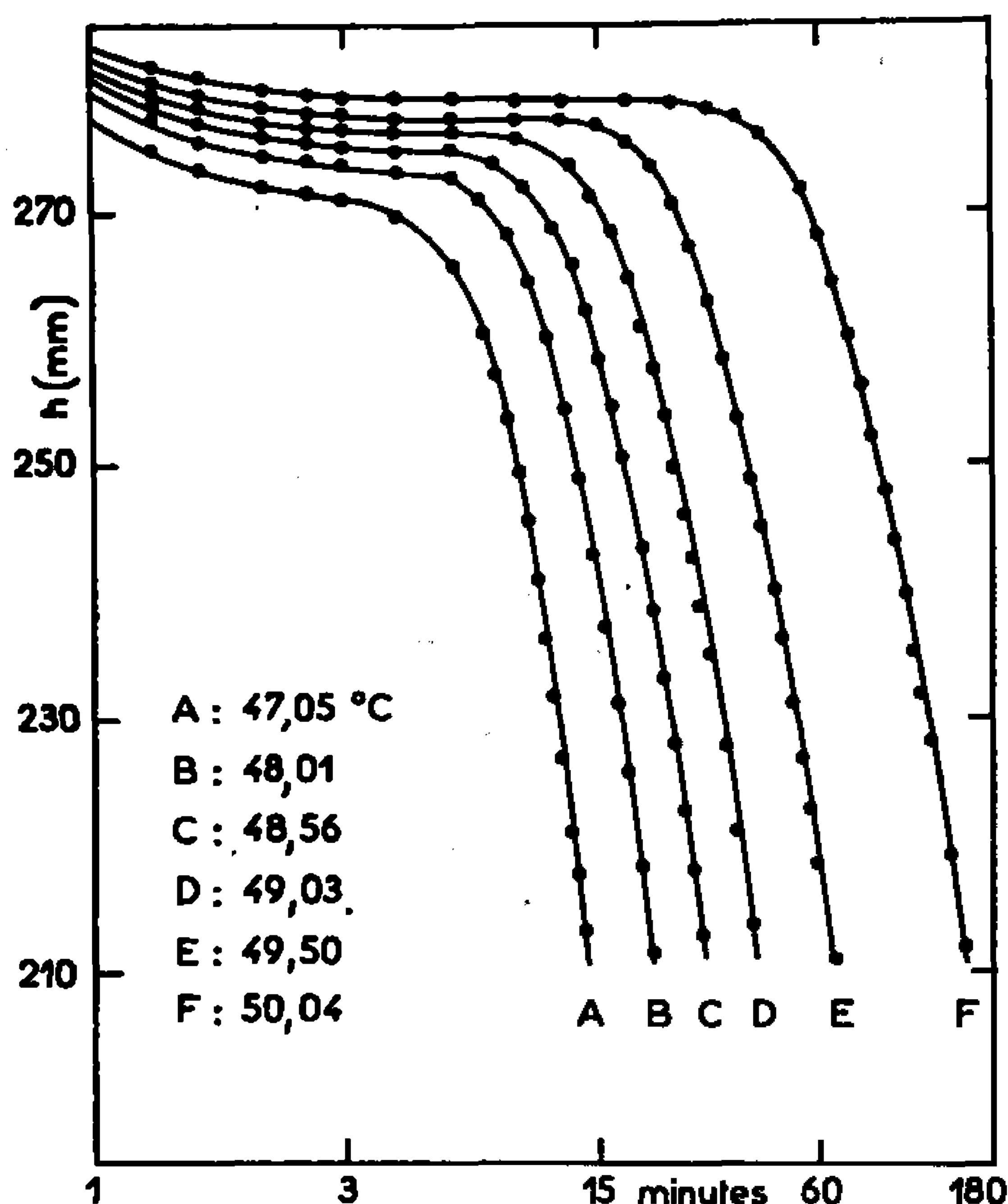


Fig. 1.

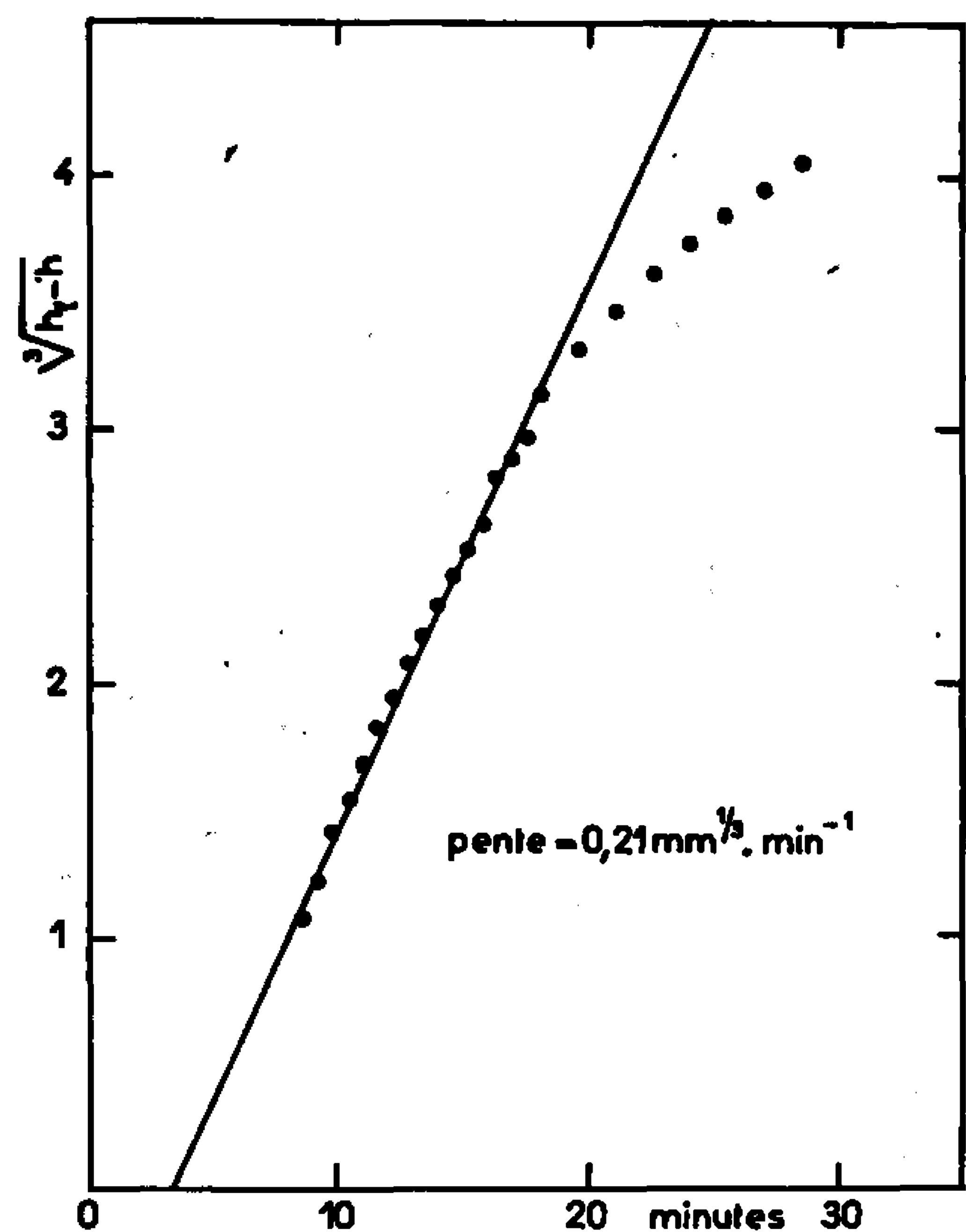


Fig. 2.

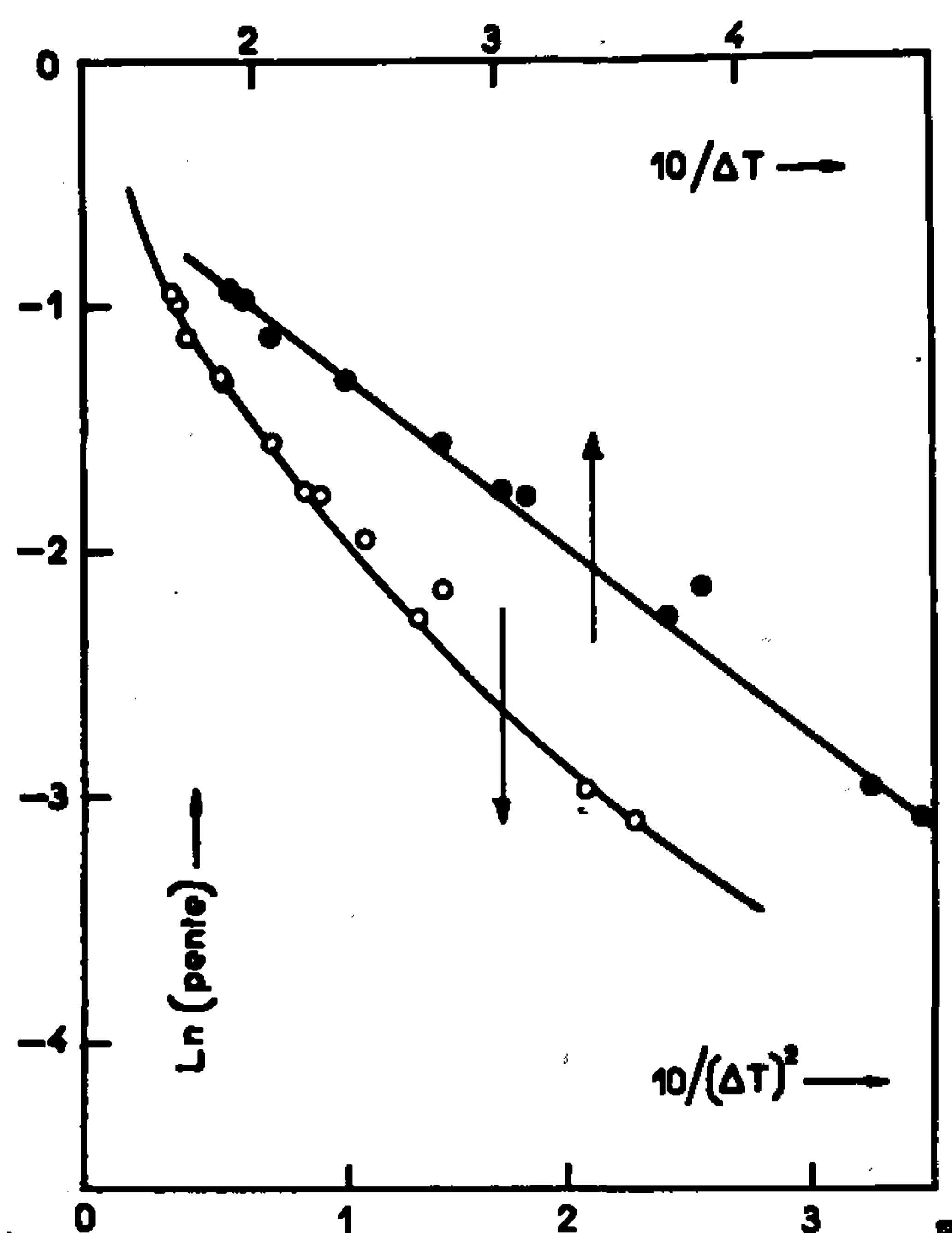
Fig. 1. — Cinétique de cristallisation isotherme du polyoxyéthylène H. 2000. (Il n'est représenté que la phase initiale de cristallisation, le niveau final du mercure étant de 90 mm environ.)

Fig. 2. — Variation de $(h_{liq}-h)^{1/3}$ en fonction du temps à 48,56°C (h_{liq} = 274,8 mm).

Dans une première partie, nous avons essayé d'interpréter l'évolution observée de la vitesse radiale de croissance avec la température, en appliquant les théories thermodynamiques actuelles ([1]). Nous avons porté, dans cette intention, le logarithme de cette vitesse en fonction de $(\Delta T)^{-1}$ et $(\Delta T)^{-2}$ (*fig.* 3). De ces deux représentations, seule la première conduit à une droite mais la pente de celle-ci n'est pas satisfaisante car elle correspond à une énergie d'activation ([1]) $\Delta\varphi = (4 b_0 \sigma \sigma_e T_f)/(h_f \Delta T)$ trop faible. En effet, sachant que la distance b_0 de deux chaînes voisines est de 4,65 Å ([4]), que l'énergie de surface σ_e des lamelles cristallines, relative au plan contenant les extrémités des chaînes macromoléculaires, est de 74 erg.cm^{-2} ([2]),

que la température de fusion T_f est de 325,3°K ([2]) et que l'enthalpie h_f de fusion par unité de volume est de $2{,}08.10^9$ erg.cm^{-3} ([5]), on calcule pour l'énergie de surface σ des lamelles, relative au plan contenant les chaînes macromoléculaires, la valeur trop faible de 0,16 erg.cm^{-2}.

Dans une deuxième partie, nous avons interprété les données expérimentales suivant notre schéma de cristallisation. Les résultats obtenus sont satisfaisants. En effet, nous mettons en évidence aussi bien la constance



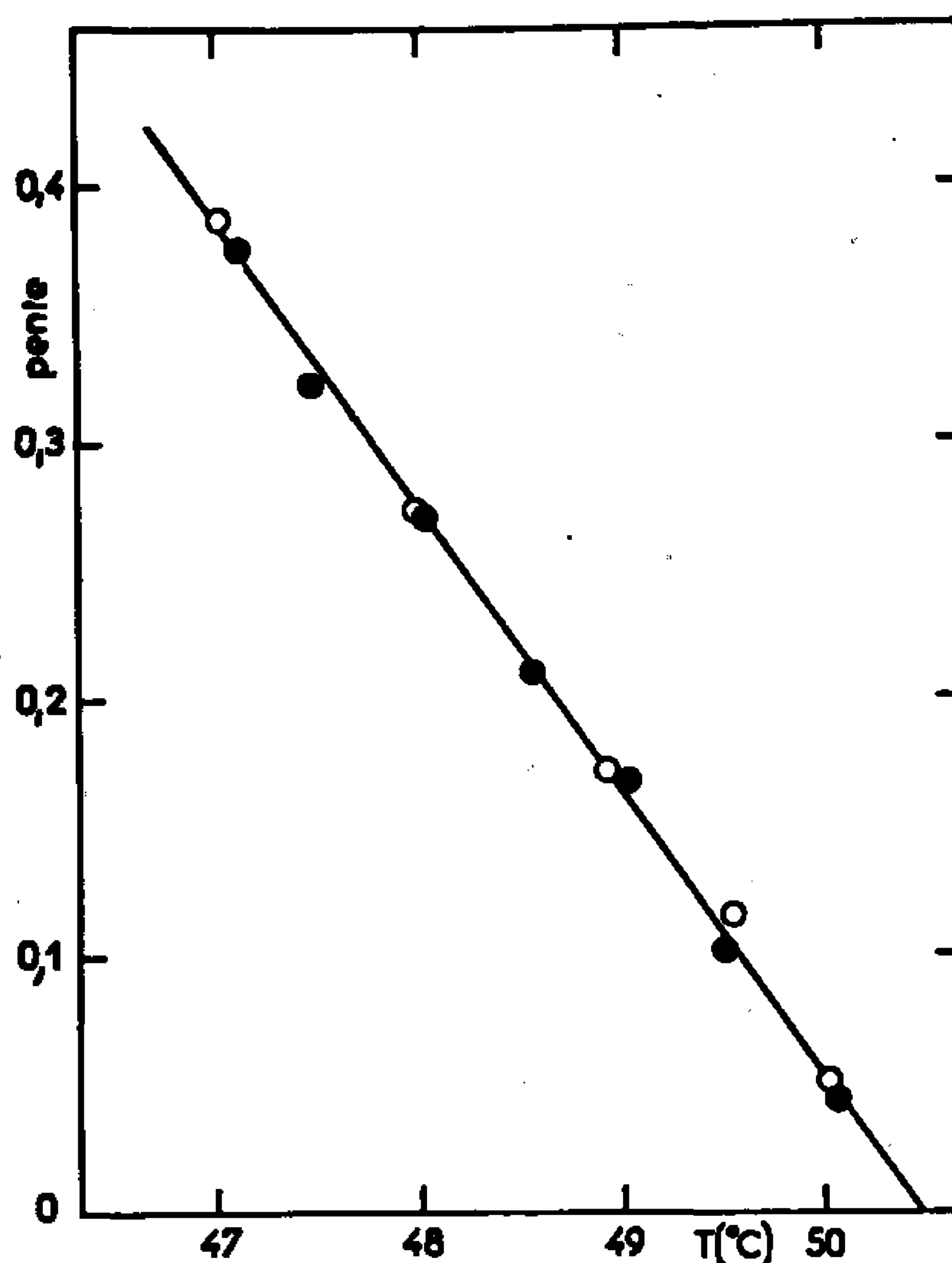


Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 3. — Variation du logarithme de la vitesse radiale de croissance des sphérolithes en fonction de $1/\Delta T$ et $1/(\Delta T)^2$ (T_f = 325,3°K).

Fig. 4. — Variation de la vitesse radiale de croissance des sphérolithes en fonction de la température de cristallisation (les points blancs correspondent aux cinétiques de cristallisation par trempe directe à partir de 80°C, sans séjour à 55°C).

de la vitesse radiale de croissance à une température donnée, qui est l'un des aspects les plus marquants de la cristallisation en sphérolithes, que l'évolution linéaire de cette vitesse avec la température (*fig.* 4) ([6]). Ce dernier résultat, qui est en désaccord avec les théories thermodynamiques actuelles, est néanmoins conforme à ce qu'on sait par ailleurs de la cristallisation des liquides micromoléculaires ([7]). Ceci tient vraisemblablement à la viscosité relativement faible du polyoxyéthylène H. 2000 fondu, qui l'apparente aux liquides simples.

Il est prématuré de faire ressortir du présent travail des conclusions définitives que seule une étude systématique pourra nous apporter, étude

dans laquelle le rôle de la viscosité du polymère fondu sera notamment analysé.

(*) Séance du 13 février 1967.

([1]) J. D. HOFFMAN, *S. P. E. Trans.*, 4, 1964, p. 315.

([2]) P. SPEGT, J. TERRISSE, B. GILG et A. SKOULIOS, *Makromol. Chem.* (sous presse).

([3]) Dans les conditions de nos expériences, le polymère cristallise en sphérolithes et le nombre de ces derniers ne varie pas au cours du temps.

([4]) Nous avons pris pour b_0 la valeur de la racine carrée de la surface occupée par une chaîne macromoléculaire cristalline dans un plan perpendiculaire à son axe.

([5]) L. MANDELKERN, *J. Appl. Phys.*, 26, 1955, p. 443.

([6]) L'intersection de la droite (*fig.* 4) avec l'axe des températures conduit à $T_f = 323,7^{\circ}K$. Nous reviendrons dans une prochaine publication sur le petit écart entre cette valeur et celle, 325,3°K, déterminée par l'exploitation des cinétiques de fusion.

([7]) G. TAMMANN, *Kristallisieren und Schmelzen*, Leipzig, 1903.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules,
6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Diffusion unidimensionnelle entretenue. Coefficient de diffusion variable conduisant à un faisceau parabolique borné pour le profil du rapport des concentrations.* Note (*) de Mme ANNE-MARIE MEFFROY-BIGET, présentée par M. René Lucas.

Pour interpréter de façon simple, un cas de diffusion ralentie (immunodiffusion double, avec précipitation), nous avons introduit un mode de variation du coefficient de diffusion qui donne un profil parabolique borné pour le rapport des concentrations C/C_0 en fonction de la variable de Laplace u :

$$\frac{C}{C_0} = \left(1 - \frac{u}{u_0}\right)^{\frac{1}{2}}, \qquad \text{avec} \quad u = \frac{x}{2}(D_0 t)^2,$$

C est la concentration à l'abscisse x et au temps t en diffusion unidimentionnelle entretenue à la concentration C_0 et de coefficient D_0 (pour C_0).

Si le paramètre borne u_0 varie, on obtient un faisceau de paraboles concourantes pour $u = 0$ et $C/C_0 = 1$, tangentes en u_0 à l'axe des u.

Suivant la valeur de u_0, on s'écarte plus ou moins de la solution à coefficient constant D_0, ce qui permet d'interpréter à la fois des cas de diffusion freinée ou accélérée.

1. COEFFICIENT DE DIFFUSION VARIABLE ET PROFIL DE CONCENTRATION. — Dans nos travaux relatifs à la diffusion double entretenue, nous n'avons pu interpréter nos résultats par les équations à coefficient de diffusion constant ([1]). Nous sommes en accord avec Preer [([2]), ([3])].

Nous avons pensé réduire ces écarts en introduisant un coefficient de diffusion variable, ce qui a été tenté depuis plusieurs années par divers auteurs [([4]), ([5]), ([6])]. Malheureusement, on aboutit dans ces conditions à des équations différentielles du second ordre, non linéaires, à coefficients fonctionnels, dont la résolution n'est analytique que pour quelques cas particuliers [([7]), ([8]), ([9])].

Toutefois, nous montrons ici qu'en fixant le mode de variation du coefficient de diffusion avec la concentration, pour un choix convenable des variables réduites, la solution est analytique et conduit, pour le profil des concentrations, à un faisceau parabolique borné.

2. VARIABLES RÉDUITES DONNANT UNE ÉQUATION DIFFÉRENTIELLE DU TYPE PAINLEVÉ ([10]). — Prenons les variables réduites :

$$(1) \qquad \frac{C}{C_0} = R^2; \qquad u = \frac{x}{2}(D_0 t)^{\frac{1}{2}}; \qquad D(C) = D_0 \Phi(R),$$

où D_0 est le coefficient de diffusion à la concentration initiale constante C_0 et C la concentration à l'abscisse x et au temps t, le coefficient de diffusion étant $D(C)$; en effectuant sur l'équation aux dérivées partielles de la diffusion unidimentionnelle entretenue

$$(2) \qquad \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D(C)\frac{\partial C}{\partial x}\right)$$

la transformation de Boltzmann-Laplace [11], on obtient l'équation différentielle

$$2uR\frac{dR}{du} = \frac{d}{du}\left(R\Phi(R)\frac{dR}{du}\right). \tag{3}$$

L'équation générale (3) s'intègre immédiatement quand le coefficient de diffusion est indépendant de la concentration

$$R^2 = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^u e^{-u^2}\,du = 1 - \mathrm{erf}\,u = \mathrm{erfc.}\,u. \tag{4}$$

Par ailleurs, (3) mis sous la forme

$$\frac{d^2R}{du^2} = \left(-\frac{1}{R} - \frac{\Phi'(R)}{\Phi(R)}\right)\left(\frac{dR}{du}\right)^2 - \frac{2u}{\Phi(R)}\left(\frac{dR}{du}\right) \tag{5}$$

apparaît comme un cas particulier d'un groupe d'équations différentielles du second ordre étudié par Painlevé [10] de forme générale

$$\frac{d^2R}{du^2} = F\left(u, R, \left(\frac{dR}{du}\right)\right) \tag{6}$$

qui sont les seules à jouir de la propriété d'être bornées pour certaines conditions imposées aux coefficients fonctionnels, donc à $\Phi(R)$ (mode de variation du coefficient de diffusion avec la concentration). Si R tend vers zéro, la variable u tend vers u_0.

Le *cas particulier envisagé* est celui où l'on *annule la dérivée seconde* en (5). Dans ces conditions, *il existe une solution analytique que nous voulons introduire dans l'interprétation des résultats en immunologie.*

3. Forme particulière imposée a $\Phi(R)$ pour annuler la dérivée seconde. — Mettons (5) sous la forme d'un produit de facteurs dans le cas particulier où $d^2R/du^2 = 0$

$$\frac{dR}{du}\left(-\frac{1}{R} - \frac{\Phi'(R)}{\Phi(R)}\right)\left(\frac{dR}{du}\right) - \frac{2u}{\Phi(R)} \equiv 0. \tag{7}$$

Par hypothèse, la dérivée d'ordre 1, dR/du étant différente de 0, $\Phi(R)$ est fixé par la relation annulant la parenthèse :

$$\Phi(R) = -\frac{2}{3}a^2R^2 - abR + \frac{K_0}{R}, \tag{8}$$

où a, b et K_0 sont des constantes d'intégration qu'on détermine par les conditions *initiales* :

$$\left\{\begin{array}{lll} R^2 = 1, & \Phi(R) = 1, & K_0 = 1 - \frac{a^2}{3}, \\ u = 0, & R = \pm 1, & b = -a. \end{array}\right. \tag{9}$$

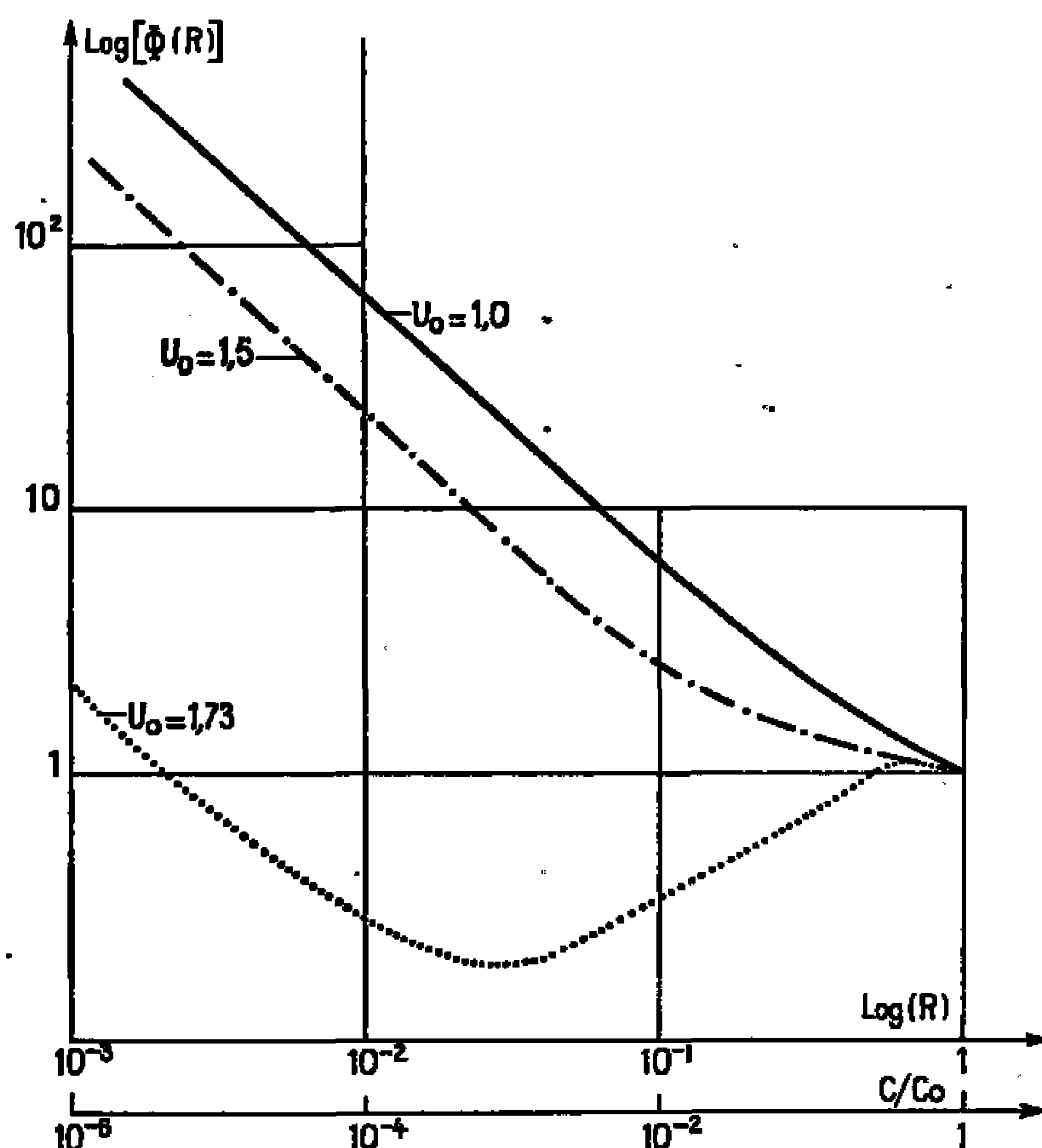
aux limites

(10) R^2 tendant vers zéro, u tend vers u_0, $a = u_0$.

Nous obtenons pour le profil des concentrations, un simple faisceau parabolique d'équation

(11) $$R^2 = \frac{C}{C_0} = \left(1 - \frac{u}{u_0}\right)^2.$$

La figure illustre par trois allures des courbes $\log \Phi(R) = F(\log(R))$ l'influence de la valeur numérique choisie pour la borne u_0.



$$\operatorname{Log} \Phi(R) = F[\operatorname{Log}(R),]$$
avec
$$\Phi(R) = \frac{D(c)}{D_0} \quad \text{et} \quad R = \left(\frac{C}{C_0}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

Conclusions. — Si le coefficient de diffusion a le mode de variation (avec la concentration) proposée, le rapport des concentrations C/C_0, en fonction de la variable de Laplace u, est donné par une famille de paraboles tangentes en u_0 à l'axe des u, concourantes à l'origine de la diffusion pour $C/C_0 = 1$ et $u = 0$.

Une solution bornée en u_0 se substitue alors à la solution asymptotique de Gauss quand le coefficient de diffusion est constant.

La forme particulièrement simple, proposée pour le profil du rapport des concentrations, permet de l'introduire dans toutes les méthodes de résolutions graphiques et numériques des cas complexes de diffusion. Dans les calculs avec les ordinateurs on n'est plus obligé de borner arbitrairement puisque la valeur numérique de la borne conditionne le mode

de variation du coefficient de diffusion. Nous pouvons envisager ainsi, aussi bien des cas de diffusion freinées qu'accélérées et tenir compte des interactions avec le support, ou inversement s'éloigner très peu du profil de Gauss jusqu'au voisinage immédiat de la borne (cas où $u_0 = 1{,}73$) ([13]).

L'existence d'une fonction bornée rend compte de l'aspect physique des précipités observés en immunodiffusion double, impossible à interpréter avec une solution asymptotique du type de Gauss [([12]), ([14])].

(*) Séance du 30 janvier 1967.

([1]) J. R. Preer Jr, *J. Immul.*, 77, 1956, p. 52.
([2]) A. Fick, *Ann. Phys.*, 170, 1855, p. 59.
([3]) J. Salvinien et A.-M. Meffroy-Biget, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 501.
([4]) C. Wagner, *J. Metal Trans.*, 4, 1952, p. 91.
([5]) H. Pujita, *Text. Res. J.*, 22, 1952, p. 757.
([6]) R. M. Barrer, *Proc. Phys. Soc.*, 58, 1946, p. 321.
([7]) B. Serin et R. T. Ellickson, *J. Chem. Phys.*, 9, 1941, p. 742.
([8]) R. B. Anderson, J. Mayer et L. Hofer, *J. E. Pros. Des Vol.*, 14, 1965, p. 167.
([9]) C. K. Whitney et R. L. Hamilton, *Text. Res. J.*, 34, 1964, p. 8739.
([10]) R. Painlevé, *Comptes rendus*, 143, 1906, p. 1111.
([11]) J. C. Jaeger, *An introduction to the Laplace Transformation*, Methuen, 1949.
([12]) A.-M. Meffroy-Biget, *Application de l'équation parabolique à l'immunodiffusion* (en préparation).
([13]) Crank, *The mathematics of diffusion*, Oxford, 1956, p. 147 et 258.
([14]) Une partie de cette étude entre dans le cadre des recherches concertées de la D.G.R.S.T. (« programme membranes »).

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire,*
Faculté des Sciences, Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Synthèse d'une série de modèles polyisopréniques.* Note (*) de M. **Christian Pinazzi**, Mlle **Danièle Reyx**, MM. **Guy Levesque** et **Henri Gueniffey**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude approfondie des réactions des *cis*-1.4 polyisoprènes requiert l'emploi de molécules modèles très représentatives. Des diverses substances proposées jusqu'alors comme modèles, aucune n'est entièrement satisfaisante, le principal défaut réside dans l'influence perturbatrice à laquelle les doubles liaisons terminales sont soumises. Le méthyl-4 heptène-3 a été récemment étudié; cependant, il présente encore le désavantage d'avoir une double liaison unique et un environnement méthylénique non équilibré. Théoriquement, le diméthyl-4.8 dodécadiène-4.8 serait un meilleur modèle des *cis*-1.4 polyisoprènes; sa synthèse a été entreprise et il a été possible de l'obtenir dans de bonnes conditions. Les étapes sont : fixation de $BrMgCH=CH_2$ sur la méthylpropylcétone, transestérification sur l'acétylacétate d'éthyle suivie du réarrangement de Carroll et réaction de Wittig. Enfin, il a été possible de montrer que ce processus pouvait être renouvelé, permettant de proche en proche d'obtenir des modèles à 3, 4, ... doubles liaisons. Ainsi, peut-on obtenir une série d'oligomères représentatifs des 1.4-polyisoprènes.

Les transformations susceptibles d'être réalisées sur les polyènes macromoléculaires [1], notamment sur les *cis*-1.4 polyisoprènes (I), doivent être étudiées simultanément sur une série de modèles simples vraiment représentatifs de la structure polyisoprénique.

Farmer et coll. [2] ont utilisé dans ce but des composés d'accès facile, tels que le méthyl-2 butène-2 (II), le dihydromyrcène (III) et le squalène (IV). Ces modèles, qui représentent respectivement une, deux et six unités polyisopréniques, ont comme défaut majeur la présence aux extrémités de leurs chaînes de radicaux méthyle liés directement aux atomes de carbone insaturés voisins; de ce fait, ils diffèrent de (I) dans lequel chaque double liaison ne porte qu'un seul méthyle, toutefois le squalène n'est que partiellement défectueux à cet égard et il aurait pu constituer un modèle intéressant si l'enchaînement des motifs avait été régulier.

Des substances plus proches des macromolécules étudiées ont été recherchées avec comme exigence la présence d'un seul méthyle par double liaison et un enchaînement régulier des motifs dans les composés qui en comportent plusieurs. Le méthyl-4 heptène-3 (V) a été retenu tout d'abord et étudié [3] : il renferme une faible proportion de méthylène-4 heptane lorsqu'il résulte de la déshydratation du méthyl-4 heptanol-4; il peut être préparé exempt de cet isomère en appliquant la réaction de Wittig [4] à la pentanone-2; par cette même réaction, le méthyl-4 octène-4 (VI) a été obtenu dans de bonnes conditions; ce modèle semble meilleur que (V) car il représente mieux la structure de (I) au niveau des enchaînements méthyléniques voisins de la double liaison.

Cependant, l'obtention de composés à deux motifs comportant des extrémités de chaîne convenables est apparue souhaitable. En effet, il est habituel de considérer les doubles liaisons non conjuguées comme

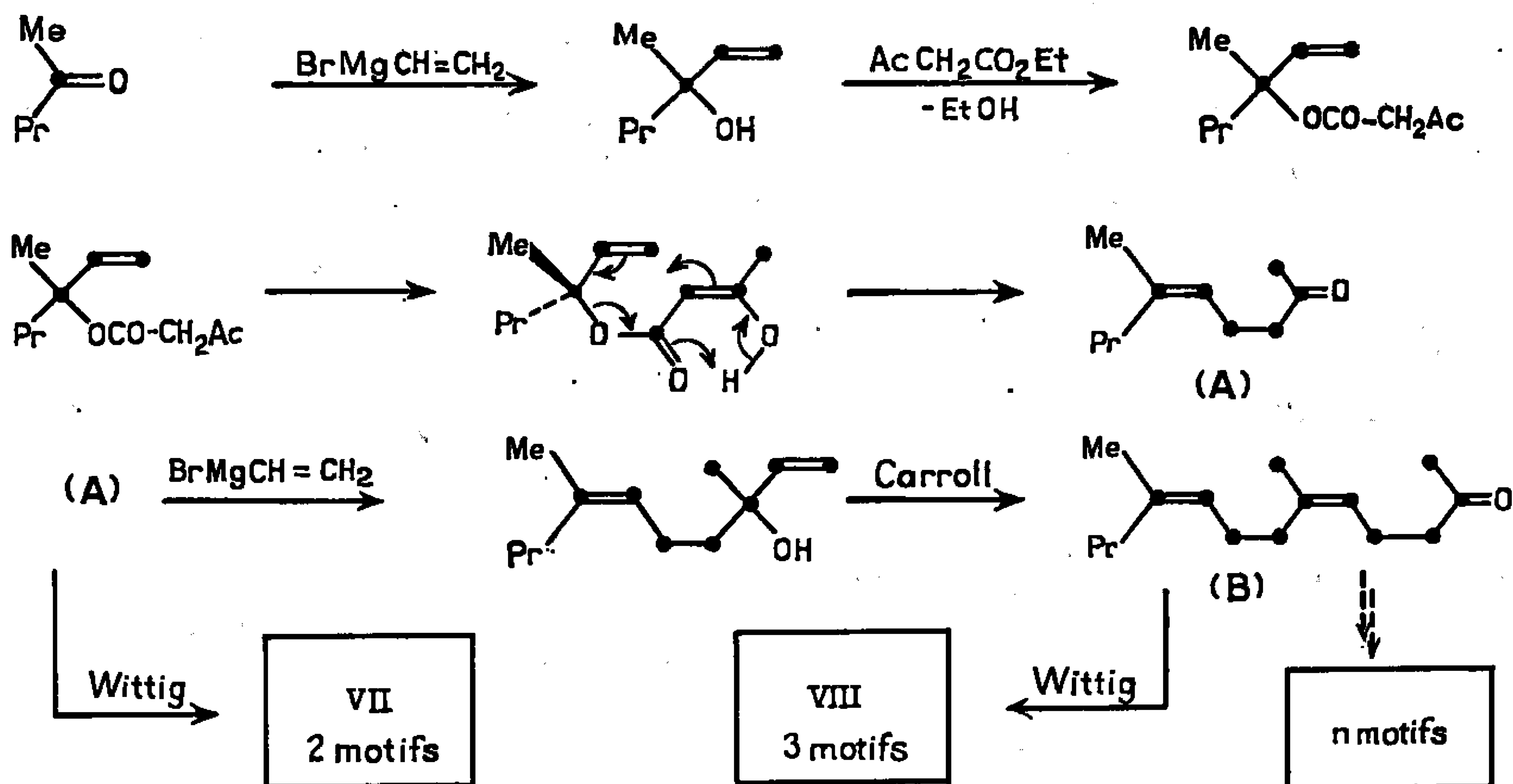
TABLEAU I.

Modèles polyisopréniques.

cis-1,4 polyisoprène	(I)
Principaux modèles de Farmer (2)	Me, Me, Me (II); Me, Me (III); [Me (IV)]$_2$
Modèles proposés	(V) (VI) (VII) (VIII)

TABLEAU II.

Schéma de synthèse des modèles.



indépendantes les unes des autres; toutefois, il semble que la structure diénique-1.5 $\left(-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-CH_2-CH_2-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-\right)$ reproduite un grand nombre de fois dans les chaînes présente lors des substitutions en α une tendance spontanée à la β-élimination du substituant introduit avec l'un des hydrogènes situés sur le carbone voisin. Il en résulte des séquences de

doubles liaisons conjuguées [5]. Une synthèse du diméthyl-4.8 dodécadiène-4.8 (VII) a donc été recherchée afin d'étudier les réactions de substitution sur un modèle représentatif.

La méthode de synthèse des doubles liaisons carbone-carbone au moyen de la réaction de Wittig a été retenue comme dernière étape pour l'obtention de (VII) à partir de la méthyl-6 nonène-5 one-2 (A). Ce composé pourrait être synthétisé à partir de la pentanone-2 selon un processus voisin de celui utilisé pour préparer la méthylhepténone à partir de l'acétone [6], mais cette méthode nécessite de nombreuses étapes et conduit à de faibles rendements [7]. Le nombre des intermédiaires peut être diminué en effectuant la synthèse de (A) à partir de la pentanone-2 par réaction de Carroll [8], laquelle a été utilisée notamment pour la transformation du linalol en géranylacétone [9].

La cétone (A) est donc obtenue au moyen des réactions suivantes : méthyl-3 hexène-1 ol-3 par action de $BrMgCH = CH_2$ sur la pentanone-2 selon Normant [10], transestérification de l'acétylacétate d'éthyle par ce carbinol (isopropylate d'aluminium) et réaction de Carroll (transfert électronique concerté, décarboxylation). Enfin, la réaction de Wittig avec le butylidènetriphénylphosphorane sur (A) conduit au modèle (VII) qui renferme deux motifs isopréniques avec un enchaînement régulier et des doubles liaisons non perturbées.

Il s'avère que cette suite de réactions peut être appliquée à la cétone (A) et qu'elle conduit à la diméthyl-6.10 tridécadiène-5.9 one-2 (B). La réaction de Wittig sur (B) permet d'accéder finalement au triméthyl-4.8.12 hexadécatriène-4.8.12 (VIII), modèle polyisoprénique à trois unités monomères.

Les composés suivants ont été isolés : le méthyl-3 hexène-1 ol-3 : Rdt 55 %, $É_{760}$ 135-136°C [11]; la cétone (A) : Rdt 65 %, $É_{10}$ 115°C; le diméthyl-3.7 décadiène-1.6 ol-3 : Rdt 70 %, $É_2$ 105°C; la cétone (B) : Rdt 71 %, $É_2$ 129°C, puis les modèles :

(VI) : Rdt 45 %, $É_{760}$ 141°C, n_D^{20} 1,4245;
(VII) : Rdt 68 %, $É_{13}$ 110°C, n_D^{20} 1,4582;
(VIII) : Rdt 40 %, $É_{0,3}$ 117°C, n_D^{20} 1,4715.

Les microdéterminations C % et H % concordent avec les formules prévues et les spectroscopies infrarouge, ultraviolette et R. M. N. confirment les structures proposées; l'absence des isomères résultant d'un déplacement possible des doubles liaisons a été vérifiée.

Une représentation plus conforme des *cis*-1.4 polyisoprènes peut être attendue des isomères entièrement *cis* correspondant aux modèles (VI), (VII) et (VIII); la séparation de ces isomères est étudiée.

En résumé, il est donc possible de passer d'un modèle à *n* unités monomères à celui possédant $(n+1)$ unités et ainsi de suite, sans limite autre que celle des rendements des préparations successives. Ceci constitue donc une méthode d'accès vers l'obtention d'une série d'oligomères correspon-

dant aux structures des *cis*-1.4 polyisoprènes. Il convient de remarquer que chacun des modèles préparés constitue une espèce chimique et non un mélange de molécules de grandeurs moléculaires différentes comme ce serait le cas pour la polymérisation.

(*) Séance du 4 janvier 1967.

([1]) C. Pinazzi et H. Gueniffey, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3609; C. Pinazzi et G. Levesque, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3393.

([2]) E. H. Farmer et F. W. Shipley, *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 1519; *J. Polymer Sc.*, 1946, p. 296.

([3]) D. Reyx, *Diplôme d'Études supérieures.*

([4]) *Organic Reactions*, 14, 1965, p. 270, John Wiley and Sons Inc., New York.

([5]) C. Pinazzi et H. Gueniffey, *Die Makromolekulare Chemie*, 93, 1965, p. 109.

([6]) C. Ruzicka et G. Firmenich, *Helv. Chim. Acta*, 22, 1939, p. 393.

([7]) D. W. Dicker et M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 1994.

([8]) M. F. Carroll, *J. Chem. Soc.*, 1940, p. 704 et 1266.

([9]) C. Tavel, *Helv. Chim. Acta*, 33, 1950, p. 1129.

([10]) H. Normant, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1435.

([11]) I. N. Nazarov, I. N. Azerbaev et V. N. Rakcheeva, *Z. obšč. Chim.*, 18, 1948, p. 657.

(Laboratoire de Chimie macromoléculaire,
Collège Scientifique Universitaire,
route de Laval, Le Mans, Sarthe.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude de l'hémimercaptal*


HOCO—CH (SH)—S—CH$_2$—COOH.

Note (*) de MM. **Maurice Fleury** et **Jacques Tohier** ([1]), présentée par M. Georges Champetier.

Un stade intermédiaire est mis en évidence dans la dégradation du dithiodiglycolate en milieu alcalin. La forme protonisée correspondante est isolée.

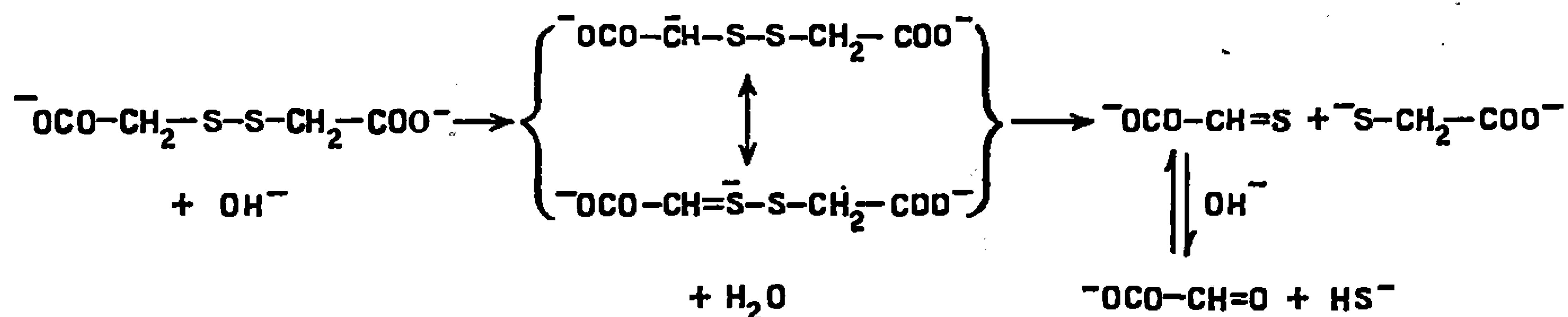
L'étude polarographique montre que l'acide dithiodiglycolique, et ses ions, ne sont réductibles à l'électrode à goutte de mercure qu'au-dessous de pH 5,5. On observe (*fig.* 1) deux vagues cathodiques dont la somme des intensités est égale à 2 F, valeur confirmée par électrolyse à potentiel fixé ($E_{1/2} = -1,30$ à pH 5,0, en tampon Mac Ilvaine) ([2]).

Au-dessus de pH 13, apparaît, par vieillissement de la solution, une vague anodique présumant une réaction de dégradation.

1. Étude de la dégradation du dithiodiglycolate en milieu alcalin. — Quand une solution de dithiodiglycolate (2.10^{-2} M) est alcalinisée à pH 13,2, à 25°C, il apparaît une bande d'absorption, à 315 mμ, dont l'évolution permet de suivre la réaction; celle-ci est d'ordre 1 par rapport au dithiodiglycolate ($k = 0,2$ mn^{-1}).

La dégradation est totale; en effet, la solution, après acidification à pH 5,0, n'est plus réductible en thioglycolate sur cathode de mercure à — 1,30 V, puisqu'on n'observe pas sa vague anodique après dilution de la solution dans la soude N/5.

Pour la dégradation du dithiodiglycolate à pH 12, on a proposé le mécanisme suivant ([3]) :



On constate que la solution dégradée à pH 13,2 ne contient :

— ni thioglyoxylate : elle absorbe à 315 mμ alors que le thioglyoxylate absorberait à 335 mμ [$\varepsilon = 1400$ ([3])];

— ni glyoxylate : pas de vague cathodique à — 1,45 V;

— ni sulfure : pas de vague anodique à — 0,8 V ni d'acidité correspondante (pK_1 7,0);

— ni thioglycolate : pas d'acidité de pK_2 10,2.

Par contre, on observe une vague anodique de $E_{1/2} = -0{,}52$ V (1 F) et une acidité de pK 9,2 [2]. Toutefois, ces deux propriétés ne sont que momentanées : elles correspondent à un stade intermédiaire qui n'a pas été décrit, à notre connaissance, dans les études antérieures.

2. ISOLEMENT DU STADE INTERMÉDIAIRE. — 1° *Mode opératoire.* — On désoxygène par barbotage à l'azote :

— 200 ml de solution A de soude 4 N;

— une solution B contenant 200 mmoles d'acide dithiodiglycolique.

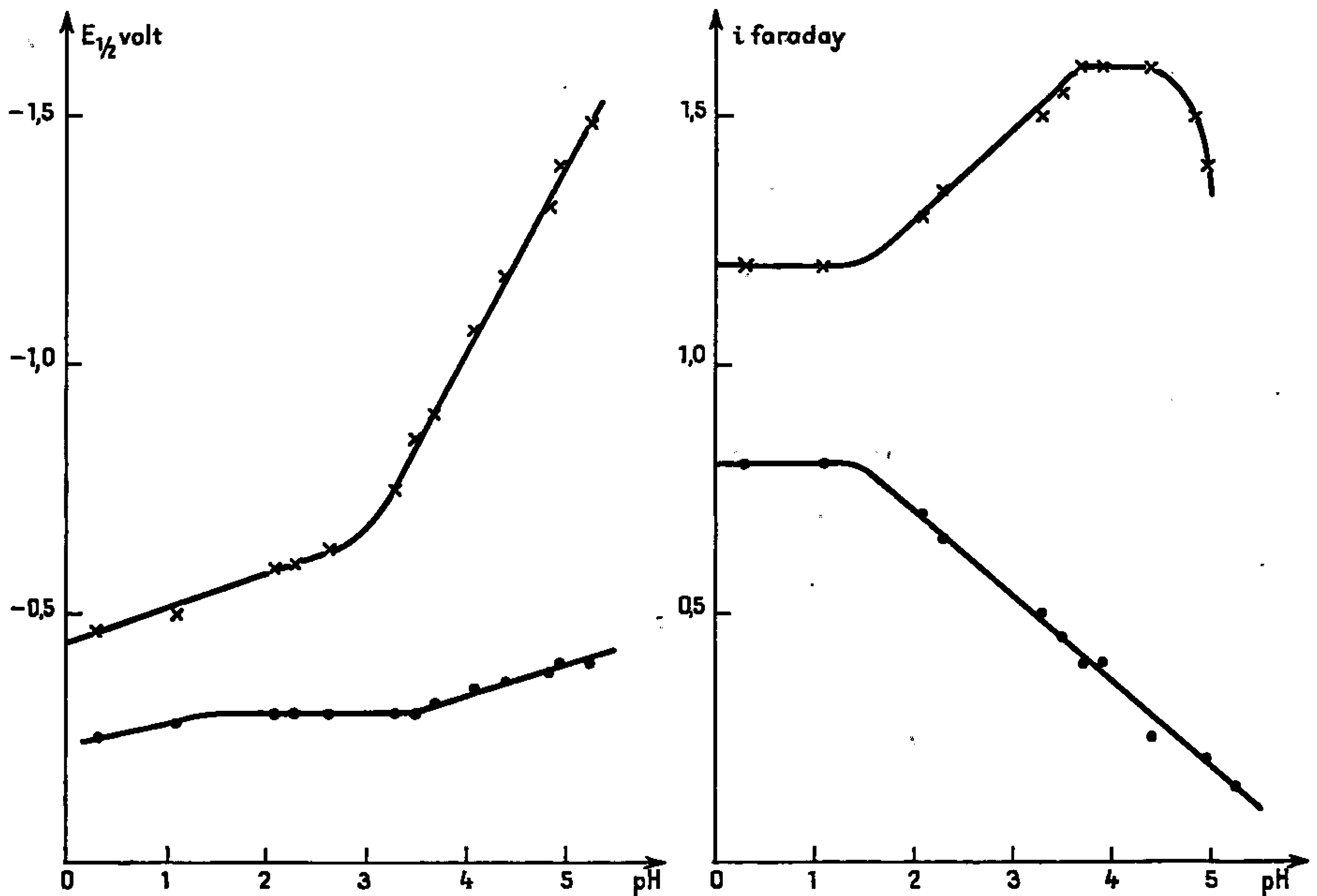


Fig. 1.

La solution B est versée dans la solution A et l'ensemble est maintenu à 25°C. Au bout de 20 mn, on acidifie à pH 2,0 et extrait à l'éther. Par évaporation cristallise un solide blanc (F 91°C).

2° *Coupure de la liaison* S—S. — Le produit isolé n'étant pas réductible par électrolyse à potentiel fixé, une rupture de la liaison S—S a dû intervenir, bien que, d'après les valeurs trouvées pour l'intensité de la vague anodique (1 F) et pour l'acidité de pK 9,2 (1 acidité), le degré de condensation de l'acide dithiodiglycolique paraisse conservé.

3° *Titrage cryoscopique* (*fig.* 2). — On a réalisé une solution M/5, en attribuant au produit isolé une masse molaire égale à 92 ($C_2H_4O_2S$). Après addition de 50 g de Na_2SO_4 anhydre dans 50 ml d'une telle solution, on titre par la soude 5 N au point de transition de Na_2SO_4 décahydraté. Le premier millilitre de soude versé correspond à la neutralisation d'une

acidité forte (MN), tandis que le palier (NO) s'étend sur deux acidités. La pente suivie en OP est la pente théorique. L'ordonnée du palier NO correspond à un Δ moléculaire de 9,25. On en déduit :

— que la molécule étudiée présente un degré de condensation égal à deux (par rapport à une masse molaire de 92);

— qu'elle renferme une acidité forte (MN) et deux acidités plus faibles (NO);

— qu'aucune autre acidité n'est décelable.

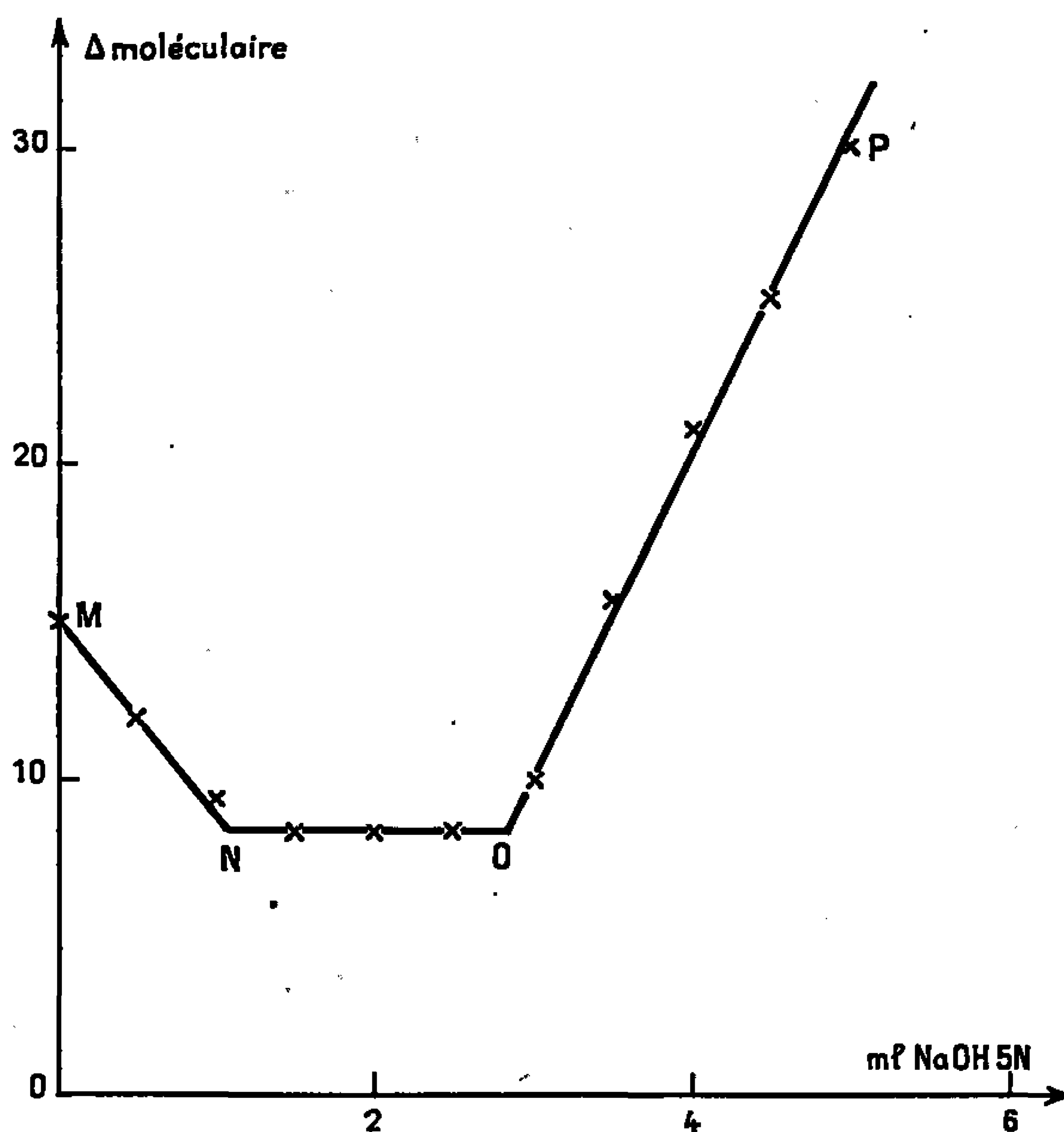


Fig. 2.

4° *Analyse.* — L'analyse s'accorde avec la formule brute $C_4H_6O_4S_2$: calculé %, C 26,40; H 3,30; S 35,10; trouvé %, C 26,44; H 3,89; S 35,53.

5° *Évolution en milieu alcalin,* à 25°C. — Par vieillissement, le stade intermédiaire décrit au paragraphe 2, évolue :

— le spectre se déplace de 315 à 335 mμ;

— la vague anodique croît jusqu'à correspondre à 1,6 F;

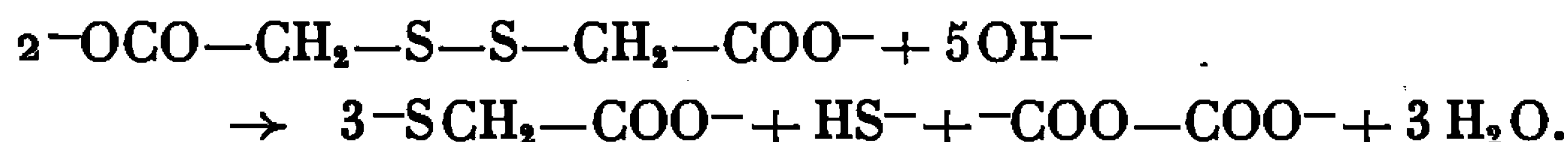
— l'acidité de pK 9,2 disparaît au profit de deux acidités qui l'encadrent : pK 8,2 et 10,2.

Une coupure en thioglyoxylate $^{-}OCO-CH(OH)S^{-}$ et thioglycolate $^{-}OCO-CH_2S^{-}$ justifierait cette évolution. En effet, le thioglyoxylate absorbe à 335 mμ et le thioglycolate présente une acidité de pK 10,2. Dans ces conditions, l'acidité de pK 8,2 proviendrait du thioglyoxylate.

6° *Dégradation désulfurante.* — A 60°C, on observe l'apparition, pour 1 mole d'acide dithiodiglycolique initiale, de 1 mole de thioglycolate, 1 mole

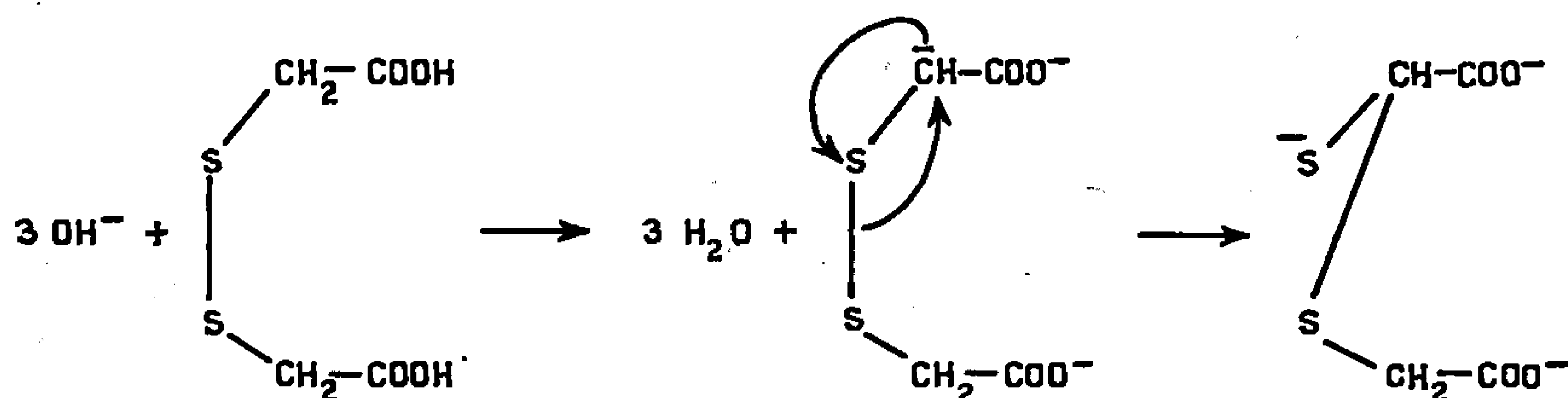
de glyoxylate et 1 mole de sulfure. La réaction devient alors conforme au schéma donné par Rosenthal et Oster. Elle est très aisément suivie par polarographie : le thioglycolate donne une vague anodique (1 F) distincte de celle des sulfures (2 F) : — 0,56 et — 0,80 V, tandis que le glyoxylate peut être dosé par sa vague cathodique ($E_{1/2} = -1,45$ V : 1 F).

Si le chauffage n'est pas prolongé, on observe intermédiairement une vague cathodique de $E_{1/2} = -1,02$ V, due probablement au thioglyoxylate. Contrairement à Danehy et Kreuz ([4]), à aucun moment nous n'avons constaté la présence d'oxalate qui apparaîtrait dans la solution si le mécanisme qu'ils proposent était vérifié :

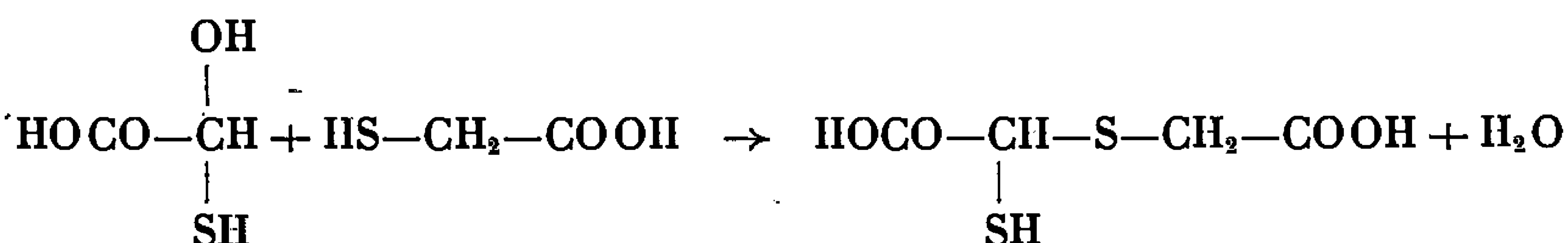


$$2\,{}^{-}OCO{-}CH_2{-}S{-}S{-}CH_2{-}COO^{-} + 5\,OH^{-} \rightarrow 3\,{}^{-}SCH_2{-}COO^{-} + HS^{-} + {}^{-}COO{-}COO^{-} + 3\,H_2O.$$

3. Essai d'interprétation. — A l'origine du stade intermédiaire étudié, on peut envisager la transposition suivante :



le stade intermédiaire est équivalent à la forme triionisée de l'hémimercaptal formé par les acides thioglycolique et thioglyoxylique :



$$HOCO{-}\underset{SH}{\overset{OH}{CH}} + HS{-}CH_2{-}COOH \rightarrow HOCO{-}\underset{SH}{CH}{-}S{-}CH_2{-}COOH + H_2O$$

En milieu alcalin, l'hémimercaptal instable, redonne thioglyoxylate et thioglycolate; il est régénéré par acidification. Un des carboxyles est un acide fort (*voir* cryoscopie), l'autre plus faible, est visible par potentiométrie pK_2 3,60. Le groupement —SH est responsable de la vague anodique et de l'acidité (pK_2 9,2) observées.

(*) Séance du 23 janvier 1967.

([1]) Avec la collaboration technique de Mme P. Gracian.

([2]) Dans ce travail, les résultats quantitatifs sont exprimés par rapport à une mole d'acide dithiodiglycolique. Les potentiels de demi-vague sont donnés par rapport à l'électrode à calomel saturée.

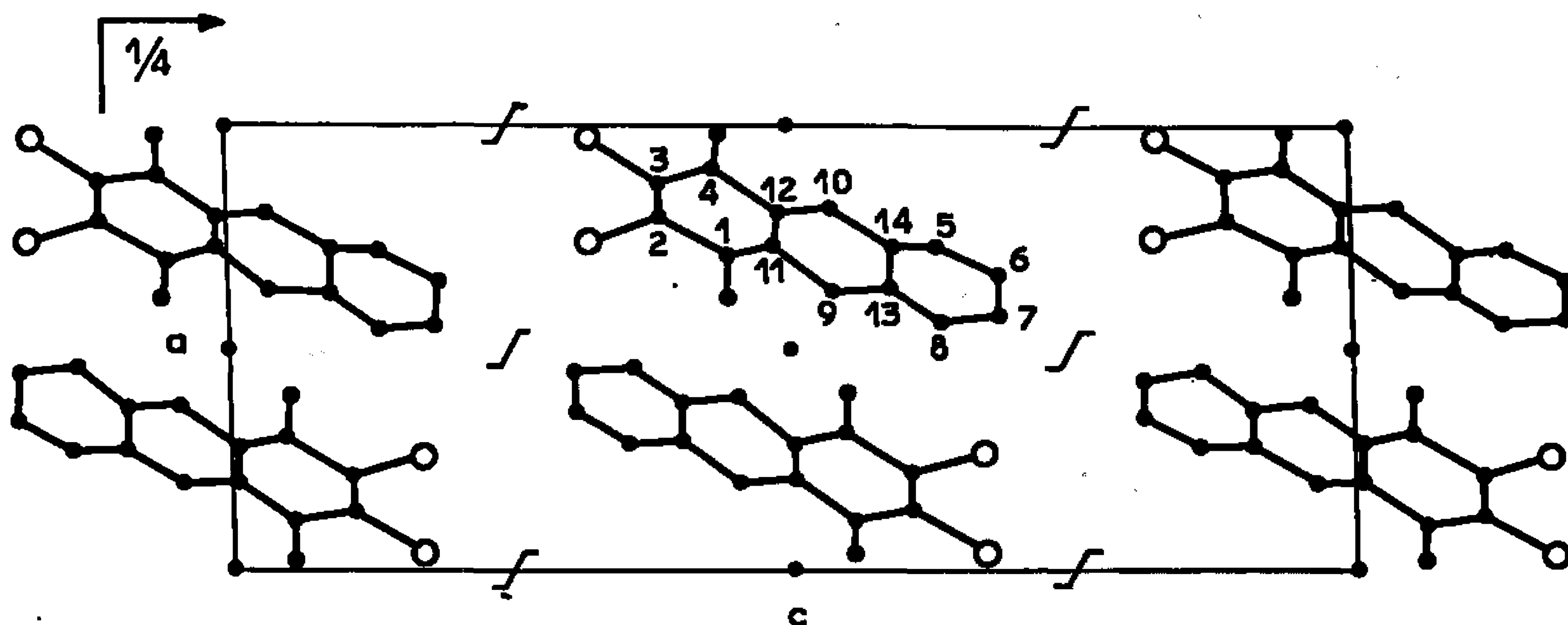
([3]) A. Rosenthal et G. Oster, *J. Soc. Cosmetic Chemists*, 5, 1954, p. 286; A. J. Parker et N. Kharasch, *Chem. Rev.*, 59, 1959, p. 596.

([4]) J. P. Danehy et J. A. Kreuz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 1109.

(*Laboratoire de Chimie IV, Faculté des Sciences de Paris, 9, quai Saint-Bernard*, Bâtiment F, *Paris*, 5e.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline de la dibromo-2.3 anthraquinone-1.4. Étude préliminaire.* Note (*) de MM. **Jacques Gaultier**, **Serge Geoffre** et **Christian Hauw**, présentée par M. Jean Wyart.

Si l'analyse cristallographique, par diffraction aux rayons X, des dérivés de la parabenzoquinone et de la naphtoquinone-1.4 est fort avancée, par contre la série de l'anthraquinone-1.4 a retenu l'attention de peu de chercheurs et seul le composé de base a été étudié. L'adjonction d'un deuxième cycle aromatique au noyau quinonique change les propriétés tant chimiques que physicochimiques de la molécule; une explication doit être cherchée dans une nouvelle organisation structurale ou l'existence de liaisons intermoléculaires. La dibromo-2.3 anthraquinone-1.4 est le premier terme étudié.



Projection de la structure parallèlement à [010].

Le composé est préparé à partir d'une solution acétique de bromo-2 anthraquinone-1.4 traitée par un excès de brome en présence d'iode. Après recristallisation dans l'acide acétique, nous avons pu obtenir de fines aiguilles jaunes de symétrie monoclinique.

Les paramètres de la maille cristalline déterminés à la chambre de Bragg sont :

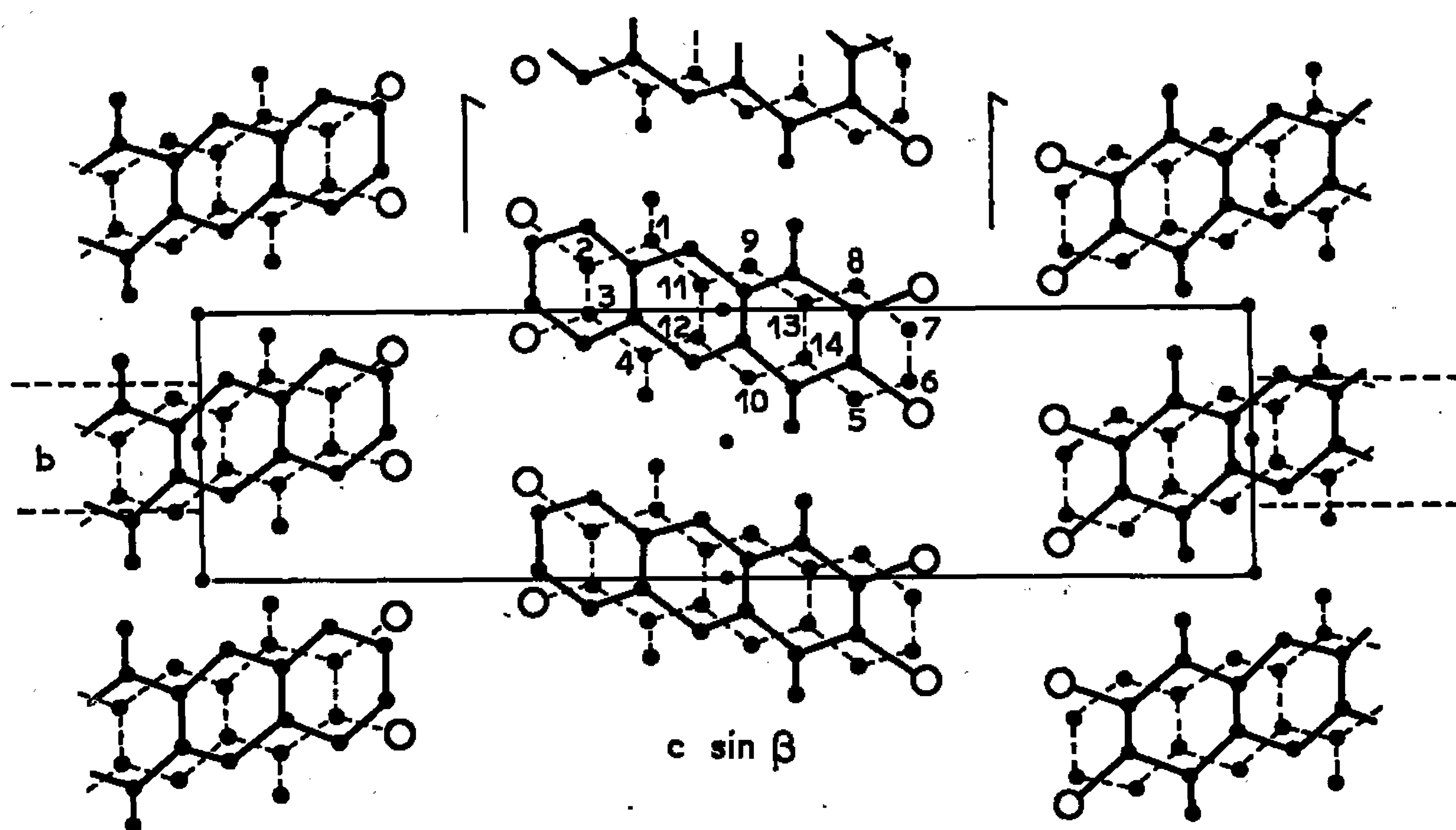
$$\left.\begin{array}{l} a = 8,86 \pm 0,02\ \text{Å} \\ b = 5,76 \pm 0,02 \\ c = 22,57 \pm 0,02 \\ \beta = 92^\circ \end{array}\right\} (b,\ \text{axe d'allongement du cristal}).$$

Le groupe de symétrie est P 2_1/C à 4 molécules dans la maille; la densité déduite de ces mesures est $d = 2,11$ (d mesurée par flottation : 2,12).

La diffraction a été faite, à l'aide du rétigraphe de De Jong, selon la technique du cristal tournant et la mesure des intensités des taches obser-

vées sur film photographique par comparaison visuelle avec une échelle étalon.

La structure cristalline a été déterminée uniquement à partir des projections de la fonction de Patterson par la méthode dite de l'atome lourd et aussi par considérations stériques. Les coordonnées atomiques ainsi déterminées et les coefficients d'agitation thermique isotrope ont été précisés par une méthode de moindres carrés sur ordinateur « I. B. M. 1620 ».

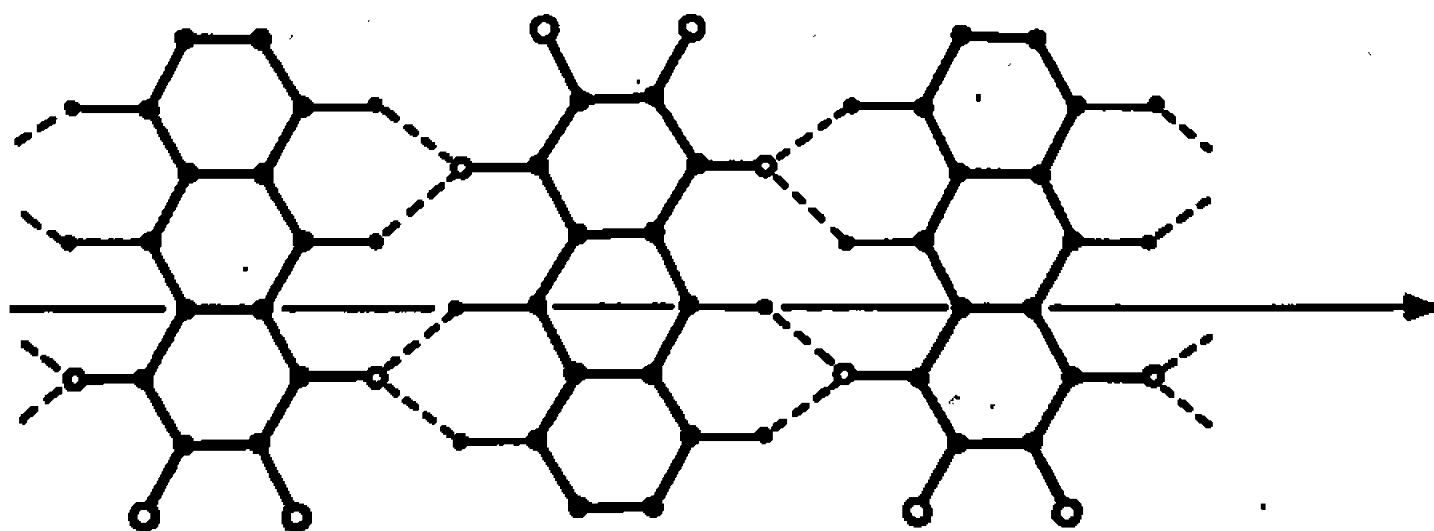


Projection de la structure parallèlement à [100].

Ces paramètres sont les suivants :

	$\frac{x}{a}$.	$\frac{y}{b}$.	$\frac{z}{c}$.	B(Å²).
C(1)	0,706	0,217	—0,070	2,9
C(2)	0,789	0,307	—0,124	2,3
C(3)	0,875	0,496	—0,124	2,2
C(4)	0,895	0,646	—0,072	2,4
C(5)	0,741	0,826	0,127	2,9
C(6)	0,669	0,778	0,178	2,9
C(7)	0,577	0,554	0,180	3
C(8)	0,572	0,415	0,130	2,7
C(9)	0,645	0,330	0,029	2,7
C(10)	0,817	0,732	0,027	2,6
C(11)	0,723	0,384	—0,020	2,3
C(12)	0,812	0,584	—0,021	2,3
C(13)	0,655	0,472	0,080	2,5
C(14)	0,740	0,674	0,081	2,5
O(1)	0,626	0,052	—0,073	3,2
O(4)	0,976	0,812	—0,073	3,4
Br(2)	0,7605	0,1118	—0,1913	3
Br(3)	0,9828	0,5781	—0,1910	3

Du point de vue configuration moléculaire, ce composé peut être considéré comme la simple juxtaposition d'un système conjugué et de deux cycles condensés ; la répartition des liaisons est, en effet, celle qu'on retrouve dans l'enchaînement $O_1 = C_1 — C_2 = O_4$ de la parabenzoquinone et dans le noyau naphtalène. Cette particularité rapproche les anthraquinones des composés naphtoquinoniques où les noyaux benzène et quinone n'exercent aucun effet réciproque sensible.



Enchaînements des molécules coplanaires.

En revanche, l'arrangement moléculaire est fondamentalement différent :

— absence des liaisons caractéristiques C—Br...O dites « par transfert de charges »;

— absence du « stacking » moléculaire par la superposition des cycles, mais faible recouvrement par l'intermédiaire des groupements périphériques C=O et C—H;

— présence de « bandes » moléculaires infinies; leur existence attire l'attention sur les contacts CH...O (entre molécules centrosymétriques) caractérisés par des distances hydrogène-oxygène de l'ordre de 2,5 à 2,6 Å, auxquels on peut attribuer semble-t-il, valeur de liaisons dirigées.

Une étude plus approfondie de ce composé est en cours et précède d'autres recherches en série anthraquinonique.

(*) Séance du 13 février 1967.

(*Laboratoire de Cristallographie et Minéralogie,*
Faculté des Sciences de Bordeaux, 351, *cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un bromure basique de titane*. Note (*) de Mme **Léone Walter-Lévy**, MM. **Gérard Férey** et **Syed Hasan Iqbal**, présentée par M. Paul Pascal.

Nous avons pu obtenir un bromure basique par hydrolyse du sel neutre $TiBr_4$. Celui-ci a été préparé suivant la méthode de Gayer et Tennenhouse ([1]), par distillation fractionnée sous vide d'une solution de bromure de titane IV, obtenue en faisant barboter pendant une centaine d'heures le gaz bromhydrique dans une solution benzénique de chlorure de titane IV pur.

Le bromure de titane a été dissous dans la quantité d'eau minimale, soit environ 25 ml pour 100 g d'halogénure. La liqueur, d'abord rouge, puis jaune, a été placée dans un dessiccateur contenant de la soude en

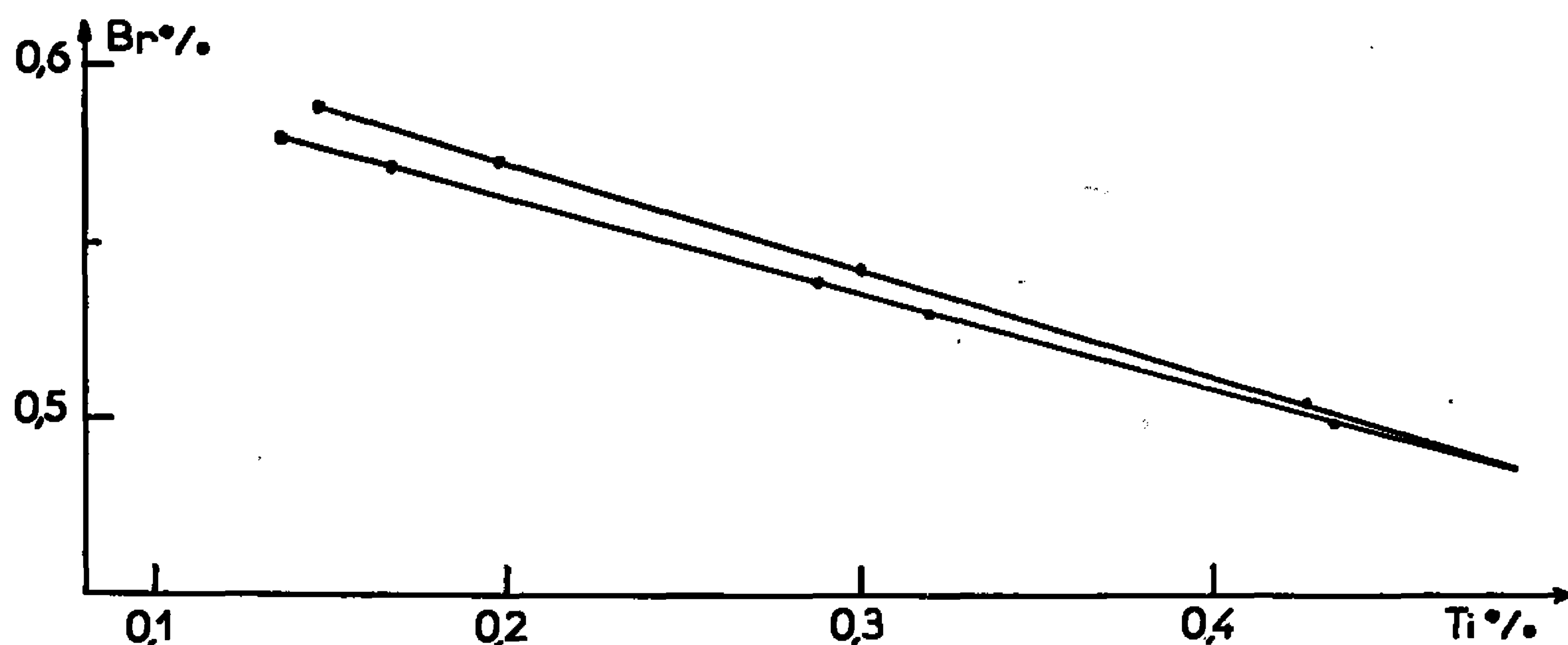


Fig. 1.

pastilles qui fixe à la fois l'eau et l'acide bromhydrique. Les cristaux, apparus après quelques jours, atteignent des dimensions de l'ordre du millimètre au bout d'un mois.

Une deuxième cristallisation a été effectuée en dissolvant une partie des cristaux primitifs dans une solution aqueuse d'acide bromhydrique concentrée, et en évaporant la liqueur obtenue sur soude.

Afin d'appliquer la méthode des restes, la liqueur mère, des mélanges de solide et de solution, les cristaux de la première préparation séchés sur papier filtre ont été analysés. A cet effet, après dissolution dans de l'acide nitrique à 20 %, pour éviter la précipitation d'oxyde titanique hydraté, le brome a été dosé sous forme de bromure d'argent; le titane a été précipité par l'ammoniaque en présence de bleu de bromothymol, filtré, lavé, calciné pendant 3 h au bec Mecker et pesé sous forme d'oxyde. La teneur en eau a été évaluée par différence.

Les droites de restes, reproduites sur la figure 1, ont pour origines les résultats analytiques relatifs aux liqueurs mères soit respectivement

en atomes-grammes pour 100 g, 0,136 et 0,146 de titane, 0,572 et 0,588 de brome. Elles se coupent exactement au point représentatif de la composition des cristaux donnés par la première préparation séchés sur papier filtre. Les moyennes des valeurs obtenues sont en effet les suivantes : 0,485 atome de titane et 0,485 atome de brome %; elles correspondent respectivement aux teneurs de $23,26 \pm 0,1$ et $38,83 \pm 0,1$ g %, et à la formule $TiBr_4$, $3TiO_2$, $12H_2O$ ou $Ti(OH)_3Br$, $1,5H_2O$.

Cette dernière avait été proposée par Rosenheim et Schütte, d'après l'analyse d'une poudre blanche obtenue par évaporation sous vide d'une solution alcoolique d'acide bromhydrique, ayant réagi sur de l'oxyde de titane hydraté ([2]). Le pourcentage de titane s'élevait à 23,22, celui de brome à 39,33 et 39,12. Les auteurs ayant travaillé sur de petites quantités, émettaient toutefois une réserve sur la nature du troisième constituant qui aurait pu être de l'alcool ([3]).

Le sel a pu être caractérisé par un diagramme de rayons X très net, effectué par transmission à l'aide du rayonnement monochromatique K_α du cuivre. Les équidistances et les intensités correspondantes sont les suivantes :

9,91 FF; 9,17 f; 8,40 fff; 8,06 ffff; 6,123 fff; 5,090 ff; 4,952 f; 4,885 fff; 4,203 m; 3,974 f; 3,856 ff; 3,822 f; 3,672 FF; 3,540 F; 3,467 m; 3,269 fff; 3,243 m; 3,159 fff; 3,054 ff; 2,931 ff; 2,908 f; 2,880 ff; 2,806 fff; 2,737 fff; 2,598 fff; 2,550 fff; 2,477 ff; 2,442 ff; 2,432 ff; 2,357 fff; 2,314 m; 2,295 ffff; 2,270 ff; 2,247 f; 2,236 ffff; 2,228 fff; 2,165 fff; 2,119 ff; 2,099 ffff; 2,070 f; 2,045 ffff; 2,030 fff; 2,002 fff; 1,986 ff; 1,923 ff; 1,905 fff; 1,888 fff; 1,868 ff; 1,839 ff; 1,822 f; 1,802 fff; 1,788 fff; 1,756 fff; 1,741 ffff; 1,732 ff; 1,716 ffff; 1,699 f; 1,672 fff; 1,655 fff; 1,634 fff; 1,619 ff; 1,609 fff; 1,597 fff; 1,581 ff; 1,567 fff; 1,555 ff; 1,531 fff; 1,515 fff; 1,499 fff; 1,484 ffff; 1,481 ff; 1,465 ff; 1,456 ffff; 1,440 ff; 1,432 ffff; 1,417 ffff; 1,404 ff; 1,395 ffff; 1,388 fff; 1,381 fff; 1,364 fff; 1,353 ffff; 1,347 fff; 1,336 ffff; 1,325 ff; 1,298 ffff; 1,291 ffff; 1,286 ffff; 1,277 ffff; 1,265 ffff.

Les cristaux de bromure basique, pulvérisés, placés dans des étuves, atteignent un poids constant au bout de 2 jours à 25° et 3 h à 50°, après des pertes respectives de 1,6 et 2 %. Le diagramme de rayons X du sel initial se conserve. A 75°, le sel s'altère profondément, et n'acquiert un poids constant qu'au bout de 45 jours, accusant une perte de 52,6 %. Le résidu, amorphe aux rayons X, donne à l'analyse les rapports $Br/Ti = 0,207$, $H_2O/Ti = 0,154$ et $Br/H_2O = 1,35$.

Nous avons étudié la thermolyse du sel $TiBr_4$, $3TiO_2$, $12H_2O$ de 25 à 1000°C par analyses thermogravimétrique et thermodifférentielle. Les courbes I et II, enregistrées à température ascendante, à la vitesse de 300°C/h, sur 0,4 g de substance, sont reproduites sur la figure 2.

La décomposition suivie par analyse thermodifférentielle a été interrompue à diverses températures et les résidus solides ont été examinés par analyses chimiques et röntgénographiques. Les résultats obtenus ont permis de tracer les courbes III et IV, en portant en fonction de la température respectivement les rapports Br/Ti et Br/H_2O.

Sur la figure 2 sont également indiqués les spectres de rayons X, B désignant le spectre du sel de départ, A l'anatase, R le rutile [4] et R_1 la raie (110) de ce dernier. Les raies floues sont signalées par l'indice o, les intensités faibles et très faibles par f et ff et les traces par *t*.

D'après cette représentation quatre modalités de décomposition apparaissent, limitées aux températures de 130, 240, 600 et 900°. Elles pourront

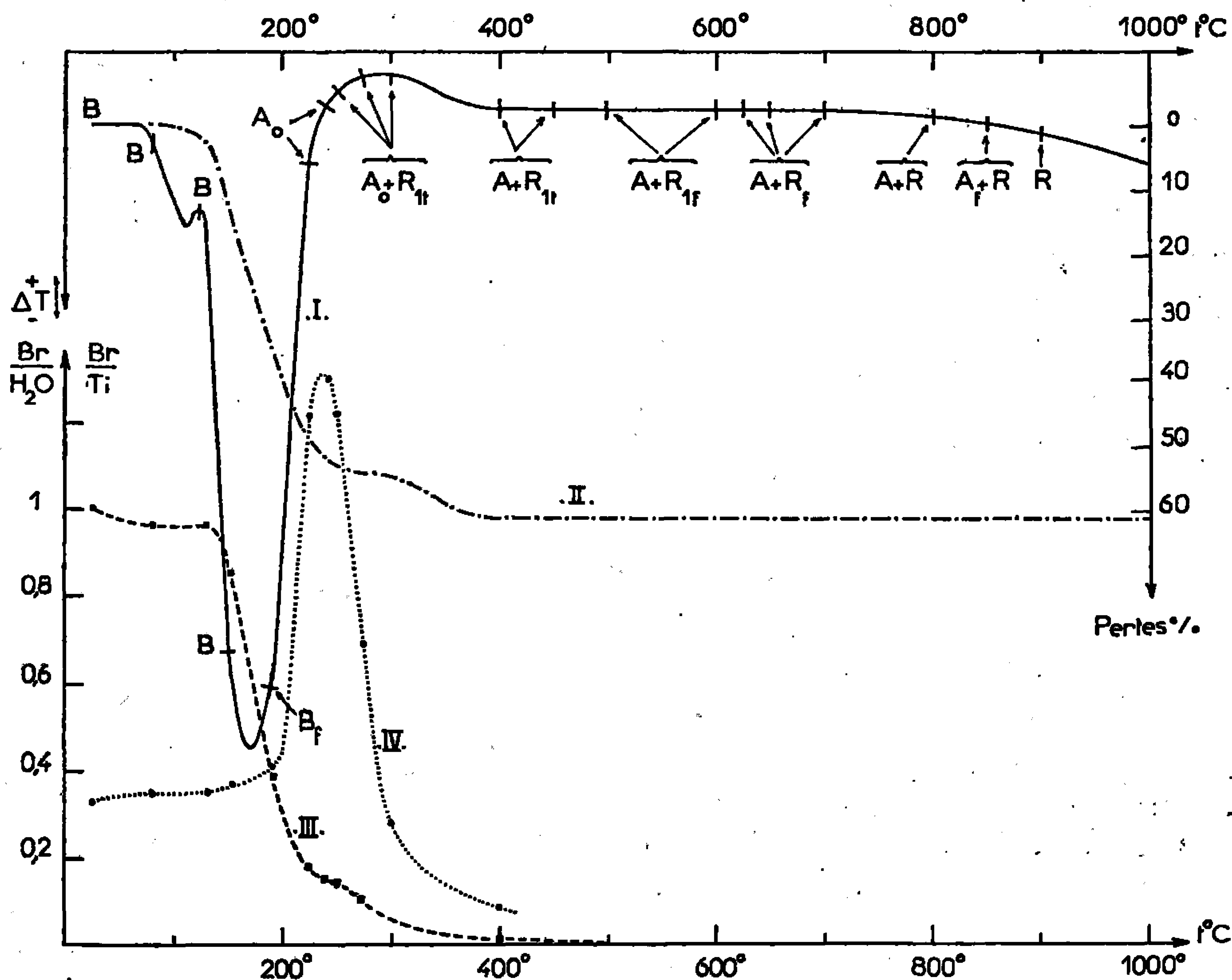


Fig. 2.

être interprétées, si l'on suppose que deux types de réaction se produisent simultanément, d'une part, la formation d'hydrates instables :



(1) $$TiBr_4, 3TiO_2, 12H_2O \rightarrow TiBr_4, 3TiO_2, n_1H_2O + (12 - n_1)H_2O,$$



(2) $$TiBr_4, 3TiO_2, n_1H_2O \rightarrow TiBr_4, 3TiO_2, n_2H_2O + (n_1 - n_2)H_2O.$$

d'autre part, la décomposition de ces hydrates :



(3) $$TiBr_4, 3TiO_2, n_1H_2O \rightarrow 4TiO_2 + 4HBr + (n_1 - 2)H_2O$$

avec formation éventuelle de sels basiques intermédiaires.

Les réactions (1) et (2) seraient vraisemblablement endothermiques, comme le sont habituellement les réactions de déshydratation. La troisième pourrait être exothermique si n_1 se rapproche de 2 étant donné que les

chaleurs de formation de TiO_2 et de HBr sont très élevées. En fait, la courbe d'analyse thermodifférentielle relative au résidu obtenu à poids constant à 75° présente un pic exothermique très net à 300°. Si la vitesse de la réaction du premier type est supérieure à celle du deuxième, le rapport Br/H_2O du résidu croît à partir de sa valeur dans le composé initial qui est de 0,333. Ceci se produit de 25 à 240°.

De 50 à 130°, les pertes thermogravimétriques faibles, la persistance du diagramme du sel initial, le léger accroissement du rapport Br/H_2O, l'effet endothermique déjà très marqué semblent dus à la formation lente d'un hydrate instable.

La deuxième étape se situe d'environ 130 à 240°. Les courbes relatives à l'analyse thermogravimétrique et au rapport Br/Ti, à pentes très abruptes, présentent des points d'inflexion situés à 260 et 240°, le rapport Br/H_2O devient maximal à 235°. A cette température, le résidu donne un diagramme dont les raies faibles et floues ont même position que celles de l'anatase. L'effet endothermique très important cesse à 240°. On peut penser que les réactions (2) et (3) se produisent simultanément.

De 240 à 600° la perte est relativement faible et l'on aboutit au palier de l'oxyde pur, tracé par analyse thermogravimétrique. Les rapports Br/H_2O diminuent, l'effet est légèrement exothermique. Le spectre de l'anatase se précise, il est net à 600°. La réaction (3) est prépondérante.

A partir de 250°, on peut déceler sur le röntgénogramme la raie R_1 la plus forte du rutile ([5]) correspondant aux plans (110).

Au-dessus de 600°, nous n'avons plus observé qu'une transformation allotropique de l'oxyde, toutes les raies du rutile sont présentes à 625°. Les spectres des deux variétés ont même intensité vers 800°, à 900° l'anatase a disparu.

L'évaporation d'une solution aqueuse de bromure neutre de titane IV conduit donc à un sel basique $TiBr_4$, $3TiO_2$, $12H_2O$, macrocristallin, que nous avons pu caractériser par ses équidistances réticulaires et les modalités de sa thermolyse, conduite sans perte de titane. A cet égard, la stabilité du sel basique est plus comparable à celle de l'hydroxyde qu'à celle du bromure neutre.

(*) Séance du 13 février 1967.

(1) K. H. Gayer et G. Tennenhouse, *Can. J. Chem.*, 37, 1959, p. 1373.

(2) P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, IX, 1963, p. 85.

(3) A. Rosenheim et O. Schütte, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 26, 1900, p. 239.

(4) L'anatase et le rutile ont été identifiés par comparaison avec les données de l'A. S. T. M., cartes n° 4 0477 et 4 0551.

(5) L'apparition d'un peu de rutile à cette température pourrait se justifier si le brome favorisait la formation de cette variété, à la manière du chlore, comme l'ont montré T. Kubo et K. Shinriki, *J. Chem. Soc. Japon*, 56, 1959, p. 149.

(Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences, esplanade de la Paix, Caen, Calvados.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur deux composés ternaires oxygénés du rhénium et du vanadium.* Note (*) de M. **William Freundlich** et Mme **Marie-Renée Lee**, présentée par M. Georges Champetier.

Un mélange équimoléculaire des oxydes Re_2O_7 et V_2O_5, chauffé à 700° en tube de silice scellé sous vide et trempé au-dessus de 450°, donne un composé rouge, formulé $VReO_6$. Le même mélange, après refroidissement lent, ou l'action directe de Re_2O_7 sur VO_2 donnent un composé vert, formulé $VReO_{5,5}$. Ce dernier forme deux hydrates à 1 et 3,5 molécules H_2O. La phase anhydre cristallise dans le système orthorhombique, de groupe d'espace $C\,mc\,2_1$ ou $C\,mcm$. Les paramètres sont : $a = 5{,}68$ Å, $b = 14{,}65$ Å, $c = 8{,}83$ Å.

Jusqu'à présent, on ignore encore complètement les composés ternaires susceptibles de se former entre les oxydes de rhénium et ceux des métaux de transition des groupes IV, V et VI *a*.

Les recherches entreprises sur ce sujet ont révélé que le rhénium, avec sa gamme importante de degrés d'oxydation, présente un domaine séduisant de synthèse d'oxydes ternaires.

Ainsi, l'oxyde de rhénium Re_2O_7, à l'état vapeur, réagit avec les oxydes suivants : ZrO_2, TiO_2, V_2O_5, Nb_2O_5, MoO_3, en donnant des composés ternaires dont les formules globales sont proches d'un rapport équimoléculaire des deux oxydes. Certaines de ces combinaisons peuvent être dégradées, comme le montre le présent travail sur le vanadium.

La nature chimique de toutes ces phases est complexe et ne peut être élucidée que par la connaissance de leur structure.

L'action de l'oxyde Re_2O_7 sur l'oxyde V_2O_5, pour un rapport équimoléculaire, conduit, selon le mode opératoire, à la formation de deux phases ternaires de composition $VReO_{5,5}$ et $VReO_6$.

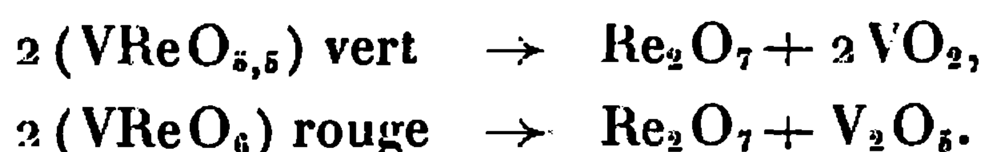
Précisons les conditions : on opère en tube de silice scellé sous vide; la réaction est totale à 700° en 12 h.

— Un refroidissement lent donne un produit vert formulé $VReO_{5,5}$.

— Une trempe effectuée au-dessus de 450°, à l'état liquide, donne un produit rouge formulé $VReO_6$.

Deux faits expérimentaux ont permis de préciser les compositions de ces deux phases :

— La décomposition thermique sous courant d'argon à 600° aboutit dans les deux cas au départ de l'oxyde Re_2O_7; mais le produit vert laisse comme résidu l'oxyde VO_2 et le produit rouge l'oxyde V_2O_5. On en déduit les réactions de décomposition, quantitatives, suivantes :



$$2\,(VReO_{5,5})\ \text{vert} \rightarrow Re_2O_7 + 2\,VO_2,$$
$$2\,(VReO_6)\ \text{rouge} \rightarrow Re_2O_7 + V_2O_5.$$

TABLEAU I.

Hydrate $VReO_{5,5}$, H_2O.

d (Å).	I.
7,30	f
6,27	f
6,02	m
4,55	TF
4,04	F
3,86	m
3,66	F
3,36	F
3,17	F
3,08	m
3,02	m
2,89	m
2,84	m
2,71	F
2,43	f
2,28	m
2,20	f

Hydrate $VReO_{5,5}$, $3,5H_2O$.

d (Å).	I.
8,34	F
6,36	tf
5,82	tf
5,60	f
5,06	TF
4,48	F
4,33	f
4,15	f
4,00	f
3,63	TF
3,52	m
3,45	m
3,27	m
3,21	m
3,10	m
3,04	f
2,94	F
2,87	f

La dernière réaction commence à une température plus basse que la première : 300° au lieu de 400°.

— L'action directe de Re_2O_7 sur l'oxyde VO_2 à 700° confirme la formation de la phase verte $VReO_{5,5}$.

Le composé $VReO_6$, phase métastable, perd facilement de l'oxygène pour donner le composé $VReO_{5,5}$. A l'état solide, il forme un verre très hygroscopique à l'air humide. Son spectre Debye-Scherrer est donné dans le tableau II.

La phase $VReO_{5,5}$, déliquescente à l'air humide, cristallise sous forme de parallélépipèdes, réguliers et transparents.

L'étude tensiométrique a permis d'identifier deux hydrates : $ReVO_{5,5}$, H_2O et $ReVO_{5,5}$, 3,5 H_2O (tableau I) dont les domaines d'existence respectifs sont : 3 à 6 et 6 à 8 mm de mercure de tension de vapeur d'eau, à 20°C.

Des monocristaux de la phase anhydre ont pu être conservés dans des capillaires en verre Lindeman scellés contenant de l'huile de vaseline, et étudiés à l'aide des goniomètres de Weissenberg et de précession de Buerger. Elle cristallise dans le système orthorhombique, de groupe d'espace $C\,mc\,2_1$ ou $C\,mcm$ ($hkl : h+k=2n$; $hol : l=2n$).

Les paramètres sont : $a = 5{,}68$ Å, $b = 14{,}65$ Å, $c = 8{,}83$ Å (tableau II). La densité pienométrique est $d = 5{,}60$, la densité théorique $d = 5{,}89$ avec $Z = 8$ molécules $VReO_{5,5}$ par maille.

TABLEAU II.

Phase $VReO_6$.

d (Å).	I.	d (Å).	I.
7,86	tf	3,98	F
6,55	tf	3,78	F
5,21	f	3,67	F
5,00	f	3,41	m
4,76	f	3,36	m
4,55	m	3,20	f
4,48	m	3,02	m
4,33	m	2,83	m
4,23	m	2,53	m

Phase $VReO_{5,5}$.

d_{obs} (Å).	d_{calc} (Å).	h, k, l.	I.	d_{obs} (Å).	d_{calc} (Å).	h, k, l.	I.
5,27	5,29	1 1 0	m	2,25	2,24	{2 4 0, 1 5 2}	m
4,52	4,54	1 1 1	F	2,18	2,20	0 0 4	f
4,39	4,41	0 0 2	m	2,14	2,14	0 6 2	f
3,77	3,78	0 2 2	F	2,11	2,11	0 2 4	f
3,72	3,70	1 3 0	F	2,03	2,04	1 1 4	f
3,66	3,66	0 4 0	f	1,97	1,97	{2 2 3, 1 7 0}	tf
3,42	3,41	1 3 1	F	1,95	1,95	1 5 3	f
3,39	3,39	{0 4 1, 1 1 2}	m	1,92	1,92	1 7 1	f
2,85	2,84	{2 0 0, 1 3 2}	F	1,89	1,89	0 4 4	f
2,57	2,57	1 1 3	f	1,85	1,85	2 6 0	f
2,50	2,50	1 5 1	f	1,82	1,83	{3 1 1, 8 0 0}	f
2,39	2,39	2 0 2	f	1,79	1,79	{0 8 1, 1 7 2}	f
2,35	2,35	0 6 1	f	1,77	1,76	3 3 0	f
2,30	2,30	1 3 3	tf	1,74	1,74	2 0 4	m
2,28	2,27	2 2 2	m				

Les mesures magnétiques effectuées indiqueraient la présence de deux degrés d'oxydation dans la phase $VReO_{5,5}$: Re^{VII} et Re^{VI}, V^{V} et V^{IV}.

Dans le cas de $VReO_6$ où le vanadium et le rhénium sont aux degrés d'oxydation maximale, on peut penser qu'il s'agit d'un perrhénate vanadique $(VO_2)(ReO_4)$.

La phase $VReO_{5,5}$ pourrait résulter d'une combinaison de perrhénate $(VO_2)(ReO_4)$ et de rhénate de vanadyle hypothétique $(VO)(ReO_4)$.

L'étude structurale approfondie, actuellement en cours, pourrait seule conclure sur la nature chimique.

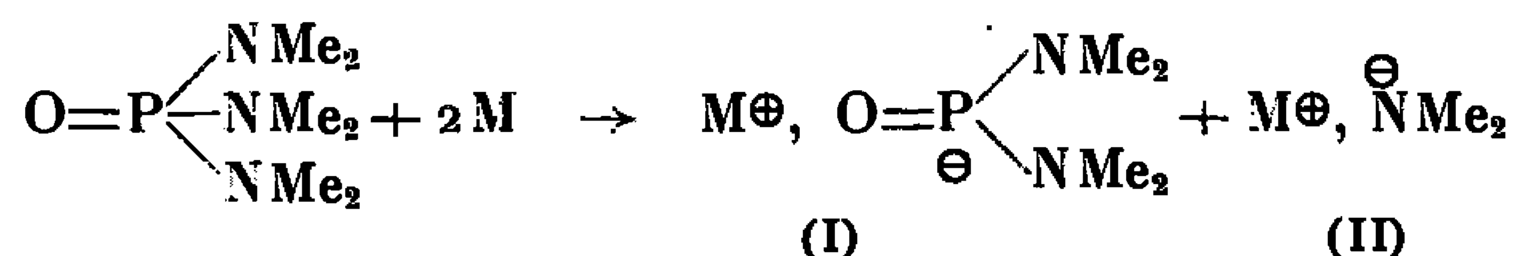
(*) Séance du 13 février 1967.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation et les propriétés des* N, N'-*tétraméthyldiamidophosphites alcalins; synthèse des phosphonamides.* Note (*) de MM. **Henri Normant**, Membre de l'Académie et **Jean-François Brault**.

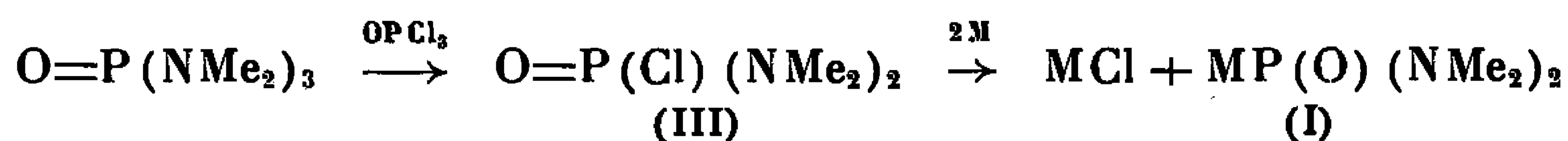
On décrit la préparation des diamidophosphites alcalins, $MP(O)(NMe_2)_2$. Ces réactifs offrent de nombreuses possibilités dans la Chimie organophosphorique; en particulier leur alcoylation conduit aux phosphonamides $RP(O)(NMe_2)_2$ où R est un groupe alcoyle simple ou fonctionnel.

L'un de nous a montré que les métaux alcalins se dissolvent dans l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT) [1]. Il en résulte, après formation d'ions-radicaux, une dégradation du solvant en deux anions [2] :



Il était intéressant aussi bien du point de vue synthétique que théorique de préparer (I) seul, exempt de (II). Ceci permettait, par une étude comparée de (I) et du mélange (I) + (II) quant à leurs propriétés nucléophiles et basiques de voir la participation propre de chaque anion dans certaines réactions de métallation et d'alcoylation.

Nous avons mis au point la préparation de (I) à partir du HMPT, produit commercial. Elle comporte deux phases dont chacune se fait avec un excellent rendement



Le passage à l'amide monochloré (III) a été réalisé par action de $OPCl_3$ [3]. L'action des métaux alcalins divisés sur (III), en milieu éther ou éther-benzène et à la température ambiante, se limite à la formation de (I).

L'acide conjugué de (I), ou $HP(O)(NMe_2)_2$ (IV), a été obtenu selon [4].

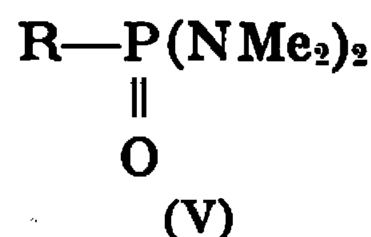
a. Métallation. — Les solutions M alcalin + HMPT, préparées en présence de benzène transforment Ph_3CH en un anion rouge. L'hypothèse, alors envisagée, d'une éventuelle stabilisation de l'ion-radical par le benzène [2] doit être rejetée. L'agent de métallation est l'ion (II) encore plus basique que $NH_2^{\ominus}$ lequel permet déjà la métallation de Ph_3CH dans le HMPT [5].

Le composé sodé (I), base faible, ne réagit pas sur Ph_3CH même au reflux du THF. Au contraire, l'acide conjugué (IV) déplace instantanément Ph_3CH de ses dérivés alcalins Ph_3CM.

Ceci confirme bien le rôle joué par $^{\ominus}NMe_2$ dans de telles métallations.

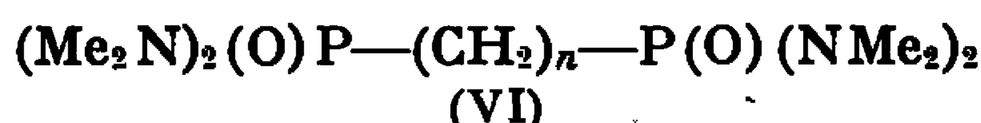
b. Alcoylation. — Quel que soit l'halogénure d'alcoyle utilisé la réaction sur (I) seul, en milieu éther, ou éther-benzène, conduit aux phosphonamides (V) dont plusieurs sont décrits dans le tableau I.

TABLEAU I.



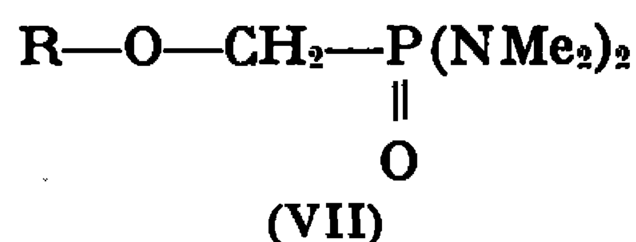
Agent alcoylant.	R.	Rdt (%).	É (°C/mm Hg).	n_D^t.	d_4^t.
CH_3Br	CH_3	44	$55\ /_{0,4}$	$1,4572_{21}$	$1,022_{24}$
C_2H_5Br	C_2H_5	61	$63,5/_{0,5}$	$1,4567_{23}$	$1,002_{26}$
n-C_3H_7Br	n-C_3H_7	50	$70\ /_{0,4}$	$1,4553_{22}$	$0,983_{24}$
n-C_4H_9Br	n-C_4H_9	62	$80\ /_{0,4}$	$1,4564_{22}$	$0,972_{24}$
n-$C_7H_{15}Br$	n-C_7H_{15}	64	$113\ /_{0,4}$	$1,4601_{22}$	$0,950_{25}$
Ph-CH_2Cl	Ph—CH_2	45	F 81°	–	–

De même les dibromures Br-$(CH_2)_n$-Br permettent de préparer les bis-phosphonamides (VI).



n.	Rdt (%).	F.
3	50	Très hygroscopique
4	50	111°

A partir des composés chlorométhylés il a été préparé les phosphonamides (VII) :



Réactif alcoylant.	R.	Rdt (%).	É (°C/mm Hg).	n_D^t.	d_4^t.
CH_3OCH_2Cl	CH_3	45	$77/_{0,6}$	$1,4567_{23}$	$1,053_{25}$
$C_2H_5OCH_2Cl$	C_2H_5	48	$80-81/_{0,5}$	$1,4542_{23}$	$1,022_{23}$
n-$C_3H_7OCH_2Cl$	n-C_3H_7	35	$78-82/_{0,5}$	$1,4494_{23}$	$0,993_{25}$
n-$C_4H_9OCH_2Cl$	n-C_4H_9	46	$96-98/_{0,5}$	$1,4533_{24,5}$	$0,993_{27}$
n-$C_4H_9SCH_2Cl$	n-C_4H_9(S)	40	$118-120/_{0,5}$	$1,4927_{22}$	$1,050_{23}$

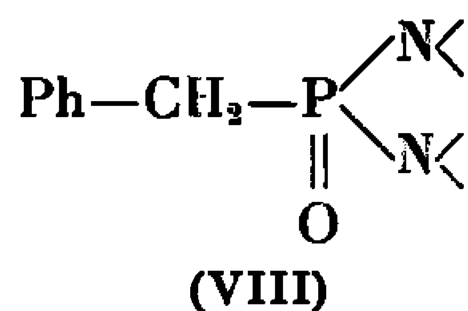
Cette méthode de synthèse paraît donc générale; elle complète le procédé de Kosolapoff [6] qui part d'un acide phosphonique :



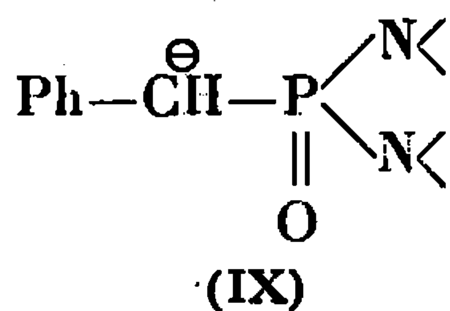
$$R-P(O)(OH)_2 \rightarrow R-P(O)Cl_2 \rightarrow R-P(O)(NR'_2)_2.$$

Il est remarquable que par cette technique $PhCH_2Cl$ conduise à (VIII) alors que son action sur (I) + (II) (solutions vieillies de M dans HMPT) engendre, outre l'amine $PhCH_2NMe_2$, le composé (X).

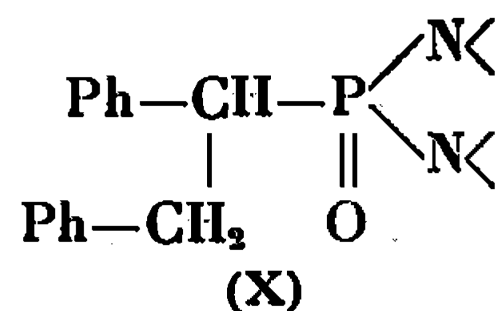
Dans ce dernier cas, la base forte (II), présente, transforme (VIII) en un carbanion (IX) qui subit l'alcoylation au fur et à mesure de son apparition :



(VIII)



(IX)



(X)

Ce mécanisme est confirmé par les faits suivants : (VIII) pur, dissous dans le HMPT, donne en présence de $NaNH_2$ un carbanion-rouge. Par action de $PhCH_2Cl$ il y a décoloration avec formation de (X). La formation de carbanions tels que (IX) est facilitée par la présence d'un groupe attracteur (phényle) et devient réalisable dans un solvant fortement basique comme le HMPT au moyen des amidures et diméthylamidures alcalins. Si une telle activation n'existe pas, cas des phosphonamides aliphatiques, il faut faire appel à des bases plus puissantes, les organo-lithiens [7].

Il a déjà été signalé que le mélange (I) + (II) réagit sur divers systèmes insaturés par addition de (I) [8]. Nous avons confirmé ces résultats par l'emploi de (I) seul.

(*) Séance du 6 février 1967.

(1) T. Cuvigny, J. Normant et H. Normant, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3503.
(2) H. Normant, T. Cuvigny, J. Normant et B. Angelo, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3442.
(3) P. Lester, U. S. Pat. nº 2.678.335, 1954.
(4) A. Szwierzak, *Bull. Acad. Polon. Sc.*, série Sc. Chim., 13, nº 9, 1965, p. 609.
(5) T. Cuvigny et H. Normant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1873.
(6) G. M. Kosolapoff et C. B. Payne, *J. Org. Chem.*, 21, 1956, p. 413.
(7) E. J. Corey et George T. Kwiatkowsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 5652.
(8) H. Normant, T. Cuvigny, J. Normant et B. Angelo, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3443.

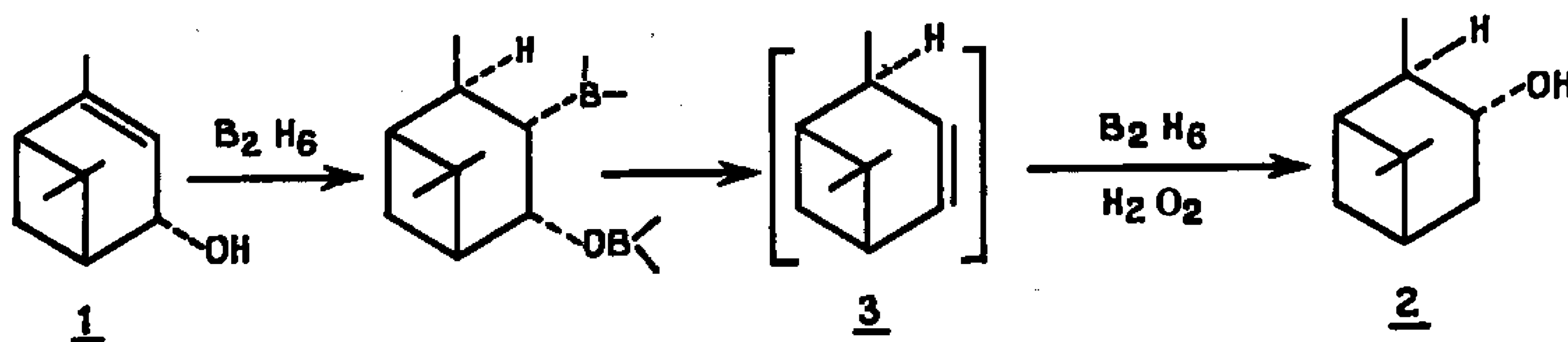
(*Laboratoire de Synthèse organique, Sorbonne, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation du δ-pinène.* Note (*) de Mme **Yvonne Chrétien-Bessière** et M. **Michel Barthélémy**, présentée par M. Paul Pascal.

Les cétones terpéniques : verbénone 5, verbanone 6 et isopinocamphone 7 donnent des énamines 9, 10 et 11. Les amines saturées correspondantes 13, 17 conduisent par des réactions d'élimination au *cis*-δ-pinène 3 ou à des mélanges d'hydrocarbures terpéniques.

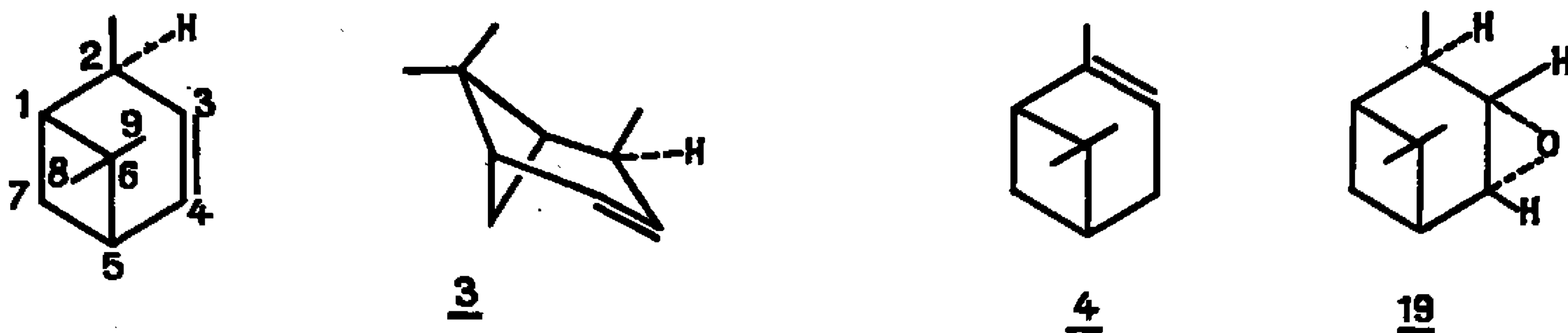
L'hydroboration-oxydation du *trans*-verbénol ([1]) ayant donné l'isopinocamphéol 2, l'un de nous a envisagé la formation intermédiaire du *cis*-pinène 3 pour expliquer cette réaction.

Dans le but de vérifier cette hypothèse et la sélectivité de l'hydroboration du *cis*-δ-pinène, nous avons cherché une méthode originale de préparation de cet hydrocarbure terpénique.



Le δ-pinène a déjà été préparé par décomposition thermique de xanthates dérivés des néoiso et isoverbanols ([2]) et très récemment par hydroboration et protolyse du verbénène ([3]), ce qui nous incite à publier nos résultats.

Nous avons envisagé des réactions d'élimination (I), (II), (III), (IV), intéressant les atomes de carbone 3 et 4 de dérivés aminés du système bicyclo-(3.1.1) heptanique.



Les énamines 9, 10, 11, de la verbénone 5, de la verbanone 6 et de l'isopinocamphone 7 n'ayant pas été étudiées sont elles-mêmes des produits intéressants.

Réactions (I) *et* (II). — La verbénone est préparée par pyrolyse, dans des solvants aprotiques (DMF, DMSO) du peroxyde mixte d'α-pinényle et de *t*-butyle 8 ([4]). La verbanone 6, obtenue par hydrogénation de la verbénone sur platine d'Adams, réagit avec les amines secondaires (pipéridine, pyrrolidine) en donnant les énamines 10 avec de bons rendements (80 %).

On peut réaliser la transformation d'énamines en alcènes par action d'un mélange équimoléculaire d'aluminohydrure de lithium et de chlorure d'aluminium. L'énamine 10 n'a pas donné de résultat dans ces conditions.

8 O.O.tBu 4

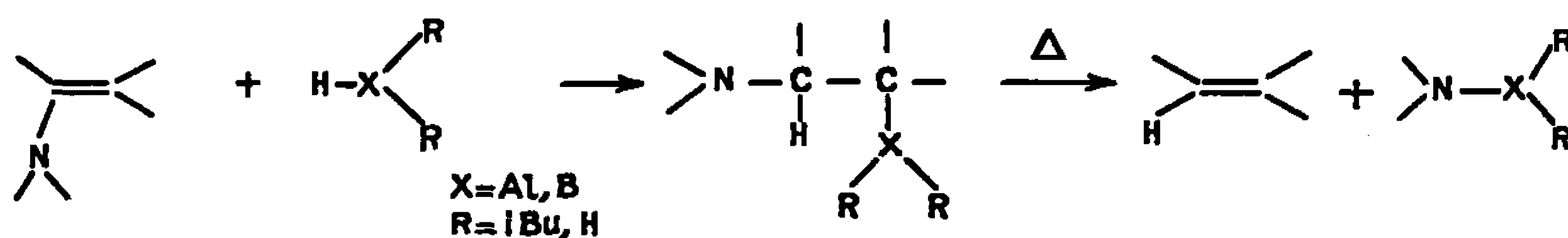
6 10 12 I

5 9 13 14 II

7 11 15 et 16 III

17 18 IV

La littérature signale la formation facile de doubles liaisons par pyrolyse des composés obtenus par addition de H-AlR$_2$ ([7]) ou H-BH$_2$ ([6]) sur des énamines :



L'énamine 10 de la verbanone avec la pyrrolidine additionne H-BH$_2$ (et non un dialcoylborane) mais les produits légers obtenus dans la pyrolyse de 12 ne sont pas des hydrocarbures terpéniques.

L'amine saturée 13 obtenue par hydrogénation de l'énamine en présence de platine d'Adams est transformée en oxyde d'amine 14 par l'eau oxygénée en milieu alcoolique. La pyrolyse de l'oxyde d'amine se fait de 100 à 135° et conduit avec des rendements de 45 à 55 % au *cis*-δ-pinène 3 stéréochimiquement pur à 95 %.

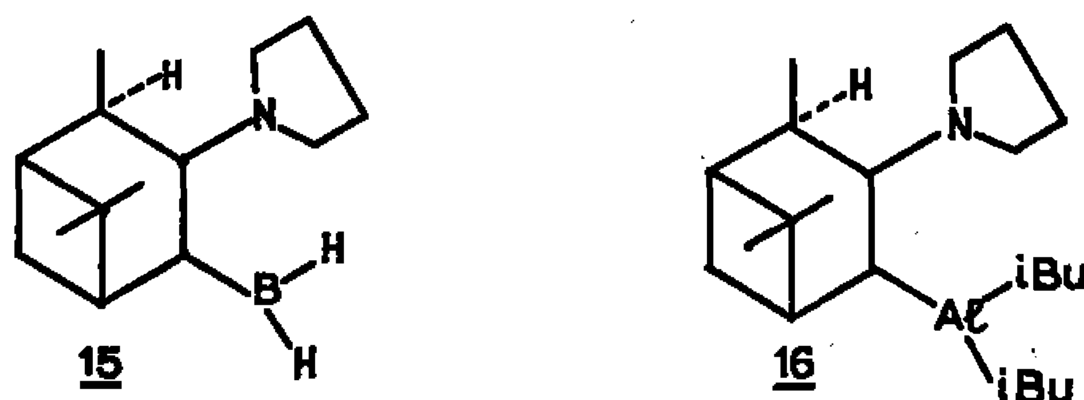
L'amine saturée 13 peut être obtenue par hydrogénation directe en présence de platine d'Adams de la diénamine 9 correspondant à la verbénone. La diénamine très instable doit être hydrogénée aussitôt après sa préparation.

Réactions (III) *et* (IV). — Les réactions d'élimination énumérées ci-dessus ont été également effectuées sur l'énamine de l'isopinocamphone.

L'isopinocamphone 7 est préparée par hydroboration-oxydation de l'α-pinène ([9]). La pipéridine ne réagit pas avec cette cétone, mais la pyrrolidine donne l'énamine 11 avec un rendement de 80 %.

Des études faites sur la préparation des énamines ([10]) ont montré que la double liaison se forme préférentiellement sur l'atome de carbone le moins substitué [([10]), ([11]), ([12])]. Effectivement l'isopinocamphone donne exclusivement avec la pyrrolidine le pyrrolidino-3 pinène-3 11 (la R.M.N. indique un proton vinylique).

L'énamine 11 additionne les dérivés $H-XR_2$ (X = B, Al; R = H, *i*-Bu).



La pyrolyse de l'aminoborane 15 ne permet pas d'isoler le produit attendu. La pyrolyse (120-150°) du dérivé aluminique 16 donne un mélange d'oléfines (en cours d'étude) avec un rendement de 70% à partir de l'énamine.

L'oxyde d'amine 18 donne par pyrolyse (100-130°) un mélange d'hydrocarbures (qualitativement identique au précédent) : α-pinène (40 %), δ-pinène (30 %) et un hydrocarbure dont nous n'avons pas encore déterminé la structure (il s'agit d'un produit de transposition qui n'est ni le bornylène, ni le camphène, mais probablement un fenchène).

Le *cis*-δ-pinène, obtenu par la réaction (II), hydrogéné dans le méthanol en présence de platine d'Adams donne un mélange de *cis* (95 %) et *trans* (5 %) pinanes (comparaison en CPV sur tricyanoéthoxypropane avec des échantillons authentiques).

L'hydrogénation du δ-pinène en présence de nickel Raney ou de platine d'Adams dans l'éther à 0° montre une isomérisation partielle en α-pinène.

L'action du diborane sur le δ-pinène confirme l'hypothèse faite pour expliquer le résultat de l'hydroboration du *trans*-verbénol 1 : en effet, par hydroboration-oxydation du δ-pinène, on obtient l'isopinocamphéol 2 [comparé avec un échantillon authentique préparé selon ([9])].

L'action de l'acide *p*-nitroperbenzoïque ([13]) donne avec un rendement pratiquement quantitatif l'époxyde 19 caractérisé par son spectre R. M. N.

Constantes physiques. — Les pouvoirs rotatoires sont pris à 25° sur des solutions alcooliques à 5 % sauf précision contraire.

α-pinène 4 $(\alpha)_D$ — 42°,5; verbénone 5 $(\alpha)_D$ — 170°; verbanone 6 $(\alpha)_D$ — 55°,3; pinocamphone 7 $(\alpha)_D$ — 13°.

Diénamine verbénone-pyrrolidine 9 : $É_{0,005}$ 85°; $(\alpha)_D$ + 29° dans le cyclohexane. Ultraviolet (cyclohexane) : λ_{max} 296 mμ, ε = 17 000. Infrarouge : bande très intense à 1600 cm^{-1}.

R. M. N. : 1 H(C^3) $4,6.10^{-6}$; 2 H(C^{10}), deux doublets à 4,11 et 4,15; $CH_3(C^9)$ à 1,35; $CH_3(C^8)$ à 0,88.

Énamine verbanone-pyrrolidine 10 : $É_{0,004}$ 70°; (α_D) + 11° (cyclohexane). Ultraviolet (cyclohexane) : λ_{max} 248 mμ, ε 5 875. Infrarouge : bande éthylénique intense, 1610 cm^{-1}.

R. M. N. : 1 H(C^3) à $4,4.10^{-6}$; $CH_3(C^{10})$, doublet à 1,05; $CH_3(C^9)$ à 1,3; $CH_3(C^8)$ à 0,96.

Énamine pinocamphone-pyrrolidine 11 : $É_{0,008}$ 74°. Infrarouge 1610 cm^{-1}.

R. M. N. : 1 H(C^4), doublet à $4,65.10^{-6}$; $CH_3(C^{10})$, doublet, à 1,05; $CH_3(C^9)$ à 1,25; $CH_3(C^8)$, à 0,85.

Amine saturée 13 : $É_{0,004}$ 58°; $(\alpha)_D$ + 8°7,. Infrarouge : 2780 cm^{-1}. Analyse : $C_{14}H_{25}N$, M = 207,35; calculé %, C 81,16; H 12,07; N 6,76; trouvé %, C 80,89; H 12,06; N 6,82.

δ-pinène 3 : $É_{14}$ 50°; $(\alpha)_D$ — 55°. Infrarouge : 730 cm^{-1}. Analyse : $C_{10}H_{16}$, M = 126,23; calculé %, C 88,23; H 11,75; trouvé %, C 88,36; H 11,80.

R. M. N. : 2 H, multiplets à 6 et $5,45.10^{-6}$; $CH_3(C^{10})$, doublet à 1,05; $CH_3(C^9)$ à 1,3; $CH_3(C^8)$ à 1.

Époxy-3.4 pinane 19 : $É_{20}$ 96°. Analyse : $C_{10}H_{16}O$, M = 152,23; calculé %, C 78,94; H 10,52; O 10,53; trouvé %, C 78, 73; H 10,70; O 10,70.

R. M. N. : 1 H(C^3), 2 doublets, à $2,8.10^{-6}$; 1 H(C^4), deux doublets à 3,18; $CH_3(C^{10})$, doublet à 1,07; $CH_3(C^9)$, à 1,25; $CH_3(C^8)$ à 1,02.

Nous ne donnons dans cette Note qu'un résumé de travaux en cours. Des précisions et les résultats complets seront présentés dans une publication ultérieure.

M. P. Teisseire, de la Société Roure Bertrand, nous a adressé un échantillon de diisobutylaluminium.

(*) Séance du 16 janvier 1967.

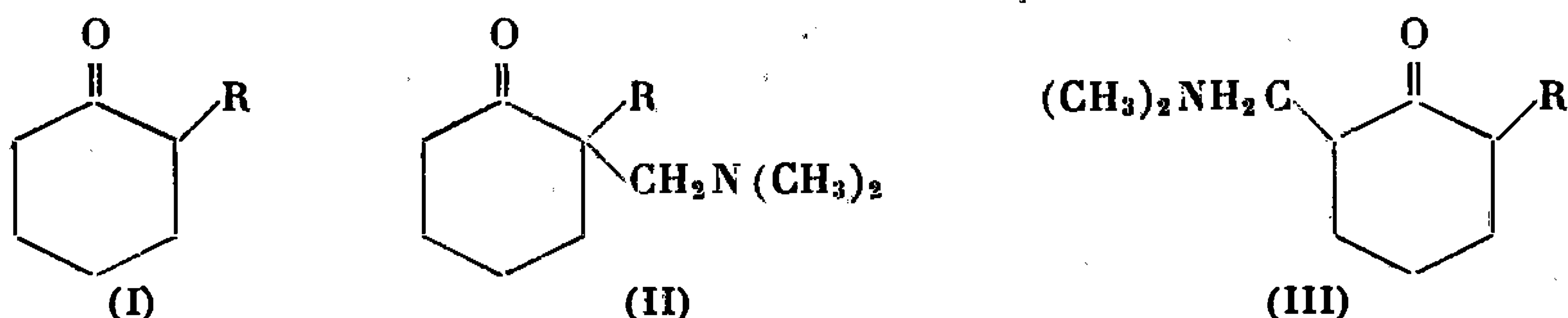
(1) Mme Y. Chrétien-Bessière, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2182.
(2) H. Schmidt, *Chem. Ber.*, 80, 1947, p. 520.
(3) G. Zweifel et C. C. Whitney, *J. org. Chem.*, 31, 1966, p. 4178.
(4) Mme Y. Chrétien-Bessière et J. P. Monthéard, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(5) R. Lalande et C. Filliatre, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 792.
(6) J. W. Lewis, A. A. Pearce, *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 2039.
(7) L. J. Zakharkin et L. A. Savina, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R.*, Ser. Khim., 1964, p. 1677.
(8) J. W. Lewis et P. P. Lynch, *Proc. Chem. Soc.*, 1963, p. 19.
(9) H. C. Brown et G. Zweifel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2544.
(10) F. Johnson et A. Whitehead, *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 3825.
(11) S. K. Malhotra et F. Johnson, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 4027.
(12) W. D. Gurowitz et M. A. Joseph, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 4433.
(13) M. Vilkas, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1401.

(Laboratoire de Chimie de l'E. N. S.,
24, rue Lhomond, Paris, 5e,
Laboratoire de Mécanismes réactionnels associé au C. N. R. S.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réaction de Mannich appliquée aux alcoyl-2 cyclanones.* Note (*) de MM. **Gérard Descotes** et **Serge Laurent**, présentée par M. Charles Dufraisse.

La réaction de Mannich appliquée aux alcoyl-2 cyclanones (I) donne un mélange d'isomères (II) et (III) dont les proportions sont estimées d'après la nature des substituants. Une isomérisation intermoléculaire de (II) en (III) est mise en évidence.

Une récente publication ([1]) nous oblige à présenter nos propres résultats concernant la réaction de Mannich appliquée aux alcoyl-2 cyclanones (I). Nous avons observé, comme G. L. Buchanan et A. C. W. Curran dans le cas de la cyclopentanone, une isomérisation des bases de Mannich isomères (II) et (III).



Pour un temps identique de réaction (5 mn), les mélanges de (II) et (III) sont estimés par C. P. V. (Versamid 900 à 5 % sur chromosorb W à 150°) après identification selon des méthodes spectrales (RMN). Le tableau I montre l'influence de R sur les pourcentages respectifs en (II) et (III) et la formation préférentielle de l'isomère (III) pour des substituants volumineux.

TABLEAU I.

(I) R.	Rdt %.	(II) %.	t_R (mn).	É (°C).	n_D^{25}.	F (°C) chlorhydrate.
CH_3	72	24	4,11	44/0,4	1,4658	160 (dioxanne)
C_2H_5	76	16	6,05	–	–	–
i-C_3H_7	74	1	7,14	–	–	-
C_6H_5	94	0	–	–	–	-

(I) R.	Rdt %.	(III) %.	t_R (mn).	É ou F (°C).	n_D^{25}.	F (°C) chlorhydrate.
CH_3	72	76	1,43	49/0,3	1,4605	181 (alcool)
C_2H_5	76	84	2,33	60/0,3	1,4617	159 (dioxanne)
i-C_3H_7	74	99	2,57	67/0,4	1,4632	166 (dioxanne)
C_6H_5	94	100	7,08	48 (hexane)	–	170 (alcool)

L'étude de l'influence de quelques conditions expérimentales de la réaction de Mannich a été abordée. Le tableau II montre, ainsi, que les rendements sont plus importants dans les solvants aprotiques, sans sélectivité particulière pour (I, $R = CH_3$).

TABLEAU II.

	Rdt %.	% II ($R = CH_3$).	% III ($R = CH_3$).
Solvants aprotiques :			
Nitrométhane	86	30	70
Dichloro-1.2 éthane	84	41	59
Dioxanne	72	24	76
Diméthoxy-1.2 éthane	53	52	48
HMPT	20	33	67
Solvants protiques :			
Acide acétique	78	34	66
Alcool absolu	65	49	51
Eau	63	60	40
Glycol	42	31	69

Mais le temps de réaction montre une nette évolution des pourcentages de (II) et (III) favorisée en milieu acide. On constate, d'après le tableau III, une isomérisation totale de (II) en (III). Cette isomérisation résulte d'un *échange intermoléculaire* puisque le traitement du chlorhydrate de (II; $R = CH_3$) avec l'isopropyl-2 cyclohexanone (I; $R = i\text{-}C_3H_7$), conduit au bout de 8 h de chauffage à 40 % de (III; $R = CH_3$) et 60 % de (III; $R = i\text{-}C_3H_7$).

TABLEAU III.

	Solvant.	Durée (h).	Rdt % (III).
(I) $R = CH_3$	Alcool	100	40
	Nitrométhane	10	70
	Dioxanne	8	68
(I) $R = C_2H_5$	»	4	74
(I) $R = i\text{-}C_3H_7$	»	2	74

Cette isomérisation conduit donc à la seule aminométhyleyelanone (III) qui avait été observée pour la réaction de Mannich des cyclanones dissymétriques [(3), (4), (5)]. L'étude est actuellement poursuivie avec les alcoyl-3 cyclohexanones (6).

(*) Séance du 13 février 1967.

(1) G. L. BUCHANAN et A. C. W., CURRAN, *Chem. Comm.*, 21, 1966, p. 773; *Chem. and Indust.*, 4, 1967, p. 156.
(2) H. O. HOUSE et B. M. TROST, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 1339.
(3) T. TAKAHASHI, MIKIOHORI et K. OKAMURA, *Yakugaku Zasshi* (Kyoto), 78, 1958, p. 18; *Chem. Abst.*, 52, 1958, 10 913.
(4) W. E. BACHMANN et L. B. WICK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 3388.
(5) A. N. KOST et I. P. SUGROBOVA, *Vestn. Mosk. Univ.*, Ser. II, Khim., 18, n° 3, 1963, p. 75; *Chem. Abst.*, 59, 1963, 7460 *a*.
(6) S. LAURENT, *Thèse C. N. A. M.*, Lyon, 1967.

(*Laboratoire Chimie organique II, E.S.C.I.L.*, 93, *rue Pasteur, Lyon*, 7e, *Rhône*.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le mécanisme de l'action de l'acide chlorhydrique concentré sur les cyclohexanediols-1.3.* Note (*) de M. **Louis Savidan** et Mme **Françoise Chanon**, présentée par M. Georges Champetier.

L'acide chlorhydrique en solution concentrée réagit avec le cyclohexanediol-1.3 pour donner les dérivés dihalogénés 1.3 et 1.4. On étudie le mécanisme et l'on montre qu'il y a formation de produits éthyléniques, puis addition et substitution. Le cyclohexylbenzène est le principal sous-produit.

Dans le but de préparer les dichloro-1.3-cyclohexanes, nous avons utilisé la réaction de l'acide chlorhydrique avec le cyclohexanediol-1.3. Mais comme d'autres auteurs [(1), (2), (3)] nous obtenons un mélange complexe. Ce fait avait conduit Rothstein (1) à formuler dès 1930, l'hypothèse de la formation intermédiaire de composés éthyléniques. Nous avons repris cette étude en faisant agir à diverses températures une solution maintenue saturée en gaz chlorhydrique sur le diol. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant, où les températures indiquées sont celles du bain dans lequel est plongé le ballon réactionnel, muni d'un réfrigérant et d'un agitateur mécanique.

Produit formé.	Exp. 1 (diol brut 40°).	Exp. 2 (diol brut 85°).	Exp. 3 (diol *cis* 95°).	Exp. 4 (diol *trans* 95°).	Exp. 5 (diol brut 110°).	Exp. 6 (diol brut 120°).	Exp. 7 (diol brut 135°).
Cyclohexadiène.....	0 %	0 %	1 %	2 %	1 %	2 %	1 %
Cyclohexène-3-ol....	24	7	0	0	0	0	0
Chlorocyclohexanols.	76	40	9	9	5	5	3
Dichloro-1.4 *trans*...	0	21	32	32	30	27	24
Dichloro-1.3 *cis*.....	0	13	20	20	14	9	7
Dichloro-1.4 *cis*.....	0	9	26	25	17	15	12
Cyclohexylbenzène..	0	7	11	13	33	42	53

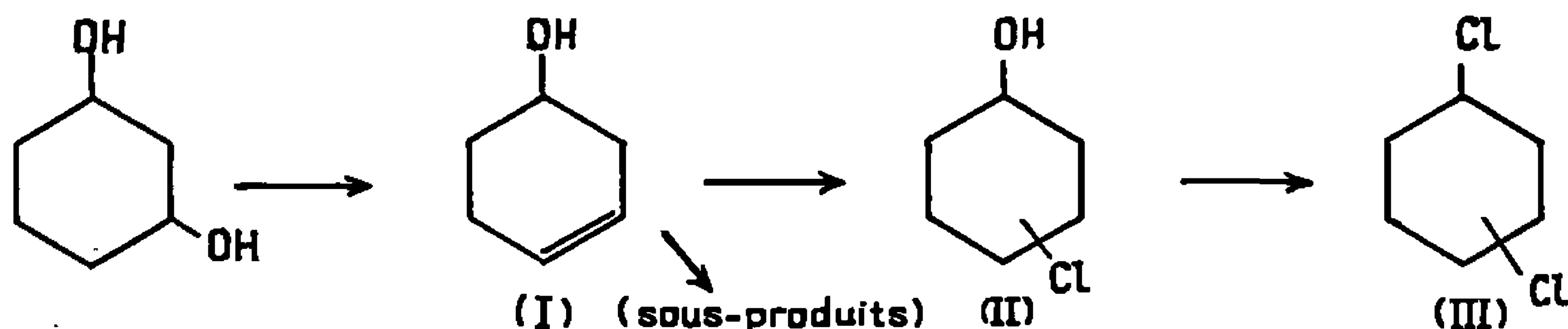
Les dichlorocyclohexanes non séparables par distillation (60°/3 mm) ont été identifiés par une étude simultanée en infrarouge et en chromatographie en phase gazeuse des différentes coupes de distillation.

Raies caractéristiques en infrarouge (4) : Dichlorocyclohexane-1.4 *trans* (785 et 760 cm^{-1}); dichlorocyclohexane-1.4 *cis* (777 et 690 cm^{-1}); dichlorocyclohexane-1.3 *cis* (758 et 719 cm^{-1}).

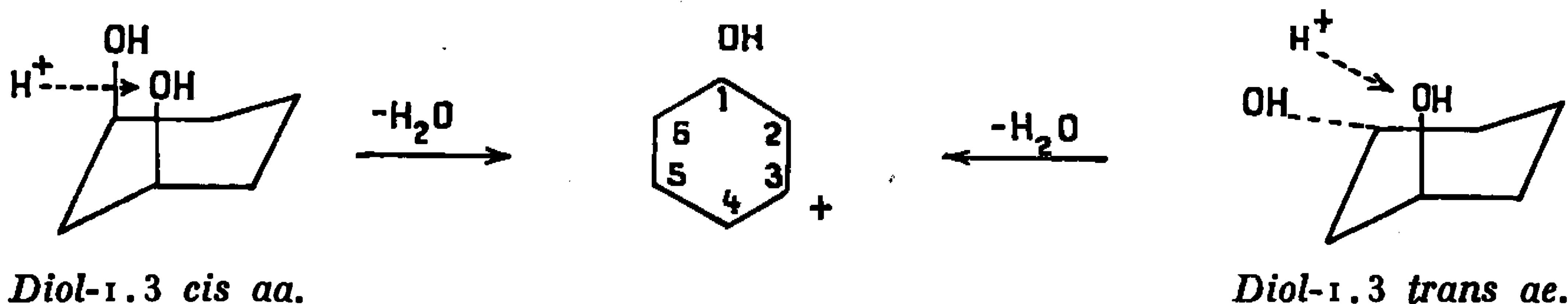
Ce tableau montre qu'à basse température dominent le cyclohexène-3-ol et les chlorocyclohexanols; ils font place, quand la température augmente aux dichlorocyclohexanes, puis au cyclohexylbenzène dont le pourcentage s'accroît régulièrement. Cela suggère pour la formation des dérivés dichlorés, une réaction en trois étapes : déshydratation, addition, substitution.

On a vérifié que l'intermédiaire (I) [préparé selon (5)], avec HCl à 85° donne surtout (III) et que la substitution complète de l'oxhydryle de (II) [préparé selon (6)], ne se fait qu'au-delà de 110°. Les sous-produits ont

comme intermédiaire le diène résultant de la déshydratation totale de (I); on ne les obtient pas à partir de (II).



1. Déshydratation. — L'identité des résultats obtenus avec les diols *cis* et *trans* [séparés par les esters boriques ([7])], implique l'existence d'un intermédiaire commun, et exclut une substitution SN_2 du premier OH par Cl. Effectivement les conformations préférentielles, *aa* pour le diol *cis* et *ae* pour le diol *trans*, présentent dans les deux cas un OH axial favorisant la réaction d'élimination. Le carbocation formé est le même pour les diols *cis* et *trans*.

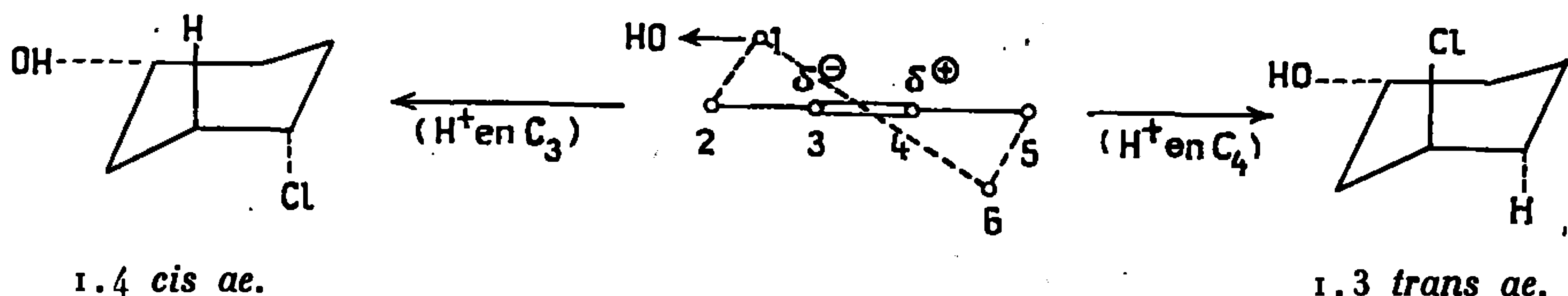


Diol-1.3 *cis aa.* *Diol*-1.3 *trans ae.*

La déshydratation se fait uniquement en 3.4 car on ne trouve ni le cyclohexène-2-ol ni ses dérivés. Nous avons obtenu le même résultat en présence de H_2SO_4, comme par ailleurs Emel'Yanow sur alumine ([8]).

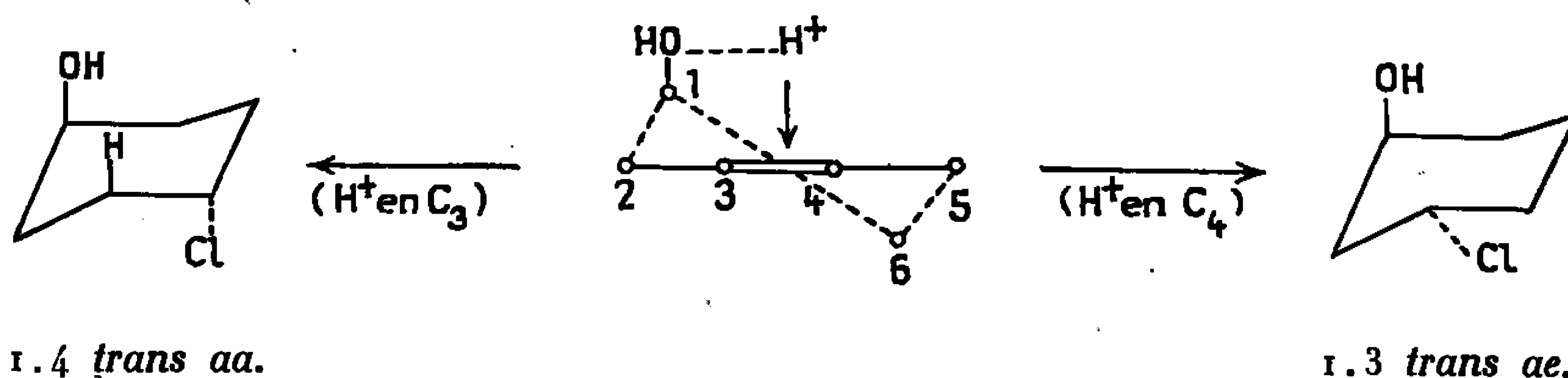
C'est vraisemblablement l'assistance apportée par l'OH de la deuxième fonction qui favorise l'élimination du proton 4 par rapport à celle du proton 2, car nous avons constaté expérimentalement que le cyclohexane-diol-1.4 se déshydrate plus difficilement. On voit sur modèle moléculaire que le second OH y est en position moins favorable pour assister le départ du premier.

2. Addition. — Si l'on adopte la forme semi-chaise pour le cyclohexène-3-ol, on sait que l'épimère le plus favorisé a un OH équatorial. Une addition diaxiale *trans* donne les chlorocyclohexanols-1.4 *cis* (*ae*) et 1.3 *trans* (*ae*), le premier plus abondant car OH, polarisant légèrement la double liaison oriente l'attaque de H^+ sur C_3 :



1.4 *cis ae.* 1.3 *trans ae.*

Par contre, l'OH axial n'a pas d'influence polarisante mais assiste l'attaque axiale du proton, du même côté du plan de la double liaison que lui. L'addition diaxiale donne cette fois les chlorocyclohexanols-1.4 *trans* (*aa*) et 1.3 *trans* (*ae*).



1.4 *trans aa*. 1.3 *trans ae*.

Selon ce mécanisme on peut prévoir l'absence de l'isomère 1.3 *cis* et la prépondérance de 1.4 *cis* sur 1.4 *trans* et 1.3 *trans*. Van Dort a trouvé effectivement [9] pour l'addition de HCl à température ambiante sur le chloro-4-cyclohexène (même mécanisme) : 50 % *cis*-1.4, 21 % *trans*-1.4, 25 % *trans*-1.3, 4 % *cis*-1.3. Ces chiffres sont à rapprocher des nôtres, notamment exp. 2 (85°).

3. Substitution. — Les proportions de dichlorocyclohexanes que nous avons obtenues suggèrent une inversion de la configuration des produits de l'étape précédente : l'isomère 1.3 est absent et c'est le 1.4 *trans* qui domine. On peut en conclure que la substitution par un chlore de l'oxhydryle du chlorocyclohexanol est purement SN_2. Nous sommes ici en contradiction avec un autre résultat de Van Dort qui trouve de l'isomère 1.3 *trans* au cours de l'attaque en tube scellé du cyclohexanediol-1.3 par HCl. Mais les conditions expérimentales diffèrent beaucoup des nôtres.

Réactions accessoires. — Nous trouvons à côté des dérivés halogénés une petite quantité de carbures en C_6 où domine le cyclohexadiène, et du cyclohexylbenzène. On a vérifié qu'ils ne proviennent pas des chlorocyclohexanols, plus faciles à substituer qu'à déshydrater, ni des chlorocyclohexanes. Par contre on en obtient toujours au cours de la réaction du cyclohexène-3-ol avec HCl. La formation de cyclohexadiène en milieu acide n'a rien d'inattendu, mais il apparaît à une température plus élevée que ce dernier intermédiaire. La teneur en cyclohexadiène reste très faible alors que celle en cyclohexylbenzène est rapidement croissante avec la température, pour atteindre 53 % à 135°.

Nous avons constaté que le cyclohexadiène se condense facilement en présence de HCl pour donner du cyclohexylbenzène (90 %) et nous avons envisagé la formation de ce dernier par une réaction de Friedel et Crafts entre le cyclohexène et le benzène : la dismutation du cyclohexadiène en ces deux carbures est en effet classique [[10], [11], [12]], ainsi que la condensation benzène-cyclohexène [13]. Mais noue n'avons isolé aucun de ces

deux composés et d'autre part le seul produit formé dans la réaction du benzène sur le cyclohexène en milieu HCl est le chlorocyclohexane.

Il semble que le cation dérivé du cyclohexène-3-ol (ou du cyclohexadiène) se condense avec un autre cycle. Mais cette condensation précède de toute façon une aromatisation du système éthylénique formé. L'étude de ce mécanisme est en cours.

(*) Séance du 23 janvier 1967.

([1]) Rothstein, *Ann. Chim.*, 14, 1930, p. 569.
([2]) Cornubert, A. Rio et P. Sénéchal, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 46-74.
([3]) Van Dort, *Thèse*, Université de Leyde, Pays-Bas, 1963, p. 60.
([4]) *Ibid.*, p. 65.
([5]) Senderens, *Comptes rendus*, 180, 1925, p. 790.
([6]) L. Nlowen et P. A. Robins, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 320-326.
([7]) J. Dale, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 922-930.
([8]) N. P. Emel'yanow, *Sb. Nauch. Rabot. Acad. Nauk. Belorusk S. S. R., Inst. Fiz. Org. Chem.*, n° 9, 1961, p. 12-21.
([9]) Van Dort, *Thèse*, p. 25.
([10]) B. V. Erofeev, S. F. Naumova et L. G. Tsykalo, *Dokl. Acad. Nauk. Belorusk S. S. R.*, 6, 1962, p. 313-315.
([11]) R. J. de Kock et E. Havinga, *Rec. Trav. Chim.*, 79, 1960, p. 922-934.
([12]) C. S. Marvel et Gordon, E. Hartzell, *J. Amer. chem. Soc.*, 81, 1959, p. 448-452.
([13]) *Organic Synthèses*, Coll., 2, p. 151.

(Département de Chimie organique, Faculté des Sciences, place Victor-Hugo, Marseille, Bouches-du-Rhône.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la photochloration du n-propylbenzène.*

Note (*) de MM. **Iradj Partcham Azad** et **André Guillemonat**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans les conditions précisées dans cette Note la photochloration du *n*-propylbenzène a donné pour 100 g de produits chlorés, 56 g de phényl-1 chloro-1 propane, 19 de phényl-1 chloro-2 propane, 12 de phényl-1 chloro-3 propane et 13 g de produits non identifiés.

La photochloration des alkylbenzènes n'a guère été étudiée que pour les premiers termes de la série : toluène et éthylbenzène. Tout récemment cependant un travail sur la photochloration du *n*-butylbenzène a été publié par G. A. Russel et coll. ([1]).

Dans le cadre d'une étude d'ensemble sur la photochloration des alkylbenzènes nous avons commencé par celle du *n*-propylbenzène pour laquelle nous n'avons trouvé aucune donnée dans la littérature. La chloration s'est effectuée à la lumière de deux lampes à filament de tungstène de 150 W chacune. Elle a été arrêtée lorsque l'hydrocarbure eut fixé 27 % de son poids de chlore. Ce qui correspond sensiblement à 1 at-g de chlore par mole d'hydrocarbure.

Pour permettre l'identification et le dosage des produits obtenus, il nous a fallu disposer d'échantillons purs des phényl-1 chloro-1 propane, phényl-1 chloro-2 propane et phényl-1 chloro-3 propane. Ce dernier est dans le commerce. Le premier est facile à obtenir.

Par contre, le second présente quelques difficultés de synthèse. En effet, les différentes méthodes que nous avons employées pour préparer le phényl-1 propanol-2 ont conduit à des mélanges avec l'*o*-tolyl-1 éthanol-1. La séparation a néanmoins pu être effectuée et la pureté des produits a été vérifiée par la spectrographie R. M. N. Nous nous proposons de revenir sur les transpositions constatées au cours de cette préparation.

Le mélange des produits de photochloration du *n*-propylbenzène a été chromatographié en phase gazeuse sur colonne de « Siliconé gum rubber (méthyl) GE SE 30 ». On a constaté que le phényl-1 chloro-1 propane et le phényl-1 chloro-2 propane avaient le même temps de rétention et constituaient 75 % du total des produits chlorés. Le phényl-1 chloro-3 propane constitue 12 % du même total. Les impuretés contenues dans le carbure de départ sont vraisemblablement responsables de la présence de produits chlorés non identifiés (13 % du total des produits chlorés).

Les proportions respectives de phényl-1 chloro-1 propane et de phényl-1 chloro-2 propane ont pu être déterminées par le spectre R. M. N. du mélange. On arrive alors au résultat suivant : dérivé α-chloré, 56 %; dérivé β-chloré, 19 %; dérivé γ-chloré, 12 %, autres produits chlorés non identifiés, 13 %.

Ces résultats sont à comparer avec ceux donnés par G. A. Russel et coll. [1] qui indiquent pour les réactivités vis-à-vis du chlore des quatre positions α, β, γ, δ du *n*-butylbenzène, respectivement 5,9; 2,7; 4,0; 1,0. Il y a lieu cependant de remarquer que les conditions expérimentales ne sont pas les mêmes dans les deux cas, l'auteur précité arrêtant la chloration lorsque le chlore fixé atteint au maximum 5 mole %.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — L'appareil utilisé est un réacteur de 500 cm^3 en verre pyrex, muni à sa partie inférieure d'un robinet. Il comprend à l'intérieur un serpentin de refroidissement où circule de l'eau et il est muni de deux arrivées de gaz, une pour l'azote, l'autre pour le chlore. Un refroidissement supplémentaire est procuré par un ventilateur. Avec une lampe à 5 cm du réacteur et l'autre à 8 cm la température n'a pas dépassé 28°C. Le *n*-propylbenzène utilisé était à 94 % de pureté. La fixation de chlore est assez lente. Calculée en proportion de la masse d'hydrocarbure traité, elle est de 3 % après 1 h 15 mn, de 5,5 % après 3 h et n'atteint 30 % qu'après 12 h 30 mn.

On arrête alors l'opération et l'on chasse le chlore et l'acide chlorhydrique d'abord par un barbotage d'azote, puis par aspiration à la trompe à eau. Le chlore total dans le mélange est alors dosé, il est de 27 g pour 100 g d'hydrocarbure, ce qui correspond à peu près à 1 at-g/mole. L'hydrocarbure non chloré représente 6 % de la masse mise en œuvre.

Sur les 27 g de chlore fixés, pour 100 g d'hydrocarbure, 22 sont hydrolysables à la monoéthanolamine.

Les proportions relatives de dérivés α et β chlorés dans le mélange de ces deux produits ont été déterminés par l'importance des signaux de résonance magnétique nucléaire donnés par les hydrogènes des groupes CH_3. Pour le dérivé α-chloré le signal est à $0{,}95.10^{-6}$ alors qu'il est à $1{,}42.10^{-6}$ pour le dérivé β-chloré.

(*) Séance du 30 janvier 1967.

(1) G. A. RUSSEL, AKIHIKO ITO et D. G. HENDRY, *J. Amer. Chem. Soc., vol.* 85, 1963, p. 2976.

(*Département de Chimie organique,*
Faculté des Sciences,
place Victor-Hugo, Marseille, 3e, *Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Emploi de l'hexaméthylphosphorotriamide (H. M. P. T.) comme solvant cryoscopique.* Note (*) de M. **Jean Ducom**, présentée par M. Henri Normant.

La valeur de la constante cryoscopique du H. M. P. T. a été déterminée. Elle est égale à 6,93 ± 0,07. On montre ainsi la possibilité d'utiliser ce solvant en cryoscopie.

Le H. M. P. T., solvant dipolaire aprotique, est de plus en plus utilisé aussi bien pour des composés minéraux que pour des composés organiques. En particulier, son emploi dans la chimie des organomagnésiens a conduit à des résultats très intéressants ([1]). Nous avons donc pensé utiliser ce produit en cryoscopie, méthode permettant d'étudier d'éventuelles associations. La bibliographie paraît muette sur cette question.

Le point de fusion de l' « hexamétapol » n'était pas indiqué avec précision. On trouvait dans la littérature des valeurs allant de 4 à 7°C ([2]). En employant un produit soigneusement purifié (conservé sous atmosphère inerte après bidistillation sous vide sur hydrure de lithium et d'aluminium, avec rentrée d'argon par capillaire), nous avons déterminé une température de fusion de 7,20°C. Cette valeur est plus élevée que toutes celles précédemment données.

Pour les cryoscopies nous avons utilisé la méthode de cristallisation commençante, les températures étant relevées au moyen d'un thermomètre type Beckman au 1/100 de degré. Les premiers essais ont révélé une mauvaise reproductibilité dans les résultats. Nous avons pu montrer qu'un bref contact des solutions avec l'atmosphère suffisait à faire baisser sensiblement leur point de fusion. Il a donc été nécessaire d'effectuer toutes les mesures en atmosphère inerte.

Par suite de l'existence d'associations entre l'« hexamétapol » et de nombreux composés ([3]), le choix des produits permettant de déterminer la constante cryscopique est assez réduit, limité pratiquement aux seuls carbures d'hydrogène. Nous avons utilisé : le xylène, la tétraline et la décaline, soigneusement distillés et séchés. En changeant la concentration des solutions, on remarque une variation de la constante. Ceci nous conduit à penser que dans l'« hexamétapol », même en solution diluée, ces corps ne se comportent pas de façon idéale. Pour obtenir un résultat significatif, il faut donc extrapoler à dilution infinie.

Pour chaque produit, nous avons utilisé 10 à 20 concentrations différentes, allant de 0,05 à 0,22 mole/kg. Nous avons ensuite tracé, par la méthode des

moindres carrés, la droite donnant la constante cryoscopique en fonction de la concentration et obtenu les valeurs limites suivantes :

— xylène : 6,94;
— tétraline : 6,92;
— décaline : 6,93.

Nous pouvons donc adopter pour la constante cryoscopique de l' « hexamétapol » la valeur K = 6,93 ± 0,07°C/mole/kg.

On peut déduire une chaleur de fusion calculée :

$$\Delta H_f = 22{,}6 \text{ cal/g}.$$

La valeur trouvée pour la constante cryoscopique de l'« hexamétapol » se révèle suffisamment élevée pour permettre des études d'association dans ce solvant. Nous sommes en train d'appliquer cette méthode aux dérivés organomagnésiens.

(*) Séance du 30 janvier 1967.

(1) J. Normant, *Thèse*, 1963; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1888.

(2) J. E. Hofman, A. Schriesheim et D. D. Rosenfeld, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 2523.

(3) A. C. Kinnis, U. S. 2.756.252, 1956.

*(Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure,
24, rue Lhomond, Paris, 5e,
Laboratoire de Mécanismes réactionnels, associé au C. N. R. S.)*



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Structure des films de fluorures sur le monel et le nickel.* Note (*) de MM. **Richard Riwan** et **Bernard Auguin**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Introduction. — Dans un article récent ([1]) de MM. Langlois, Vincent, Gillardeau et Dixmier sur le comportement de divers métaux et alliages dans le fluor, la bonne résistance à la corrosion du nickel et du monel est attribuée à un « film de NiF_2 protecteur ».

Des expériences dans ce domaine nous permettent de préciser ce mécanisme de protection, qui apparaît assez complexe.

1. Fluoration du monel. — L'un de nous ([2]) a montré que le schéma de la fluoration du monel est comparable à celui de l'oxydation de cet alliage.

Il se forme toujours en surface un film de CuF_2 et au-dessous, en contact avec le monel massif un film de NiF_2 dont l'épaisseur est comparable à celle du film protecteur d'un échantillon de nickel soumis aux mêmes conditions.

Pour de courtes durées d'attaque (20 h), l'épaisseur de la couche de CuF_2 est prépondérante à basse température (200-250°C) alors qu'à température plus élevée (350-400°C) l'épaisseur de NiF_2 devient prépondérante.

On peut donc admettre, comme dans le cas de l'oxydation, que les ions Cu^{++} ont une plus grande vitesse de formation et de diffusion que le nickel aux basses températures ([3]).

Nous nous proposons ultérieurement de préciser ces mécanismes.

Ces résultats ont été obtenus en combinant les examens en diffraction électronique par réflexion, et par transmission sur des films de corrosion détachés ([4]).

Les clichés 1 et 2 illustrent les résultats (*voir* planche hors texte).

2. Fluoration du nickel. — La couche de NiF_2 semblant jouer un rôle essentiel dans le cas précédent, nous avons commencé l'étude de sa croissance en attaquant des films de nickel monocristallins d'orientation (100).

A 250°C, les résultats sont relativement reproductibles en ce qui concerne la structure et l'orientation du NiF_2 formé.

On constate la présence de NiF_2 épitaxé et de NiF_2 présentant une structure fibreuse.

a. NiF_2 *épitaxé* : La relation d'épitaxie est décrite sur les figure *b*, *c* et *d*. La plan d'accollement du NiF_2 est un plan (110)

$$(110)\ NiF_2//(001)\ Ni,$$

avec

$$[001]\ NiF_2//[001]\ Ni \quad ou \quad [110]\ NiF_2//[010]\ Ni.$$

Du fait de la symétrie d'ordre 4, la probabilité d'orientation de [001]// à [100] et [010] du nickel est la même. C'est ce qu'on constate sur le cliché 3. La superposition de ces deux orientations entraîne un élargissement des réflexions (111) et (222) qui ne se trouvent pas en réalité sur la bissectrice des axes de coordonnées.

Le plan d'accollement (110) du NiF_2 est celui qui contient les atomes de fluor (NiF_2 est quadratique du type rutile) (*fig. a*). C'est un plan dense si l'on considère la présence simultanée du nickel du fluor.

Suivant la direction [001] l'écart paramétrique est de 12 %, alors que selon l'autre direction, l'écart paramétrique est de 5 % à condition de considérer deux mailles de nickel pour une de NiF_2.

b. Les cercles continus, notamment (101), sont dus à la présence de NiF_2 de structure fibreuse avec un axe de fibre [100] normal à la surface.

La phase fibreuse se trouve en surface. On l'observe facilement par réflexion sur des monocristaux massifs avec une tendance à une seconde orientation normale à la première (clichés 4, 5, 6).

De ces expériences préliminaires, qui vont être poursuivies, on peut déjà tirer une conclusion concernant le mécanisme de diffusion qui conditionne la croissance de la couche de fluorure.

Nous estimons, d'une part que la couche épitaxée, en contact avec le métal, joue un rôle essentiel; d'autre part, les résultats ne sont pas compatibles avec l'hypothèse d'une diffusion limitée au fluor tel que le déduit Jarry de ses essais [5] en utilisant du nickel marqué.

Explication de la Planche.

Cliché 1. — Monel poli (20 h sous 20 mm de mercure, ClF_3 à 250°). Le diagramme par réflexion est celui du CuF_2.

Cliché 2. — Échantillon identique après détachage et dissolution du CuF_2; diagramme du NiF_2.

Cliché 3. — Fluoration d'un film monocristallin d'orientation (100).

Observation par réflexion sur un monocristal massif face (111).

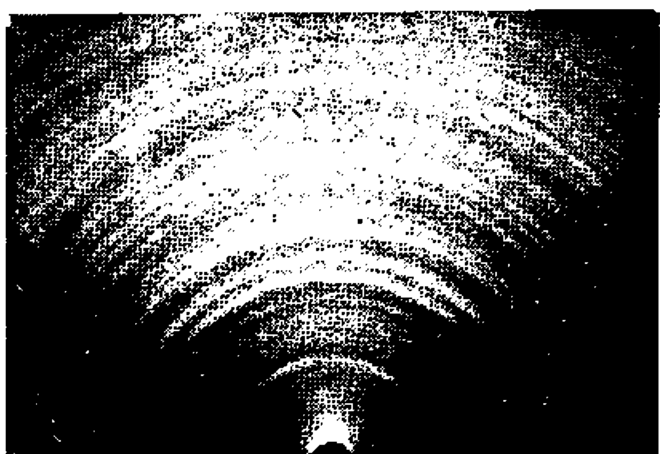
NiF_2 fibreux avec axe de fibre [100].

On observe également l'apparition d'une deuxième orientation normale à la première.

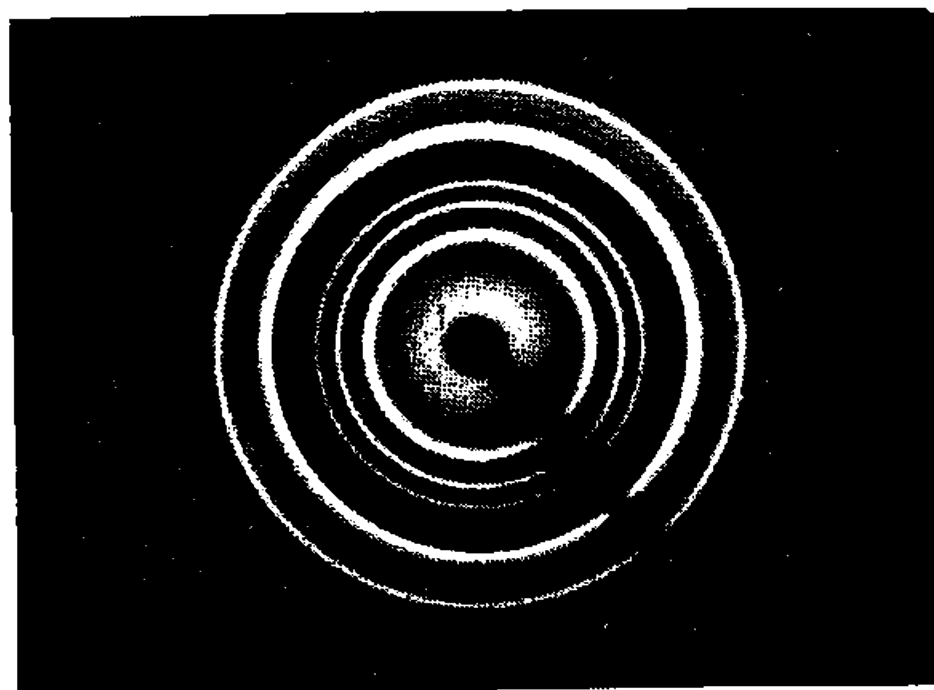
Cliché 4. — Les réflexions prépondérantes sont celles du plan (001) du réseau réciproque.

Cliché 5. — Les réflexions prépondérantes sont celles du plan (110) du réseau réciproque.

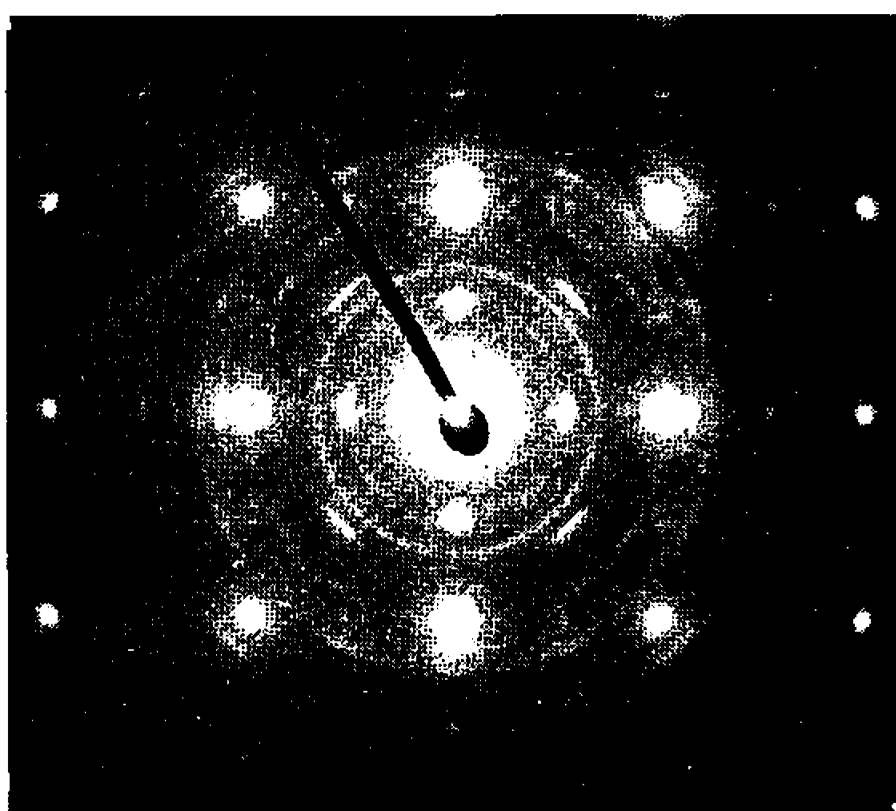
Cliché 6. — L'azimut est le même mais avec un angle d'incidence plus faible correspondant à une plus faible pénétration. Dans certains cas la partie la plus superficielle est entièrement polycristalline.



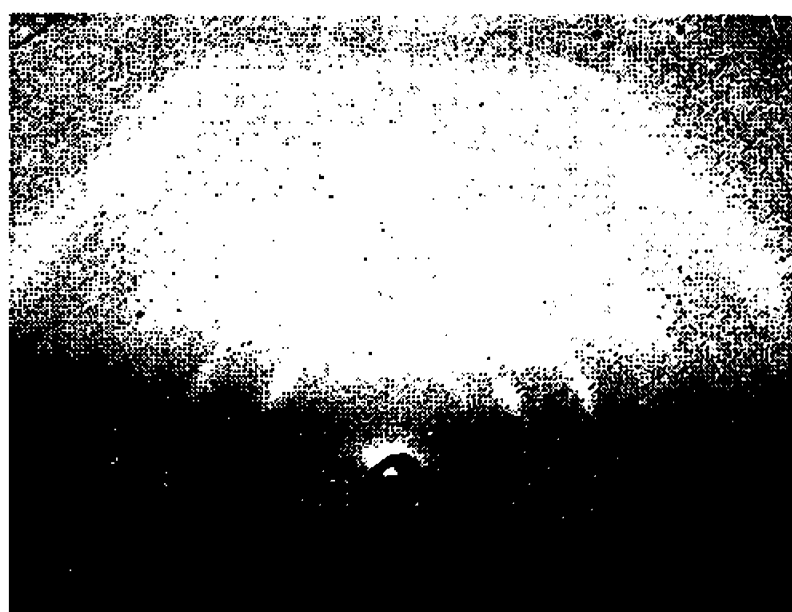
Cliché 1.



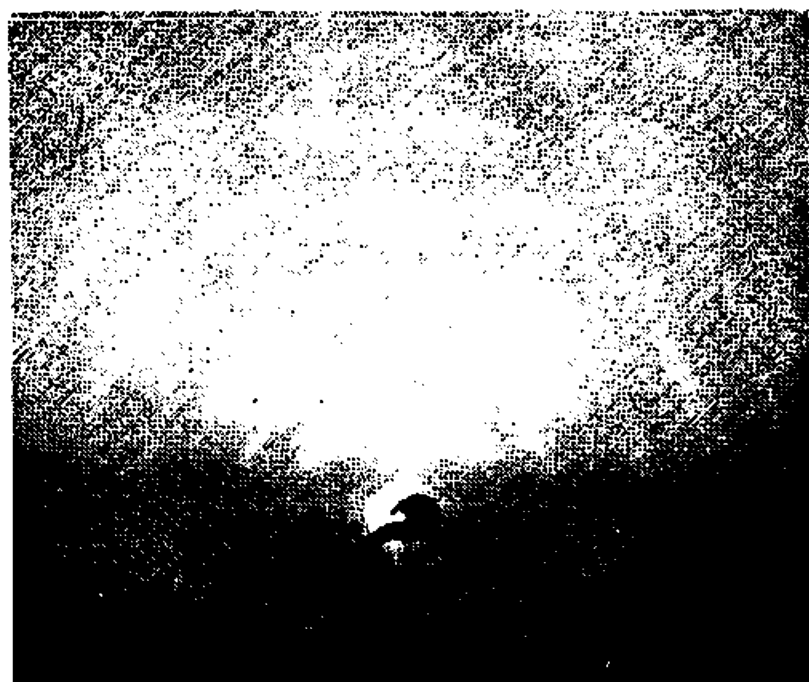
Cliché 2.



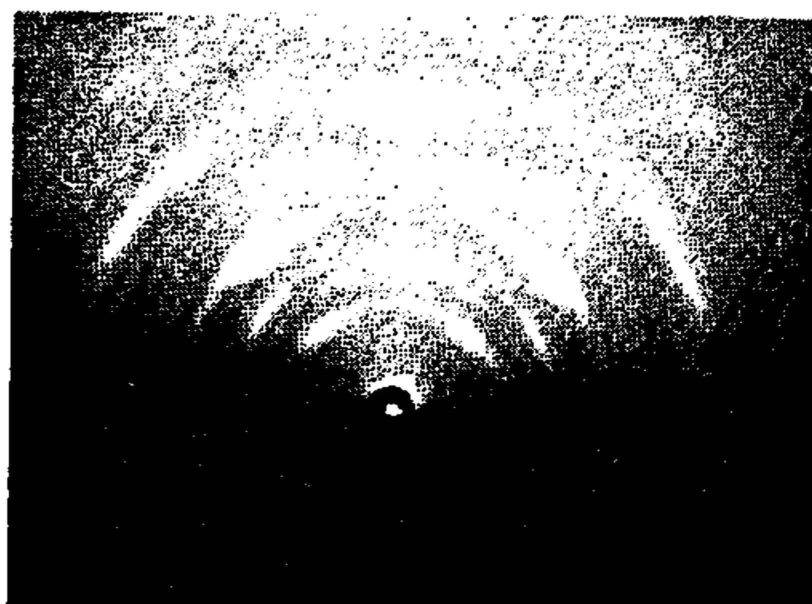
Cliché 3.



Cliché 4.



Cliché 5.



Cliché 6.

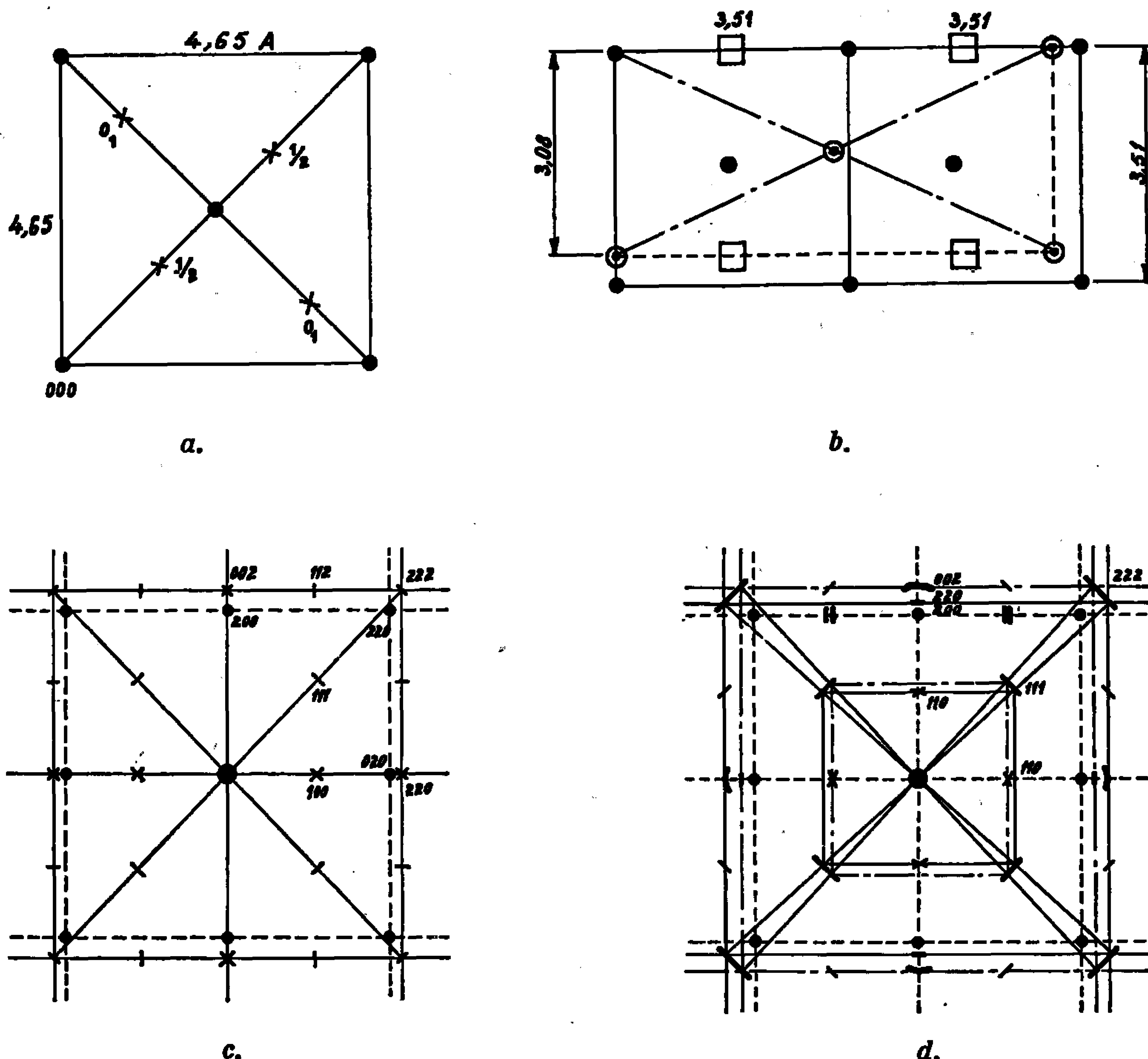


Fig. *a.* — Structure du NiF_2 projetée sur (001).
● Ni^{++} × F^-.

Fig. *b.* — Relation d'épitaxie du NiF_2 sur Ni; plan (110) du NiF_2 projeté sur le plan (100) du métal.

Fig. *c.* — Relation d'épitaxie du NiF_2 sur Ni.
Observation dans le réseau réciproque.
● nœuds du réseau réciproque du Ni (100);
× nœuds du réseau réciproque du NiF_2.

Fig. *d.* — Deux orientations équivalentes du NiF_2.
● nœuds du nickel (100).
Noter l'élargissement des nœuds 111 et 222.
Les réflexions supplémentaires autour de chaque nœud du nickel sont dues à une double diffraction.

En effet, selon cette hypothèse, la fluoration conduirait à la formation d'une couche épitaxique, qui après une épaisseur critique, se désorienterait en surface. Ceci est très improbable.

Il est plus logique d'admettre [6] qu'il se produit une diffusion simultanée des ions F^- et Ni^{++} lorsque l'épaisseur du fluorure atteint une épaisseur critique, les forces qui régissent l'épitaxie deviennent insuffisantes. Les ions

Ni^{++} qui parviennent par diffusion à franchir cette zone réagissent en formant une texture sans rapport avec l'épitaxie mais caractéristiques, semble-t-il, de ce type de structure. Les ions F^{-} qui parviennent dans la zone critique réagissent avec des atomes de Ni ou du Ni^{++} en cours de diffusion, produisant la couche épitaxique.

Nous poursuivons nos expériences dans ce domaine et notamment sur des monocristaux de nickel.

Les résultats sont encourageants et nous espérons pourvoi les relier de manière plus précises aux cinétiques de réaction observées par d'autres méthodes.

(*) Séance du 30 janvier 1967.

(1) LANGLOIS, VINCENT, GILLARDEAU et DIXMIER, *Corrosion et anticorrosion*, 13, n° 4, 1965, p. 159-173.

(2) B. AUGUIN, *Thèse*, C.N.A.M., 1963.

(3) GULBRANSEN, *A.I.M.M.E.*, Technical publication n° 2.391, 1948.

(4) La méthode de détachage employée est la méthode électrolytique classique (solution de KCl saturée avec « balayage d'azote sec »). Cette méthode qui détruit le fluorure de cuivre, extrêmement hygroscopique, permet de recueillir le NiF_2, pratiquement peu sensible à l'humidité.

(5) JARRY, *The mechanism and Kinetics of the reaction between nickel and fluorine*, A.N.L. 6.684.

(6) LUKYANYCHEY ét ASTAKHOV, *Akad. Nayk. CCCP*, Série chimique, 124, 1965, p. 4588-4593 (*voir* C. A. 58.6521 C, 1965).

(*Département de Physicochimie,*
Centre d'Études nucléaires de Saclay,
B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les constantes diélectriques de quelques mélanges hydroorganiques.* Note (*) de MM. **Gérard Douhéret** et **Maurice Moréns**, présentée par M. Paul Pascal.

La littérature fournit les valeurs des constantes diélectriques de divers systèmes mixtes, principalement hydrooalcooliques ([1]). Les données sont cependant restreintes dans le cas des mélanges eau-diméthylformamide (DMF), où ces constantes n'ont été mesurées qu'à la température de 22,4°C ([2]); elles sont inexistantes pour les milieux eau-acétonitrile (AcN). Par contre, elles sont connues, à 25°C, dans le cas des milieux eau-diméthylsulfoxyde (DMSO). La connaissance de ces grandeurs nous étant indispensable pour le calcul des coefficients d'activité au moyen de la loi de Debye-Hückel, nous avons procédé à leur détermination, pour différents pourcentages en poids, X_{SH}, de chacun des solvants organiques considérés.

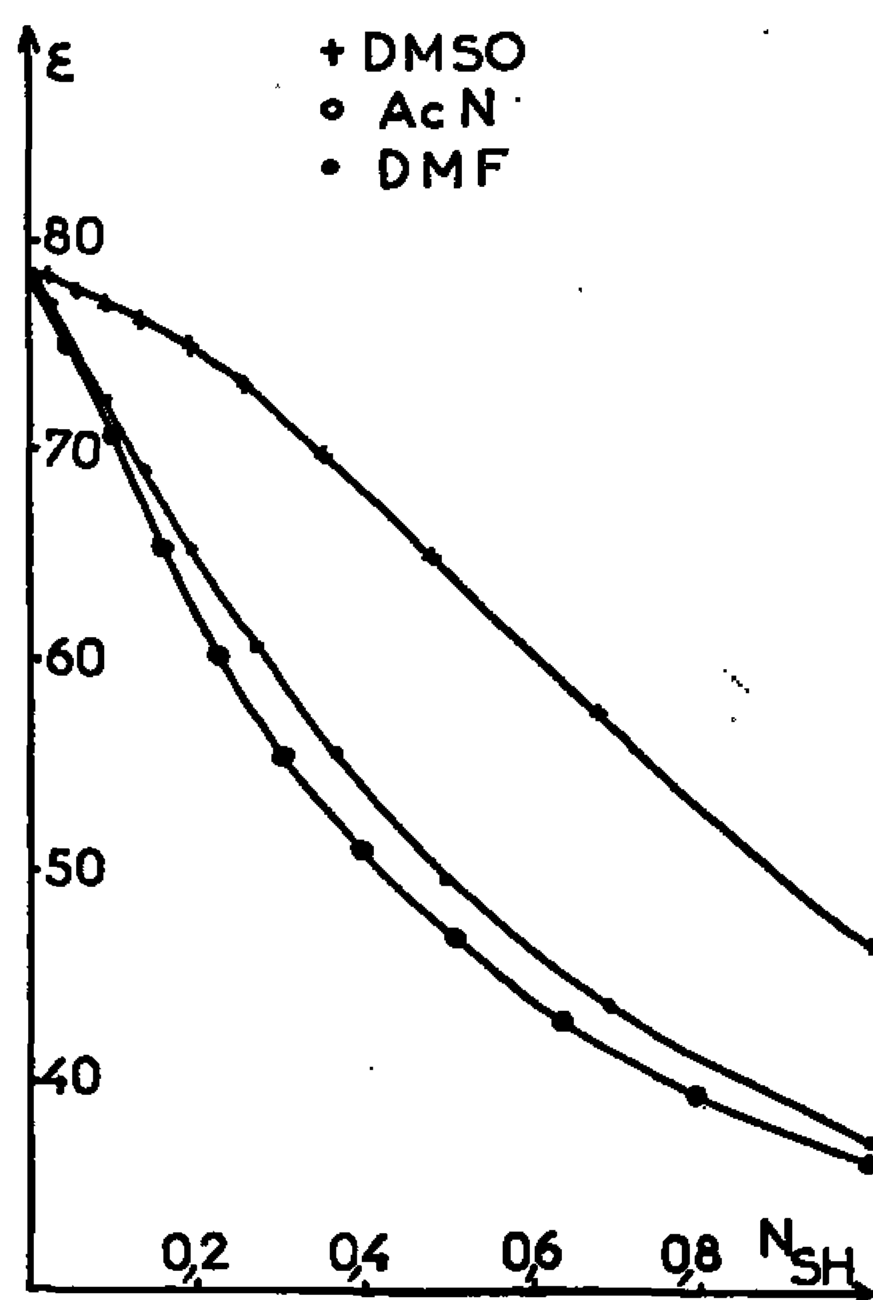


Fig. 1.

Les mesures ont été réalisées au moyen d'un dékamètre « WTW type DK 03 » équipé d'une cellule à circulation d'eau maintenue à 25,00 ± 0,05°C, la fréquence de mesure étant 1,8 MHz. Nous avons adopté, selon les indications du constructeur, une méthode d'interpolation basée sur trois liquides de référence : l'eau ($\varepsilon_{25^\circ C} = 78,54$), le nitrobenzène ($\varepsilon_{25^\circ C} = 34,82$)

et l'acétone ($\varepsilon_{25^\circ C} = 20,70$), l'erreur relative étant voisine dans ces conditions de 0,5 %, en partie du fait des incertitudes affectant les valeurs précédentes. Les résultats ont été reproductibles à $\pm$ 0,05 unité de constante diélectrique. Les solutions ont été préparées par pesée à partir de solvants purifiés par nos soins.

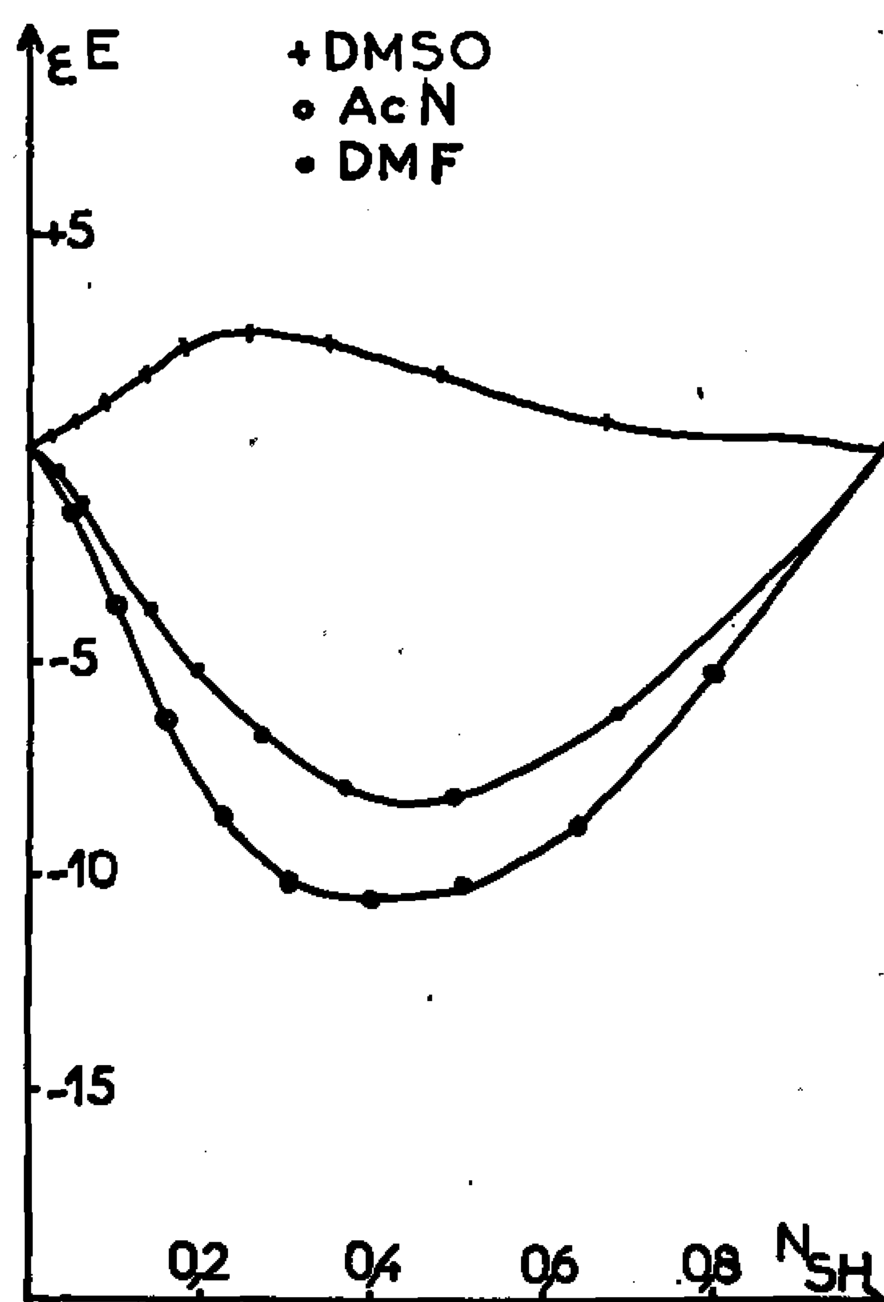


Fig. 2.

Les caractéristiques des solvants utilisés étaient les suivantes :

	χ ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$).	Teneur en eau.
Eau..................	8.10^{-7}	–
Nitrobenzène...........	2.10^{-7}	$\leqq$ 0,1 %
Acétone...............	1.10^{-7}	Négligeable
DMSO.................	5.10^{-7}	$\leqq 50.10^{-6}$
Acétonitrile...........	3.10^{-7}	$\leqq 20.10^{-6}$
DMF..................	3.10^{-7}	$\leqq 30.10^{-6}$

Les valeurs des constantes diélectriques ont été rassemblées dans le tableau ci-après; on a calculé en outre la fonction d'excès ε^E :

$$\varepsilon^E = \varepsilon - (N_1 \varepsilon_1^0 + N_2 \varepsilon_2^0),$$

ε, constante diélectrique du mélange hydroorganique;

ε_1^0, ε_2^0, constantes diélectriques des constituants du mélange à l'état pur;

N_1, N_2, fractions molaires de ceux-ci.

X_{SH}....	10.	20.	30.	40.	50.	60.	70.	80.	90.	100.
N_{DMSO}...	0,025	0,055	0,090	0,133	0,187	0,257	0,350	0,480	0,675	1
ε_{DMSO-H_2O}...	78,0	77,4	76,8	76,0	74,9	72,9	69,7	$64{,}7_5$	57,4	$46{,}3_5$
$\varepsilon^E_{DMSO-H_2O}$...	+0,3	+0,6	$+1{,}1_5$	$+1{,}7_5$	+2,4	$+2{,}6_5$	$+2{,}4_5$	$+1{,}6_5$	+0,6	0
N_{ACN}....	0,046	0,099	0,158	0,226	0,305	0,397	0,506	0,638	0,798	1
ε_{ACN-H_2O}...	75,1	$70{,}7_5$	65,5	60,3	55,5	51,0	46,8	42,9	39,4	36,0
$\varepsilon^E_{ACN-H_2O}$...	−1,5	−3,6	−6,3	−8,6	−10,1	−10,6	−10,2	−8,5	−5,2	0
N_{DMF}....	0,027	0,058	0,095	0,141	0,198	0,270	0,365	0,496	0,689	1
ε_{DMF-H_2O}...	76,9	74,9	72,2	69,0	65,2	60,6	55,5	49,7	$43{,}6_5$	37,0
$\varepsilon^E_{DMF-H_2O}$...	−0,5	−1,2	−2,4	−3,7	−5,1	−6,7	−7,9	$-8{,}2_5$	$-6{,}2_5$	0

Les figures 1 et 2 représentent les variations de ε et ε^E en fonction de N_{SH}.

L'examen de ces données suggère une classification, les mélanges eau-DMF et eau-acétonitrile n'ayant pas le même comportement du point de vue de ε^E que les systèmes eau-DMSO. Une étude ultérieure fondée sur la détermination de grandeurs thermodynamiques (ΔH, $T\Delta S^E$, ...) permettrait de préciser la structure de ces milieux hydroorganiques. Lindberg et Kenttämaa ([3]) émettent l'opinion qu'aucun composé défini n'existe entre l'eau et le DMSO, en retenant la possibilité de formation d'agrégats moléculaires. L'existence d'un maximum de la variable d'écart ε^E pour $N_{DMSO} = 0{,}25$, ainsi que d'extremums reliés à diverses propriétés physicochimiques ($N_{DMSO} \simeq 0{,}30\text{-}0{,}40$) autorise dans ces conditions à ne pas écarter l'éventualité d'interactions se traduisant à ces pourcentages par des structures privilégiées. Des remarques parallèles semblent pouvoir être faites en ce qui concerne les deux autres mélanges envisagés, ε^E présentant un minimum situé aux fractions molaires respectives $N_{DMF} \simeq 0{,}45\text{-}0{,}50$ et $N_{AcN} = 0{,}40$.

(*) Séance du 13 février 1967.

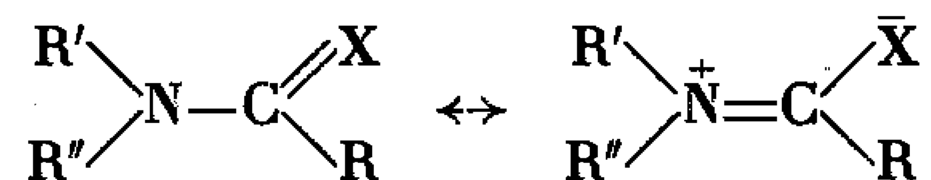
(1) G. Åkerlof, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 4125.
(2) J. Badoz-Lambling et G. Demange-Guérin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1354.
(3) J. J. Lindberg et J. Kenttämaa, *Suomen Kemistil.*, 33, 1960, p. 104.

(Laboratoire de Chimie générale de la Faculté des Sciences, 17 ter, rue Paul-Collomp, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les valeurs des moments électriques de quelques thionamides et de deux Δ_2-thiazolines.* Note (*) de MM. HENRI LUMBROSO, CLAUDE PIGENET et PIERRE REYNAUD, présentée par M. Paul Pascal.

Un examen des valeurs (4,93, 5,03, 3,85 et 3,86 D, en solution benzénique, à 25°C) du N-pyrrolidinothionpropionamide, du N-pipéridinothionacétamide et des N-morpholinothionacétamide et thionpropionamide indique que, dans ces molécules, l'azote est trigonal plan. Le N-méthylthionpropionamide a un moment de 4,44 D en solution benzénique et un moment de 4,91 D au sein du dioxanne; le N, N-diméthylthionpropionamide un moment de 4,65 D en solution benzénique; leurs moments de résonance s'élèvent, respectivement, à 1,77 et 2,45 D. En solution benzénique les éthyl-2 et phényl-2 Δ_2-thiazolines ont des moments de 0,95 et 0,98 D. La pyrrolidine a pour moments 1,41, 1,51 et 1,62 D en solution benzénique, dioxannique et en phase liquide pur.

1. Les propriétés physicochimiques des amides et des thionamides indiquent qu'ils possèdent une structure électronique hybride entre un schéma de valence covalent et un schéma de valence ionique :



et de ce fait un moment mésomère (moment de résonance) (1).

L'azote, qui est trigonal plan dans le N,N-diméthylformamide (2), l'urée et la thiourée (3), serait, sans doute pour des raisons stériques, pyramidal dans les molécules plus encombrées de N-méthyl N-éthylpivalamide, de N-méthyl N-butylpivalamide (4) et de tétraméthylthiourée (5).

Le N-méthylacétamide et le N-méthylpropionamide existent sous une conformation *s-trans* (6), où l'hydrogène H (—N) et l'oxygène sont situés en *trans* par rapport à la liaison C—N. Si la forme *s-cis* est écartée c'est en raison de la tension qui y régnerait du fait de la proximité de deux méthylènes et non parce qu'elle ne pourrait avoir son groupement $C_2N-C(=O)C$ plan, le N,N-diméthylacétamide étant plan (7). Le N-méthylthionacétamide ayant la conformation *s-trans* (8), on peut supposer, sans risque, qu'il en est de même pour le N-méthylthionpropionamide.

Des valeurs suffisamment précises (égales respectivement à 2,8, 2,4, 2,4, 3,19 et 2,79 D, si l'on suppose l'azote trigonal plan) pour les moments σ du N,N-diméthylacétamide, du N,N-diméthylthionacétamide, du N,N-diméthylthionpropionamide, du N-méthylacétamide et du N-méthylthionpropionamide sont obtenues à partir des moments $\mu(CH_2COCH_2) = 2,8$ D (9), $\mu(CH_2CSCH_2) = 2,4$ D (10); $\mu(H-N) = 1,25$ D et $\mu(Me-N) = 0,86$ D.

A partir des moments [3,81 ou 3,72 D [(4), (8)]; 4,76 D (9); 4,65 D, 3,82 D (11) et 4,44 D], en solution benzénique, de ces molécules on calcule pour leurs moments mésomères respectifs :

$$\mathbf{m}(R_2NCO) = 1{,}09\ D; \quad \mathbf{m}(R_2NCS) = 2{,}45\ D;$$
$$\mathbf{m}(MeHNCO) = 0{,}73\ D \quad \text{et} \quad \mathbf{m}(MeHNCS) = 1{,}77\ D.$$

La longueur du moment mésomère (2,58 Å) des thionamides n'excédant que de 0,34 Å celle du moment de résonance des amides, ces résultats montrent que, conformément à l'expectative (12), l'effet mésomère est beaucoup plus grand dans le radical N—C=S que dans le radical N—C=O. Ceci est à rapprocher des valeurs (19 et 27,9 kcal/mole) proposées récemment pour les énergies de résonance du N,N-diméthylformamide (13) et du N,N-diméthylthionformamide (14).

2. En solution dioxannique les moments du N-méthylacétamide et du N-méthylthionpropionamide sont de 4,43 D (9) et de 4,91 D, dépassant de 0,61 et 0,47 D ceux mesurés au sein du benzène. Entre ces solutés et le dioxanne il se formerait des complexes, par liaison hydrogène N-H...O (dioxanne), où, respectivement, la liaison hydrogène N—H...O (solvant) *doit* (pour expliquer l'effet) avoir un moment supérieur, de $\Delta\mu' = 0{,}62$ ou 0,48 D, à celui de la liaison H—N de l'amide, ou du thionamide, non combiné.

3. Dans le N-méthyl N-éthylpivalamide et le N-méthyl N-butylpivalamide, de moments respectifs 3,50 et 3,57 D (4), la coplanéité (condition pour un effet mésomère maximal) du système CO—N$(CH_2)_2$ est, pour des raisons stériques, rendue impossible. Pour annihiler l'encombrement on peut postuler soit une rotation, qui devrait atteindre 90°, du radical N$(CH_2)_2$ autour de la liaison C—N, soit une déformation du groupement C—N$(CH_2)_2$ qui, au lieu d'être trigonal plan comme dans les N,N-diméthylformamide et acétamide (7), serait tétraédrique. La première hypothèse n'est pas acceptable, entraînant la suppression de l'énergie de résonance (∼ 20 kcal/mole) de l'amide et conduisant à des moments calculés de 2,8 D seulement. La seconde ne présente pas ces inconvénients car elle permet encore une certaine conjugaison de la paire libre (hybridée sp^3) de l'azote avec le carbonyle, sous condition toutefois que l'arête $CH_2 \ldots CH_2$ de la pyramide de l'azote soit parallèle au plan nodal du carbonyle (4) : de ce fait elle doit être retenue. Pour ces deux pivalamides le moment calculé a la même valeur si l'on admet un modèle (à azote sp^3) rigide où l'arête $CH_2 \ldots CH_2$ de la pyramide de l'azote est parallèle au plan OCN, ou bien une libre rotation de la pyramide C—N$(CH_2)_2$ autour de la liaison C—N (4) : la première de ces hypothèses nous semble préférable en raison de l'énergie de résonance encore élevée que doit posséder le groupement N (sp^3)—CO (1). Une analyse des moments des deux pivala-

mides cités conduit aux valeurs respectives de leurs moments mésomères : **m**[N(sp^3)—CO] = 0,84 et 0,91 D. Pour le moment mésomère du groupement N(sp^3)—CS on peut admettre la valeur dérivée : $0{,}87 \times (2{,}45/1{,}09) = 1{,}96$ D; *voir* (1).

Pour le N-pyrrolidinothionpropionamide I, le N-pipéridinothionacétamide II et les N-morpholino thionacétamide et thionpropionamide III et III' (15), de moments respectifs 4,93, 5,03, 3,85 et 3,86 D, on peut se poser la question de savoir si leur azote est tétraédrique, comme c'est le cas pour la pyrrolidine, la N-méthylpipéridine et la N-méthylmorpholine (16), ou bien si, l'effet mésomère étant alors plus grand, leur azote ne serait pas trigonal plan. Pour répondre à cette question nous avons calculé leurs moments de deux façons : *a.* en supposant leur azote tétraédrique et, dans ce cas, pour II, III et III', la liaison C(=S)—N en position équatoriale comme dans la N-méthylpipéridine et la N-méthylmorpholine (16); *b.* en admettant leur azote trigonal plan et pour le cycle présent dans II, III et III' une forme *chaise* similaire à la molécule de cyclohexanone. Pour éléments de ces calculs nous avons adopté : μ(pyrrolidine) = 1,41 D (ce travail), μ(N-méthylpipéridine) = 0,95 D (17), μ[Me-N (sp^3)] = 0,86 D; $\mu(CH_2CSCH_2)$ = 2,4 D; $\mu(CH_2OCH_2)$ = μ(tétrahydropyranne) = 1,55 D (18); **m** (NCS) = 1,96 ou 2,45 D suivant que N est supposé sp^3 ou sp^2. On trouve :

si N est sp^3, μ(I) = 4,45 D, μ(II) = 4,15 D, μ(III) = (III') = 3,60 D;

si N est sp^2, μ(I) = 5,15 D, μ(II) = 4,90 D, μ(III) = (III') = 3,95 D.

La deuxième éventualité conduisant à des moments en meilleur accord avec ceux observés, l'azote dans ces molécules est trigonal plan. [La valeur attribuée à **m**(NCS), pour N (sp^3), étant surestimée (1), les moments calculés dans le cadre de cette hypothèse le sont également.]

4. L'écart entre les moments (0,95 et 0,98 D) de l'éthyl-2 et de la phényl-2 Δ_2-thiazoline (19) et ceux calculés à partir des moments d'un sulfure d'alcoyle (1,6 D), des groupes HC=N [1,85 D (20)] et Me—N (0,86 D) montre la présence dans ces molécules d'un moment mésomère **m**(S—C=N) de 0,9 D.

(*) Séance du 20 février 1967.

(1) H. Lumbroso, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2515.

(2) L. V. Vilkov, P. A. Akishin et V. N. Presnjakova, *Zh. strukt. Khim.*, 3, 1962, p. 5.

(3) J. E. Worsham Jr, H. A. Levy et S. W. Peterson, *Acta crystallogr.*, 10, 1957, p. 319; V. F. Dvoryankin et B. K. Vainshstein, *Kristallografiya*, 6, 1961, p. 949.

(4) H. B. Thompson et L. A. LaPlanche, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 2230.

(5) Z. V. Zvonkova, L. I. Astakhova et V. P. Glushkova, *Kristallografiya*, 5, 1960, p. 547; *Chem. Abstr.*, 56, 1962, p. 12399.

(6) L. A. LaPlanche et M. T. Rogers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 337.

(7) H. Lumbroso et Mme J. Barassin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 3190.

(8) I. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 35, 1962, p. 1456.

(9) A. L. McClellan, *Tables of Experimental Dipole Moments*, W. H. Freeman and Co., San Francisco et Londres, 1963.

([10]) H. LUMBROSO et CL. ANDRIEU, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3201.
([11]) R. M. MEIGHAN et R. H. COLE, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 503.
([12]) M. J. JANSSEN et M. J. SANDSTRÖM, *Tetrahedron*, 20, 1964, p. 2339.
([13]) M. T. ROGERS et J. C. WOODBREY, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 540.
([14]) A. LOEVENSTEIN, A. MELERA, P. RIGNY et W. WALTER, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 1597.
([15]) Composés préparés par P. REYNAUD et J.-P. SAMAMA, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3623.
([16]) *Voir* J.-B. LAMBERT et R. G. KESKE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 620; R. K. HARRIS et R. A. SPRAGG, *Chem. Communs.*, 1966, p. 314. Par suite de l'encombrement apporté par un des hydrogènes d'un des carbones 3 du cycle, la condition de résonance « $CH_2 \ldots CH_2$ parallèle au plan SCN » ne peut être satisfaite que si la liaison C—N est en position équatoriale.
([17]) N. ALLINGER, J. C. CARPENTER et F. M. KARKOWSKI, *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 3143.
([18]) H. LUMBROSO et D. M. BERTIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 532.
([19]) Produits synthétisés par P. Reynaud, P. Fodor et R. C. Moreau, Recherches inédites.
([20]) K. B. EVERARD et L. E. SUTTON, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 2318.

(*Laboratoire de Chimie générale, Sorbonne,*
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5[e]
et *Laboratoire de Pharmacie chimique, Faculté de Pharmacie,*
4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6[e].)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Synthèse et étude magnétooptique de quelques tétrakis-(alcoxy-dichlorophosphine)-nickel* (1). Note (*) de MM. **Patrick Cassoux** et **Jean-François Labarre**, transmise par M. Fernand Gallais.

On sait que l'effet Faraday est une méthode intéressante pour l'étude des liaisons donneur-accepteur [(2), (3), (4)] qui a permis en particulier d'apporter une contribution à la connaissance de la nature réelle $(\sigma + \pi)$ de la liaison (P.O) d'un édifice O.P (XYZ) (5).

Il nous a paru indiqué d'utiliser cette technique pour aborder l'étude de l'état $(\sigma + \pi)$ des liaisons donneur-accepteur nickel-phosphore existant dans les molécules du type $Ni[P(XYZ)]_4$ afin de compléter les informations déjà fournies par diverses autres méthodes physicochimiques — tout particulièrement la spectrographie infrarouge (6) — dans ce domaine.

Cette Note rassemble les résultats de l'étude magnétooptique de trois tétrakis-(alcoxy-dichlorophosphine)-nickel, $Ni[P(OR)Cl_2]_4$, ce travail constituant une suite logique de celui déjà effectué au laboratoire dans le cas des molécules « extrêmes » $Ni(PCl_3)_4$ et $Ni[P(OR)_3]_4$ (7).

Préparation et caractérisation. — Les composés étudiés ont été préparés par une réaction de substitution complète des CO du nickel-carbonyle par le coordinat $P(OR)Cl_2$ ($R = C_2H_5$, C_3H_7, C_4H_9) :



$$Ni(CO)_4 + 8P(OR)Cl_2 \rightarrow Ni[P(OR)Cl_2]_4 + 4CO + 4P(OR)Cl_2.$$

Ils présentent l'aspect d'un gel jaune franc de viscosité variable avec la température ambiante.

Les échantillons ainsi obtenus ont été soumis à une analyse portant sur chacun de leurs éléments. Le chlore a été dosé à la fois par gravimétrie et mercurimétrie, après minéralisation de la prise d'essai par la soude à 30 %, et la teneur en nickel déterminée par précipitation à la diméthylglyoxime après minéralisation à l'acide nitrique concentré 14 N. Nous devons d'autre part au Laboratoire de Microanalyse du C. N. R. S. les résultats du dosage du carbone, de l'hydrogène et du phosphore et quelques vérifications de la teneur en chlore. L'ensemble de ces résultats figure dans le tableau I.

Tableau I.

Ni %.		Cl %.		P %.		C %.		H %.	
théor.	exp.	théor.	exp.	théor.	exp.	théor.	exp.	théor.	exp.
Composé n° I : $Ni[P(OC_2H_5)Cl_2]_4$.									
9,08	9,04	43,87	43,85	19,16	19,15	14,86	15,05	3,12	3,13
Composé n° II : $Ni[P(OC_3H_7)Cl_2]_4$.									
8,35	8,22	40,37	40,28	17,63	17,68	20,51	20,82	4,02	4,04
Composé n° III : $Ni[P(OC_4H_9)Cl_2]_4$.									
7,74	7,34	37,38	37,48	16,33	16,40	25,33	26,75	4,78	5,11

L'examen de ces données montre que les dérivés éthylique et propylique que nous avons préparés sont d'un degré de pureté satisfaisant, mais qu'il ne semble pas qu'il en soit tout à fait ainsi pour le dérivé butylique (III).

Les impuretés auxquelles on peut penser *a priori* sont essentiellement au nombre de deux :

1° le dérivé trisubstitué, $Ni(CO)[P(OC_4H_9)Cl_2]_3$, qui proviendrait d'une substitution incomplète du nickel-carbonyle;

2° un excès de $P(OC_4H_9)Cl_2$ qui n'aurait pas été parfaitement éliminé lors de la purification du composé (III).

Or la spectrographie infrarouge nous a permis de constater que si (III) renferme bien des traces de la première impureté [ν_{CO} = 2 040 cm^{-1} ([6])], la concentration de celle-ci, inférieure à 1 %, ne peut rendre compte des écarts à la théorie observés dans le tableau I.

Les résultats de l'analyse pondérale du composé (III) ne semblent donc pouvoir s'interpréter que dans l'hypothèse d'une extraction incomplète de l'excès de coordinat utilisé lors de la synthèse et ils indiquent dans ces conditions que l'échantillon étudié renfermait en fait 95 % en poids de (III) et 5 % en poids de $P(OC_4H_9)Cl_2$.

Il semble donc que le terme butylique constitue, dans la famille de composés étudiée, la limite supérieure des possibilités dans le domaine d'une tétrasubstitution directe.

TABLEAU II.

Composé.	Solvant.	Nombre de solutions.	Limites de concentration (g/cm^3).	[ρ] moyen.	$[\rho]_M$.
I.....	$P(OC_2H_5)Cl_2$	4	0,11 à 0,22	10,30	6 663 ± 67
	E.D.G.	4	0,10 à 0,15	10,06	6 502 ± 44
	Benzène	3	0,10 à 0,11	10,19	6 590 ± 172
II....	$P(OC_3H_7)Cl_2$	3	0,23 à 0,24	9,89	6 947 ± 40
	E.D.G.	3	0,09 à 0,14	9,43	6 627 ± 21
	Benzène	3	0,10 à 0,17	10,10	7 096 ± 70
III...	$P(OC_4H_9)Cl_2$	6	0,14 à 0,20	9,32	7 076 ± 32
	E.D.G.	3	0,12 à 0,16	9,11	6 907 ± 55
	Benzène	4	0,12 à 0,20	9,51	7 214 ± 68

L'EFFET FARADAY. — Les rotations magnétiques moléculaires, $[\rho]_M$, ont été mesurées dans les conditions habituelles du Laboratoire ([2]). Nous avons dû recourir, pour leur détermination, à des études en solution, compte tenu de l'exceptionnelle viscosité et de la coloration jaune franc des composés préparés. Le benzène, le coordinat $P(OR)Cl_2$ et l'éther diméthylique du glycol (E. D. G.) ont été retenus comme solvants, après que le cétane, CCl_4, CS_2, le dioxanne et le cyclohexane aient conduit à des résultats négatifs.

Le tableau II rassemble les résultats obtenus ($\lambda = 0,578\,\mu$) ($t = 20^\circ$ C) et appelle les remarques suivantes :

1° $[\rho]_M$ demeure sensiblement le même que le solvant soit le benzène ou $P(OR)Cl_2$;

2° on observe par contre des valeurs légèrement inférieures aux précédentes dans le cas de l'éther diméthylique du glycol, ce qui peut être l'indice d'interactions soluté-solvant non négligeables.

Quoi qu'il en soit, il nous a paru logique de retenir, pour les rotations magnétiques des molécules (I) à (III), les valeurs obtenues en solution *dans le coordinat* car nous avons constaté une altération progressive dans le temps des solutions aussi bien dans le benzène que dans l'éther diméthylique du glycol, alors que celles dans $P(OR)Cl_2$ ne présentaient pas cet inconvénient :

$$[\rho]_M(I) = 6\,663\,\mu r,$$
$$[\rho]_M(II) = 6\,947\,\mu r,$$
$$[\rho]_M\text{"(III)"} = 7\,076\,\mu r.$$

Compte tenu des résultats de l'analyse pondérale du composé (III), nous avons pu, connaissant la rotation spécifique de $P(OC_4H_9)Cl_2$ ($[\rho] = 5,457\,\mu r$ ([5])), estimer sa rotation vraie, soit

$$[\rho]_M(III) = 7\,230\,\mu r, \text{ sensiblement.}$$

Interprétation des résultats. — Dans la mesure où il est admissible de considérer, en première approximation, que la structure du coordinat n'est pas altérée par l'édification du complexe, les rotations moléculaires ainsi déterminées peuvent être utilisées pour évaluer le module magnéto-optique dû à l'édification de quatre liaisons (Ni.P) entre un atome de nickel et quatre molécules de $P(OR)Cl_2$ au moyen de l'équation

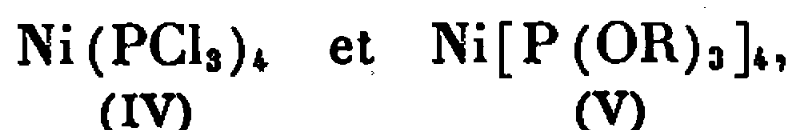
$$[\rho]_M[Ni[P(OR)Cl_2]_4] = 4[\rho](Ni.P) + 4[\rho]_M[P(OR)Cl_2].$$

En utilisant les valeurs de $[\rho]_M[P(OR)Cl_2]$, indiquées par M.-C. Labarre ([5]), on trouve ainsi les valeurs de $[\rho]$ (Ni.P) rapportées dans le tableau III.

Tableau III.

Composé.	$[\rho]_M$ (composé).	$[\rho]_M P(OR)Cl_2$.	$4[\rho]$ (Ni.P).	$[\rho]$ (Ni.P).
I.......	6 663	804	3 447	862
II......	6 947	880	3 427	857
III.....	7 230	955	3 410	852
			Moyenne...........	857 ± 5

La valeur moyenne ainsi obtenue peut être rapprochée de celles déterminées par Gallais et Haraldsen ([7]) dans les molécules



$$\underset{(IV)}{Ni(PCl_3)_4} \quad \text{et} \quad \underset{(V)}{Ni[P(OR)_3]_4},$$

soit

$$[\rho](\mathrm{Ni.P}) = 966\,\mu r \qquad \text{et} \qquad [\rho](\mathrm{Ni.P}) = 529\,\mu r,$$

ce qui semble montrer que $[\rho](\mathrm{Ni.P})$ varie d'une manière considérable avec la nature des atomes ou groupes d'atomes liés au phosphore. Cette variation traduit certainement une évolution de l'état réel $(\sigma + \pi)$ de la liaison (Ni.P), mais elle doit être interprétée avec prudence.

Les molécules (I) à (V) présentent en effet une dispersion rotatoire magnétique qui s'écarte peu à peu de la normale lorsque le nombre d'atomes de chlore liés au phosphore augmente. Ceci est dû au fait que comme nous avons pu nous même le constater, la transition ultraviolette la plus proche du visible voit sa longueur d'onde passer de 285 mμ [composés (I), (II), (III)] à 315 mμ [composés (IV)] et il est difficile, dans ces conditions, de comparer exactement les molécules étudiées dans cette Note avant d'en avoir étudié plus complètement la dispersion de rotation magnétique.

(*) Séance du 20 février 1967.

(1) Travail effectué dans le cadre de la R.C.P. 47 du C.N.R.S.

(2) J.-P. Laurent, *Ann. Chim.*, (13), 6, 1961, p. 677.

(3) F. Gallais et J.-P. Laurent, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1111.

(4) Ph. de Loth, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Toulouse, 1967.

(5) M.-C. Labarre, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Toulouse, 1966.

(6) M. Bigorgne, *Bull. Soc. chim., Fr.*, 1960, p. 1986.

(7) F. Gallais et H. Haraldsen, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1.

(*Département de Chimie inorganique,*
38, *rue des Trente-Six Ponts, Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Propriétés optiques et magnétiques des composés d'addition formés par* BH_3 *avec les amines et les phosphines.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Laurent**, **Gérard Jugie** et **Gérard Cros**, présentée par M. Fernand Gallais.

Les propriétés optiques et magnétiques de quelques composés d'addition du borine BH_3 avec des amines (primaires, secondaires et tertiaires) et des phosphines (tertiaires) ont été déterminées. La formation des liaisons donneur-accepteur $\overset{+}{N}—\overset{-}{B}$ et $\overset{+}{P}—\overset{-}{B}$ s'accompagne d'une diminution de la réfraction et, en ce qui concerne le diamagnétisme, soit d'une dépréciation soit d'une exaltation.

Les composés d'addition du borine BH_3 avec des amines (primaires, secondaires et tertiaires) [1] et des phosphines [2] se caractérisent, comme les combinaisons homologues formées par BF_3 et BCl_3 [3], par une dépréciation du pouvoir rotatoire magnétique qui peut être si forte que la rotation magnétique du composé soit même inférieure à celle de la seule molécule azotée ou phosphorée. C'est le cas par exemple pour $(CH_3)_3N.BH_3$ et, d'une façon générale, pour les composés $R_3P.BH_3$. Afin d'éclaircir la nature des incréments de rotation négatifs ainsi liés à l'édification de liaisons donneur-accepteur $>\overset{+}{N}—\overset{-}{B}<$ et $>\overset{+}{P}—\overset{-}{B}<$ nous avons entrepris un examen des propriétés magnétiques et optiques des divers types de combinaisons intéressées dont la préparation et les principales caractéristiques ont déjà été décrites [[1], [2]].

Les mesures de susceptibilité magnétique ont été réalisées à l'aide du dispositif du laboratoire [4] et leurs résultats rapportés à l'eau ($10^6 \chi_{OH_2} = -0{,}720$ u. é. m.). La réfraction moléculaire est celle de Lorenz-Lorentz.

Dans le cas des combinaisons azotées les mesures ont été effectuées à la fois sur les produits purs et sur des solutions dans le benzène et le dioxane afin de mettre éventuellement en évidence l'influence exercée sur le comportement de ces combinaisons par les phénomènes d'association. Il est en effet bien connu [[5], [6]] que ces composés présentent des états d'association différents dans les deux solvants envisagés.

Dans le cas des combinaisons phosphorées une étude préliminaire nous a montré que ces produits sont monomères dans différents solvants (cyclohexane, benzène et dioxane) et pour une gamme étendue de concentration.

On constate d'ailleurs immédiatement, à l'examen du tableau I qui rassemble tous nos résultats, que les diverses déterminations correspondant à un même composé sont toujours très voisines. Nous pouvons donc, d'une part, retenir comme significatives les valeurs moyennes figurant dans ce tableau et, d'autre part, noter que, dans le cas des composés azotés, les phénomènes d'association n'exercent pas d'influence appré-

ciable sur les propriétés magnétiques et optiques. Cette constatation rejoint d'ailleurs celle qui avait été formulée au terme de l'étude magnéto-optique ([1]).

TABLEAU I.

	Type	$RH_2N.BH_3$.		R_2HNBH_3.		$R_3N.BH_3$.			$R_3P.BH_3$.	
	Composé R	CH_3.	C_2H_5.	CH_3.	C_2H_5.	CH_3.	C_2H_5.	C_4H_9.	C_2H_5.	C_4H_9.
	N°	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
$-1.10^6\chi_M$ (u.é.m. C.G.S.).	Pur	–	53,1	–	72,0	–	94,7	164,0	102,8	170,9
	En sol. dans C_6H_6	39,3	52,5	45,9	–	54,3	–	–	–	171,3
	En sol. dans $C_4H_8O_2$	40,6	51,9	45,2	72,6	55,5	–	–	–	–
	Moyenne	40,0	52,5	45,5	72,3	54,9	94,7	164,0	102,8	171,1
R_M (cm³).	Pur	–	20,8	21,6	30,0	24,3	39,4	66,4	45,8	73,1
	En sol. dans C_6H_6	–	–	21,0	30,2	–	38,9	66,7	–	–
	Moyenne		20,8	21,3	30,1	24,3	39,2	66,6	45,8	73,1

Pour analyser nos résultats nous pouvons, comme dans le cas des propriétés magnétooptiques [([1]), ([2])], comparer les valeurs expérimentales (*b*) des grandeurs moléculaires χ_M et R_M à des valeurs (*c*) calculées par addition des modules imputables aux composants pris isolément. Les éléments de cette comparaison sont réunis dans le tableau II. Les contributions de la molécule hypothétique BH_3 sont prises égales à

$$\chi_M = -11,3.10^6 \text{u.é.m.C.G.S.} \quad ([7])$$

et

$$R_M = 8,1 \pm 0,5 \text{ cm}^3 \quad [([2]), ([8])],$$

celles des amines et des phosphines résultant de nos propres déterminations ou étant empruntées aux références ([9]), ([10]) et ([11]). Il faut noter que les valeurs de susceptibilité figurant dans les tableaux I et II sont multipliées par le facteur (-1.10^6). Ceci simplifie la présentation des résultats et

TABLEAU II.

Composé n°	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
$-1.10^6\chi_M$ « *trouvé* » :									
Amine ou phosphine (*a*)	27,0	37,1	34,5	56,8	50,5	84,2	153,4	88,4	155,8
Composé (*b*)	40,0	52,5	45,5	72,3	54,9	94,7	164,0	102,8	171,1
$-1.10^6.\chi_M$ « *calculé* » :									
Composé (*c*)	38,3	48,4	45,8	68,1	61,8	95,5	164,7	99,7	167,1
$-1.10^6.\Delta\chi_M = (b)-(c)$.	+1,7	+4,1	−0,3	+4,2	−6,9	−0,8	−0,7	+3,1	+4,0
R_M « *trouvé* » :									
Amine ou phosphine (*a*)	–	15,8	16,2	24,4	21,2	33,8	60,5	40,1	68,2
Composé (*b*)	–	20,8	21,3	30,1	24,3	39,0	66,6	45,8	73,1
R_M « *calculé* » :									
Composé (*c*)	–	23,9	24,3	32,3	29,3	41,9	68,6	48,2	76,3
$\Delta R_M = (b)-(c)$	–	−3,1	−3,0	−2,2	−5,0	−2,9	−2,0	−2,4	−3,2

fait apparaître immédiatement les variations (exaltations ou dépréciations) de la propriété envisagée : le diamagnétisme.

Il est tout d'abord évident qu'en ce qui concerne la susceptibilité magnétique, le comportement de ces composés est plus nuancé que celui qu'ils manifestent vis-à-vis de l'effet Faraday. En effet nous observons soit une exaltation (nos 2, 4, 8 et 9) soit une dépréciation, généralement faible, du diamagnétisme. La réfraction, elle, subit comme le pouvoir rotatoire magnétique une diminution dans tous les cas.

Les dépréciations de diamagnétisme et de réfraction sont particulièrement marquées dans le cas du composé n° 5 $(CH_3)_3N.BH_3$, qui, rappelons-le présente également un comportement singulier du point de vue des propriétés magnétooptiques ([1]) et diélectriques [([5]), ([6])]. Ces dépréciations, lorsqu'elles existent, sont en partie imputables à la disparition d'une paire électronique sur l'atome donneur lors de l'établissement de la liaison $\overset{+}{N}-\overset{-}{B}$ ou $\overset{+}{P}-\overset{-}{B}$. Les modules attribuables à ce doublet sont cependant trop faibles [$\chi_M \simeq -2,2.10^6$ u. é. m. ([12]), $R_E \simeq 2,5$ ([13]) ou, plus vraisemblablement 0,8 cm^3 ([14]) pour l'azote et $R_E \simeq 5,4$ ([13]) ou 3,5 cm^3 ([14]) pour le phosphore] pour rendre entièrement compte des phénomènes observés.

Il est donc probable que la formation de la liaison donneur-accepteur affecte en pareil cas l'un au moins des termes de la formule de Van Vleck ([15]) $\chi_M = \chi_D - \chi_P$, l'augmentation éventuelle du terme χ_P en particulier pouvant être d'ailleurs en rapport, suivant Pople, avec l'intervention d'orbitales sp^3 ([16]).

Recherches effectuées dans le cadre des activités de la R. C. P. 47 du C. N. R. S.

(*) Séance du 20 février 1967.

([1]) J.-P. LAURENT et F. GALLAIS, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 965.
([2]) J.-P. LAURENT et G. JUGIE, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 20.
([3]) F. GALLAIS et J.-P. LAURENT, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1111.
([4]) J.-P. LAURENT, *Ann. Chim.*, 13, n° 6, 1961, p. 677.
([5]) H. NOTH et H. BEYER, *Chem. Ber.*, 93, 1960, p. 928 et 939.
([6]) J. R. WEAVER et R. W. PARRY, *Inorg. Chem.*, 5, 1966, p. 713.
([7]) J.-P. LAURENT et J.-P. BONNET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1447.
([8]) W. H. STOCKMEYER, D. W. RICE et C. C. STEPHENSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 1980.
([9]) P. PASCAL, *Ann. Chim. Phys.*, 19, 1910, p. 5.
([10]) H. FRANÇOIS et J. HOAREAU, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1220.
([11]) P. PASCAL, D. VOIGT, M.-C. LABARRE et L. FOURNÈS, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1483.
([12]) *Cf.* en particulier : J. BAUDET, *J. Chim. Phys.*, 58, 1961, p. 228.
([13]) M. J. ARONEY, R. J. W. LE FEVRE et J. D. SAXBY, *Austral. J. Chem.*, 18, 1965, p. 253.
([14]) F. GALLAIS et J. F. LABARRE, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1202.
([15]) J. H. VAN VLECK, *The theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford, 1932.
([16]) J. A. POPLE, *Proc. Roy. Soc.*, 239 A, 1957, p. 541.

(*Département de Chimie inorganique de la Faculté des Sciences, 38, rue des Trente-Six-Ponts, Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Moments dipolaires de quelques dinitriles éthyléniques.*
Note (*) de Mme **Paulette Rivet-Le Guellec** et M. **Marc Sanquer**, présentée par M. René Lucas.

Nous avons mesuré et calculé les moments dipolaires de composés de formule générale $(R_1)(R_2)C{=}C(CN)_2$. Les moments calculés par la méthode LCAO varient dans le même sens que les moments mesurés. La comparaison des moments mesurés et calculés vectoriellement indique que l'effet inducteur prédomine sur l'hyperconjugaison, met en évidence l'effet mésomère d'un cycle en R_1, effet partiellement inhibé par une substitution en R_2, et montre que l'introduction d'un substituant en para du cycle en R_1 conduit à une polarisation exaltée de la molécule.

L'étude des propriétés physicochimiques de dinitriles de formule générale $(R_1)(R_2)C{=}C(CN)_2$ a déjà fait, au laboratoire, l'objet d'un certain nombre de travaux relatifs à leur préparation et réactivité [(1), (2), (3)], leur réduction polarographique (3) et leur structure (4). Nous avons entrepris l'étude expérimentale et théorique de leur moment dipolaire ainsi que celle de leur susceptibilité magnétique.

Principes des déterminations et calculs des moments dipolaires. — *Préparations.* — Ces composés, déjà signalisés dans la littérature, ont été synthétisés au laboratoire suivant la méthode de Cope [(5), (6), (7)].

Méthode de mesure. — La mesure du moment dipolaire a été effectuée (8) à 20° en étudiant la variation de la constante diélectrique (à 2 MHz) et de l'indice de réfraction en fonction de la concentration de solutions dans le dioxanne. Le calcul du moment dipolaire a été effectué par la méthode de Guggenheim (9).

Calcul des moments dipolaires. — Le moment dipolaire des liaisons π a été calculé par la méthode LCAO de Hückel sous sa forme la plus simple (10), les paramètres utilisés étant :

(α) C : 0,0; N : 0,70; O : 1 (*a*) ou 1,15 (*b*); Cl : 2 (*a*) ou 0,65 (*b*);
(β) C : 1,0; N : 2,06; O : 0,8 (*a*) ou 0,89 (*b*); Cl : 0,4 (*a*) ou 0,38 (*b*).

Pour les méthyles, nous avons utilisé les trois modèles usuels (10) (*i* : modèle hétéroatome, *j* : modèle inductif, *k* : modèle hyperconjugaison). La structure de ces molécules n'ayant fait l'objet d'aucune publication, nous avons pris tous les angles égaux à 120° et pour distances interatomiques : C—Cl : 1,77 Å; C—O : 1,43 Å; C≡N : 1,16 Å; C—CH_3 et C—CN : 1,54 Å; C—C : 1,40 Å, pour les autres liaisons C—C.

Le moment dipolaire des liaisons σ a été ajouté vectoriellement à celui des liaisons π. Pour OH nous avons supposé : (*r*) que OH tourne autour de C—O; (*s*) que OH est dans le plan de la molécule et dirigé vers le CN en *cis* par rapport au cycle. Pour OCH_3 nous avons fait ces mêmes hypothèses.

Détermination par construction vectorielle. — Les résultats expérimentaux ont été comparés à la somme vectorielle des moments de groupes indiqués par Smith ([11]), en prenant comme moment de groupe de $(C_6H_5)HC=C(CN)_2$: soit la somme des moments du styrolène (0,2 D) et des groupes CN (3,50 D), soit la valeur expérimentale (5,44 D).

Résultats. — (*Dans le tableau, les moments sont exprimés en debyes; l'axe des x est pris suivant l'axe de la double liaison.*)

Une étude de certains composés de cette famille vient d'être faite par Weiler-Feilchenfeld et coll. ([12]) (*voir* dernière colonne du tableau). La différence des méthodes utilisées expliquerait que nos valeurs soient systématiquement supérieures de 0,06 à 0,2 D.

Discussion des valeurs calculées. — L'étude de la structure de ces composés n'ayant pas, pour le moment, permis une détermination précise des angles et longueurs des liaisons, il nous semble délicat d'attribuer à des variations de ces quantités les écarts entre les valeurs théoriques et les valeurs observées. Cependant, les moments dipolaires calculés se classent dans le même ordre que les moments mesurés. Le fait que les moments calculés soient inférieurs aux moments mesurés serait dû en partie à la valeur trop faible du paramètre α de l'azote.

Interprétation des résultats expérimentaux. — Les moments dipolaires des composés (I), (II) et (III) se classent dans l'ordre (I) < (II) < (III). Ce qui indique que les deux groupements aliphatiques agissent surtout par leur effet inducteur prédominant sur l'hyperconjugaison.

La différence entre les moments mesurés et calculés pour (IV) met en évidence l'importance de l'effet mésomère du cycle. La substitution de $R_2 = H$ par $R_2 = CH_3$ (V) augmente le moment (effet inducteur de CH_3). Mais la substitution de $R_2 = CH_3$ par $R_2 = C_2H_5$ l'abaisse, alors que l'étude de (I), (II), (III) montre qu'il devrait augmenter. Une deuxième substitution sur le carbone β inhibe donc partiellement l'effet mésomère du cycle et ceci d'autant plus que le substituant est volumineux, résultat confirmé par la comparaison des composés (XI) et (XIII).

La comparaison de (IV) et (VII) d'une part, (VIII) et (XIV) d'autre part, met en évidence l'effet mésomère du second phényle. L'interaction des deux cycles liés au carbone β n'entraîne pas une inhibition stérique totale de l'effet mésomère. Ce résultat est en accord avec les données polarographiques relatives à ces composés ([3]).

L'augmentation du moment lorsqu'on passe de (VII) à (XV) est liée à l'allongement de la chaîne conjuguée.

Les moments des composés substitués en R_1 [(VIII) à (XIV)] varient suivant l'ordre attendu, mais les effets des substituants sont grands et conduisent à une polarisation exaltée de la molécule.

	Composés.	μ_x.	μ_y.	μ théorique.	μ vect. Réf. 3,70.	μ vect. Réf. 5,44.	μ mesuré.	μ(12).
(I)	$R_1 = R_2 = CH_3$	–	–	–	–	–	5,19	5,12
(II)	$R_1 = CH_3$, $R_2 = C_2H_5$	–	–	–	–	–	5,27	–
(III)	$R_1 = R_2 = C_2H_5$	–	–	–	–	–	5,36	5,19
(IV)	$R_1 = C_6H_5$, $R_2 = H$	4,47	— 0,61	4,51	3,70	5,44	5,44	5,28
(V)	$R_1 = C_6H_5$, $R_2 = CH_3$	(*i*) 5,85 (*j*) 6,60 (*k*) 5,38	(*i*) — 0,60 (*j*) — 1,04 (*k*) — 0,73	(*i*) 5,87 (*j*) 6,68 (*k*) 5,43	3,72	5,66	5,58	–
(VI)	$R_1 = C_6H_5$, $R_2 = C_2H_5$	–	–	–	3,72	5,66	5,52	–
(VII)	$R_1 = R_2 = C_6H_5$	5,03	–	5,03	–	–	5,93	5,87
(VIII)	$R_1 = p\text{-}ClC_6H_4$, $R_2 = H$	(*a*) 3,78 (*b*) 4,19	0,69 0,13	3,84 4,19	3,04	4,83	4,39	4,17
(IX)	$R_1 = p\text{-}BrC_6H_4$, $R_2 = H$	–	–	–	3,04	4,83	4,58	–
(X)	$R_1 = p\text{-}CH_3C_6H_4$, $R_2 = H$	(*i*) 5,41 (*j*) 5,82 (*k*) 5,11	(*i*) — 1,92 (*j*) — 2,32 (*k*) — 1,53	(*i*) 5,74 (*j*) 6,26 (*k*) 5,33	3,72	5,66	6,03	–
(XI)	$R_1 = p\text{-}OCH_3C_6H_4$, $R_2 = H$	–	–	–	(*r*) 3,27 (*s*) 4,40	(*r*) 5,18 (*s*) 6,30	6,50	6,37
(XII)	$R_1 = p\text{-}OHC_6H_4$, $R_2 = H$	(*a*) (*r*) 6,0 (*a*) (*s*) 4,82 (*b*) (*r*) 6,15 (*b*) (*s*) 4,97	(*r*) — 2,54 (*s*) — 3,22 (*r*) — 2,72 (*s*) — 3,40	(*r*) 6,51 (*s*) 5,79 (*r*) 6,72 (*s*) 6,02	(*r*) 3,25 – (*s*) 4,51 –	(*r*) 5,15 – (*s*) 6,40 –	6,78	–
(XIII)	$R_1 = p\text{-}OCH_3C_6H_4$, $R_2 = CH_3$	–	–	–	(*r*) 3,55 (*s*) 4,67	(*r*) 5,46 (*s*) 6,60	6,20	–
(XIV)	$R_1 = p\text{-}ClC_6H_4$, $R_2 = C_6H_5$	–	–	–	–	5,40 (*)	4,99	–
(XV)	$R_1 = (C_6H_5)_2C{=}CH$, $R_2 = H$	–	–	–	–	–	6,28	–
(XVI)	$(C_6H_5)_2CH—CH(CN)_2$	–	–	–	–	–	4,18	–

(*) Cette valeur est obtenue en prenant comme référence le moment expérimental du composé (VII) (5,93).

Pour les substituants OH et OCH_3, le calcul *s* donne des valeurs très proches des résultats expérimentaux : ils seraient fixes dans le plan de la molécule, du côté du groupement CN en *cis* par rapport au cycle.

Avant de donner des conclusions définitives, il est indispensable de connaître, avec précision, les distances interatomiques et les angles des liaisons. Dès à présent, nos résultats peuvent s'expliquer sans faire intervenir une variation de l'angle entre les deux groupes nitriles ([12]).

(*) Séance du 20 février 1967.

([1]) J. P. Almange et R. Carrié, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1781.

([2]) R. Carrie et M. Bargain, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1962.

([3]) M. Bargain, *Thèse d'Ingénieur-Docteur*, Rennes, 1962.

([4]) J. C. Messager, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 89, 1966, p. 134.

([5]) A. C. Cope, C. M. Hofmann, C. Wickoff et E. Hardenbergh, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 3453.

([6]) D. T. Mowry, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 991.

([7]) A. C. Cope, U. S. Patent 2.665.526; *Chem. Abstr.*, 48, 1954, p. 11484. P. D. Gardner et R. L. Brandon, *J. org. Chem.*, 22, 1957, p. 1704.

([8]) Mlle Anne Le Cleach a contribué à ce travail, *Diplôme d'Études supérieures*, Rennes, juin 1966.

([9]) E. H. Guggenheim, *Trans. Faraday Soc.*, 45, 1949, p. 714.

([10]) A. Streitwieser, *Molecular Orbital Theory*, J. Wiley and Sons, New-York, London, 1962.

([11]) J. W. Smith, *Electric Dipole Moments*, Butterworths Scientific Publications, London, 1955.

([12]) H. Weiler-Feilchenfeld, I. Agranat et E. D. Bergmann, *Trans. Faraday. Soc.*, 62, 1966, p. 2084.

(*Groupe de Physicochimie structurale,*
avenue du Général-Leclerc,
Faculté des Sciences, Rennes-Beaulieu, Ille-et-Vilaine.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Limite élastique et dureté après trempe de surstructures du type* B_2 : Fe-Al40, Fe-Co-V *et* Cu-Zn β. Note (*) de MM. **Pierre Moine**, **Jules Caisso** et **Raymond Jacquesson**, présentée par M. Georges Chaudron.

1. Après un maintien de 15 mn à la température θ_t choisie, les éprouvettes sont trempées à l'huile ou à l'eau. La limite élastique est alors déterminée à l'ambiante à une vitesse $\dot{\varepsilon} = 335$ % s^{-1} pour les différents alliages : deux coulées A et B du Fe-Al40 (40 % at. Al) différant par leur teneur en impuretés (zirconium), le laiton β et le Fe-Co-V, alliage équiatomique de fer et de cobalt à 2 % de vanadium.

2. — Variation de la limite élastique et de la dureté après trempe a l'huile. — L'évolution de ces caractéristiques avec la température de trempe à l'huile est consignée sur les figures 1 et 2 pour le Fe-Al40, sur les figures 3 et 4 pour le laiton β et le Fe-Co-V. On remarquera que la dureté et la limite élastique varient de façon analogue en fonction de θ_t (température de trempe). Elles présentent deux pics pour des températures de trempe inférieures à la température critique T_c. La position relative

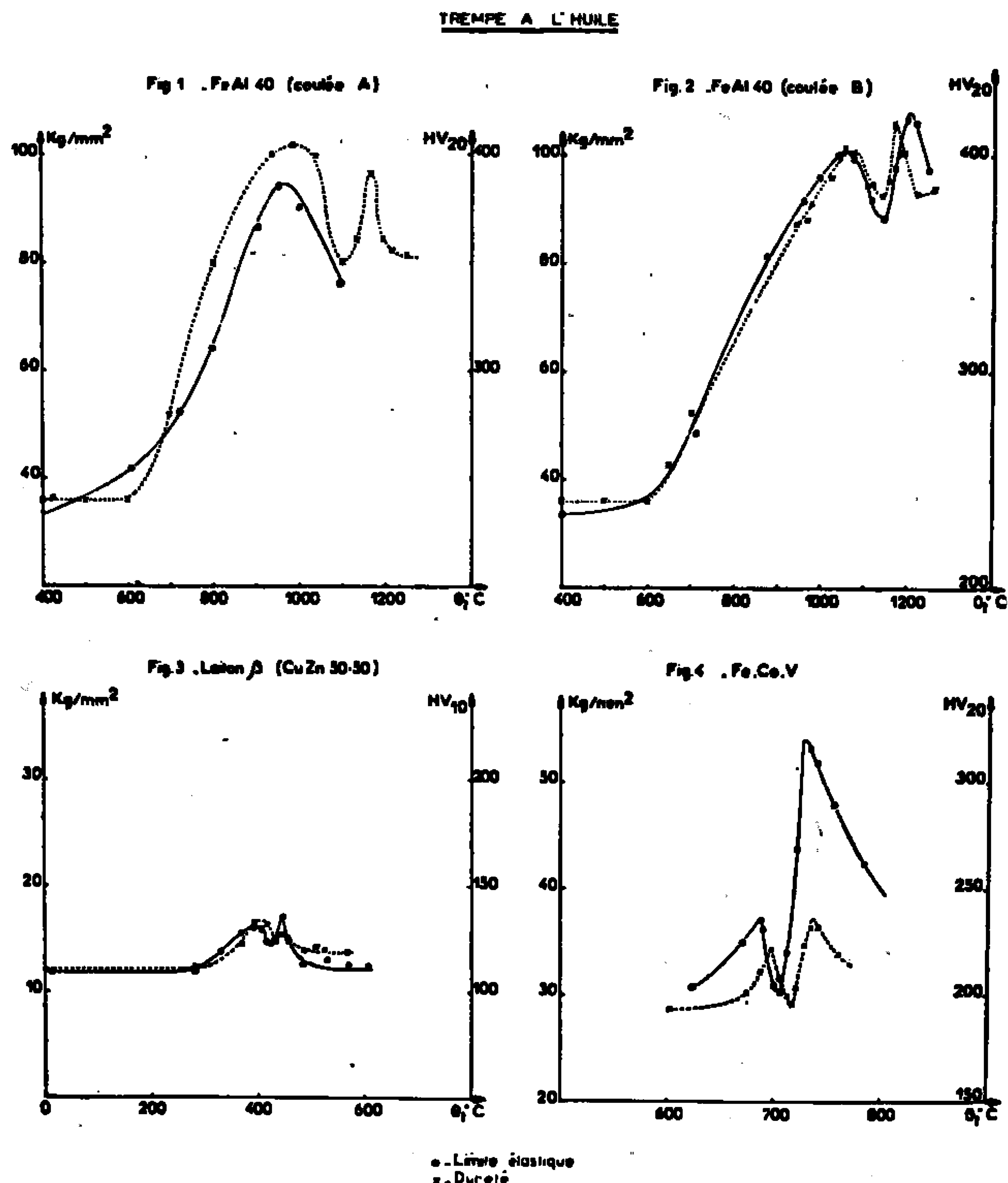


Fig. 1 à 4. Dureté et limite élastique en fonction de la température de trempe à l'huile.

des maximums par rapport à T_c est indiquée dans le tableau I. On remarquera que pour le Fe-Al40, la température à laquelle est atteint ce pic dépend de la coulée considérée.

3. Variation de la limite élastique et de la dureté après trempe a l'eau. — Les résultats sont consignés sur quatre séries de courbes (*fig.* 5, 6, 7 et 8). Par rapport aux essais précédents de trempe à l'huile,

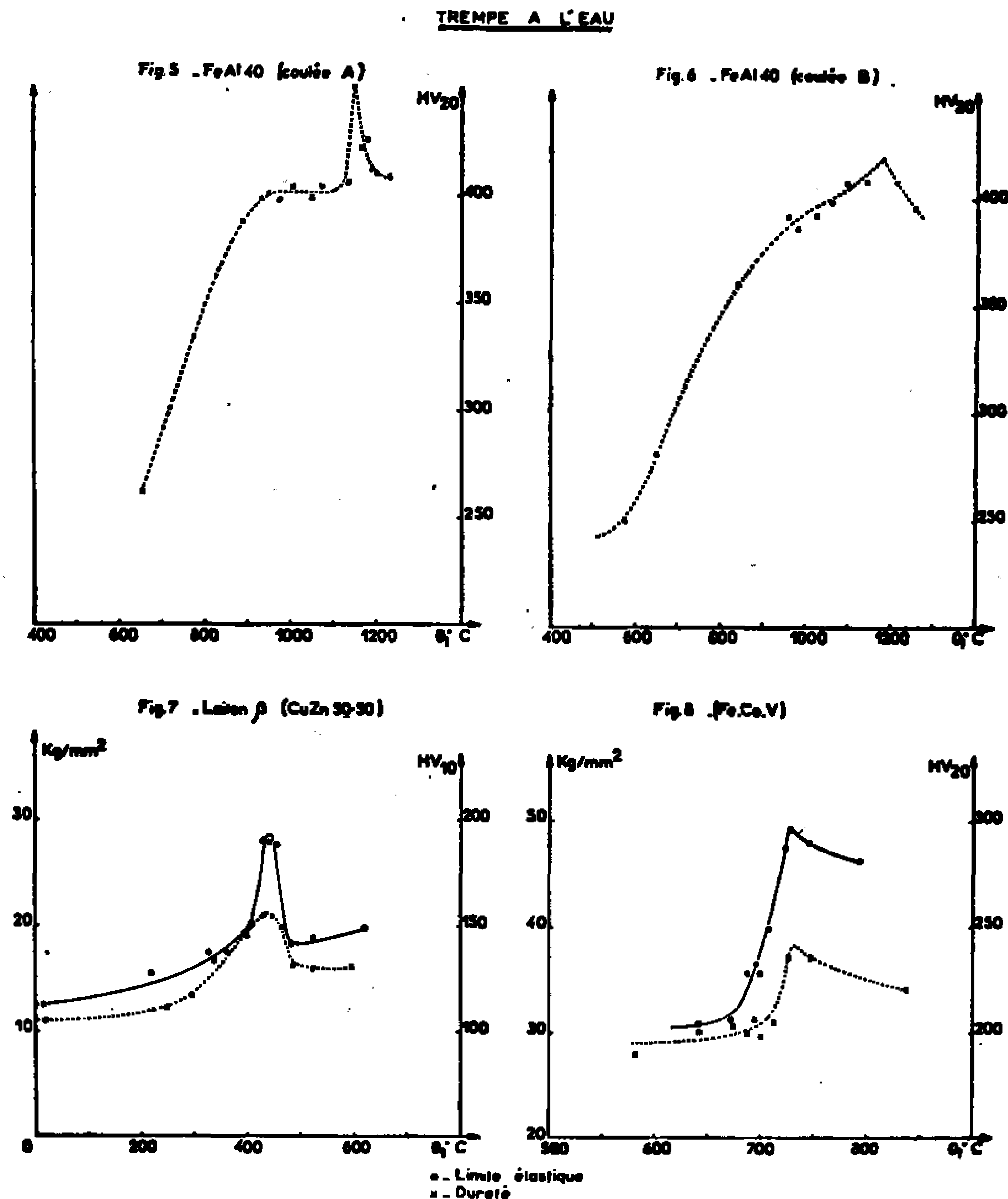


Fig. 5, 6, 7 et 8. — Dureté et limite élastique en fonction de la température de trempe à l'eau.

il faut noter que le premier pic de limite élastique a disparu et que le deuxième pic voisin de T_c existe toujours aux mêmes températures.

Tableau I.

	Alliage.			
	Fe-Al40.		Cu-Znβ	Fe-Co-V.
T_c (°C)	vers 1200		470	735
	Coulée A.	Coulée B.		
θ_t correspondant au 1er pic (°C)	970	1050	400	690
θ_t correspondant au 2e pic (°C)	1170		450	730

4. DISCUSSION. — L'existence de tels maximums de limite élastique pour une température de *trempe à l'eau* $\theta_t \leq T_c$ correspondant à un degré d'ordre à longue distance $S_0 \geq 0$ (généralement inférieur à 0,5) a déjà souvent été signalée pour de nombreuses surstructures. La plupart des mécanismes proposés [(1), (2), (3)] font intervenir la variation de S avec θ_t. Si S varie avec θ_t pour le Fe-Co-V, il n'en est plus de même pour le Fe-Al40 et le laiton β, ces alliages se réordonnant presque immédiatement quelle que soit la rapidité de la trempe. Cependant, il est vraisemblable que S se conserve au voisinage des dislocations. En effet, si l'on suppose que la

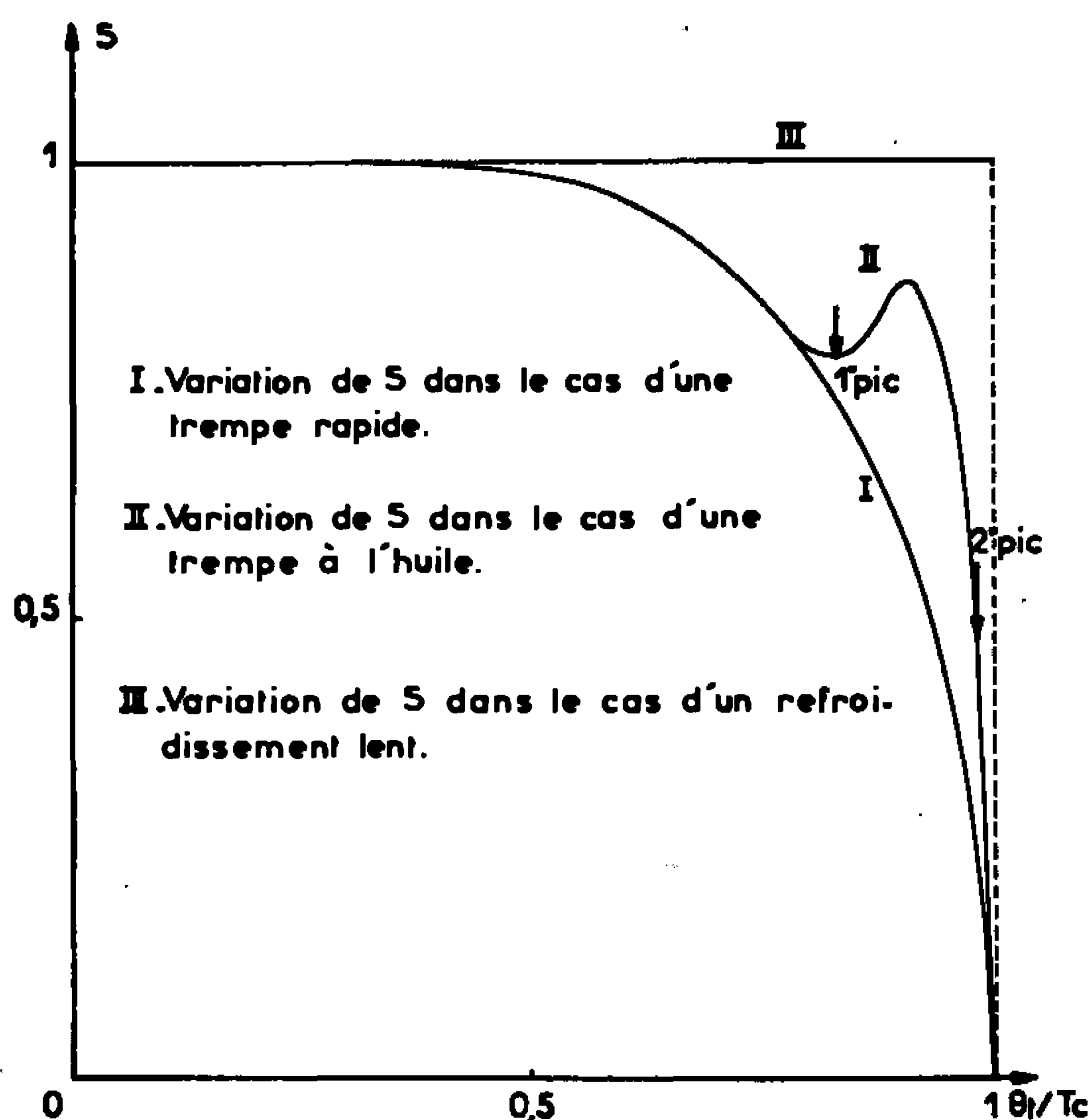


Fig. 9.

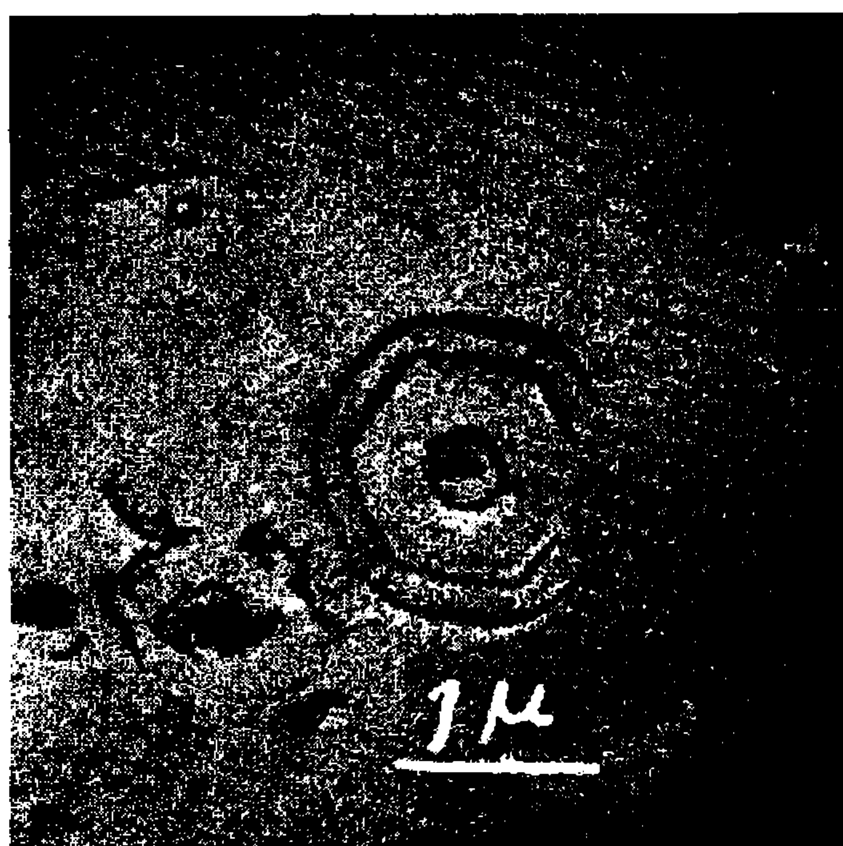


Fig. 10.

Fig. 9. — Variation schématique de S en fonction de θ_t/T_c pour différentes vitesses de refroidissement.

Fig. 10. — Boucles de dislocations autour d'une inclusion, obtenue après une trempe à l'huile à 975°C.

vitesse de remise en ordre est proportionnelle à la concentration en lacunes, celle-ci étant plus faible au voisinage des dislocations (puits de lacunes), la vitesse de remise en ordre y sera plus faible que dans la matrice. Ainsi, la variation de S autour des sources de dislocations en fonction de la température de trempe peut-elle être analogue pour les trois alliages étudiés et être représentée schématiquement par la courbe I de la figure 9.

— Pour le pic supplémentaire obtenu après *trempe à l'huile*, les courbes obtenues montrent que son existence est liée à la vitesse de trempe et que sa position dépend des impuretés de l'alliage.

De plus, pour le Fe-Al40, on note l'apparition de boucles de dislocations autour des inclusions (*fig.* 10) uniquement pour des températures de trempe à l'huile supérieures à celles du premier pic : 950°C pour la coulée A et 1050°C pour la coulée B, c'est-à-dire dans la partie descendante de celui-ci. Or, ces boucles de dislocations engendrées à partir d'un mécanisme de Bardeen-Herring ([4]) ne peuvent se développer que si la sursaturation en lacunes est suffisante et la chute de température suffisamment lente pour permettre aux dislocations de monter. Ces boucles n'apparaissent jamais en effet après une trempe à l'eau très rapide malgré une sursaturation équivalente.

La température d'apparition des boucles est liée à la concentration en lacunes ; son déplacement avec la teneur en impuretés, qui modifie l'énergie de formation des lacunes, donc leur concentration, confirme le rôle prépondérant de ces dernières.

L'apparition des boucles de dislocations et la baisse de limite élastique entre les deux pics étant deux phénomènes concomitants et la sursaturation en lacunes étant la cause du premier, il est vraisemblable qu'elle soit aussi la cause du second. Cette sursaturation favoriserait une restauration accélérée de l'ordre par rapport à la courbe normale $S = f(\theta_t)$ (courbe II, *fig.* 9) si la durée de la trempe est suffisante, d'où une diminution correspondante de la limite élastique et la formation du premier pic.

(*) Séance du 6 février 1967.

([1]) N. S. Stoloff et R. G. Davies, *Acta Met.*, 12, 5 mai 1964.
([2]) K. Sumino, *Se. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ.*, A 10, 1959, p. 283.
([3]) P. Moine, J. P. Cottu, P. Grosbras, J. Caisso et R. Jacquesson, *Revue de Métallurgie*, octobre 1966.
([4]) Bardeen-Herring, *Imperfection in nearly perfect crystals* (Edited by Shockley), John Wiley, London, 1962.

(*Laboratoire de Métallurgie physique, route de Chauvigny, Poitiers, Vienne.*)

MÉTALLURGIE PHYSIQUE. — *Mécanismes d'amorçage de la rupture par clivage des monocristaux de fer.* Note (*) de M. **Fukunaga Terasaki**, présentée par M. Georges Chaudron.

Un modèle d'amorçage de la rupture par clivage à partir des dislocations de glissement ou des macles mécaniques est décrit. Il découle des modèles de Cottrell et de Sleeswyk et permet d'interpréter les résultats obtenus dans le cas de monocristaux de fer de différentes orientations.

D'après les résultats de nos essais [([1]), ([2])] et ceux obtenus par différents auteurs [([3]), ([4])], il semble que la réaction de Cottrell ([5]), joue un rôle important dans l'amorçage de la rupture par clivage. Ce modèle permet en particulier d'expliquer le comportement à 77°K des éprouvettes tractionnées dans la direction [011] ([1]). Le modèle de Sleeswyk ([6]) permet d'interpréter aussi bien que celui de Cottrell l'influence de l'orientation cristallographique sur la rupture, du moins dans le cas où les macles mécaniques jouent un rôle.

1. Amorçage d'une fissure de clivage par les dislocations de glissement. — Les fissures de clivage que nous avons observées dans des éprouvettes ne contenant pas de macles ne peuvent être dues qu'à des réactions entre dislocations de glissement. Si qualitativement le modèle de Cottrell s'applique bien à ce cas, il faut pourtant vérifier que la dislocation de Cottrell ne se décompose pas avant d'avoir pu engendrer la fissure, comme la suggéré Stroh ([7]). Pour cela nous avons calculé l'énergie d'activation de décomposition d'une telle dislocation selon une méthode analogue à celle utilisée par Stroh ([8]). Ce calcul montre que, lorsque le nombre des dislocations empilées derrière la dislocation de Cottrell augmente, l'énergie d'activation diminue assez rapidement. Pour une contrainte de 20 kg/mm^2 on trouve que la dislocation de Cottrell se décompose lorsque le nombre de dislocations des empilements est voisin de 15 [croisement de deux empilements identiques ([9])] ou de 150 (dislocation de Cottrell à la tête d'un empilement simple). La contrainte nécessaire à la formation d'une fissure peut également être évaluée ([10]). On trouve que le nombre minimal de dislocations nécessaires à l'amorçage d'un clivage est de 44 dans le premier cas et 1100 dans le second. Il en résulte que la dislocation de Cottrell se décompose bien avant la fissuration et ne constitue pas un obstacle assez efficace aux glissements.

La réaction de Cottrell permet cependant d'expliquer la formation des fissures. Au lieu de considérer, comme Cottrell et Chou, que les dislocations de glissement empilées se trouvent dans un même plan (sources de Frank-Read planes), on peut en effet supposer qu'elles sont émises par des sources « spatiales » et se trouvent donc dans des plans de glissement

voisins (on observe d'ailleurs que les lignes de glissement ont toujours une certaine épaisseur). La figure 1 représente deux configurations possibles pour les dislocations de Cottrell qui sont créées dans ces conditions. Dans le premier cas on obtient une rangée de dislocations de Cottrell dans le plan de clivage, dans le deuxième on aboutit à un empilement de ces dislocations dans un plan perpendiculaire au plan de rupture effectif. L'étude des interactions entre dislocations de Cottrell et dislocations de glissement permet de discuter la stabilité des deux configurations [10]. Dans le premier cas (*fig.* 1 *a*) on peut montrer que les dislocations de Cottrell sont stables et qu'on peut augmenter indéfiniment le nombre des dislocations de la rangée. La contrainte à l'extrémité de la rangée croît avec ce nombre

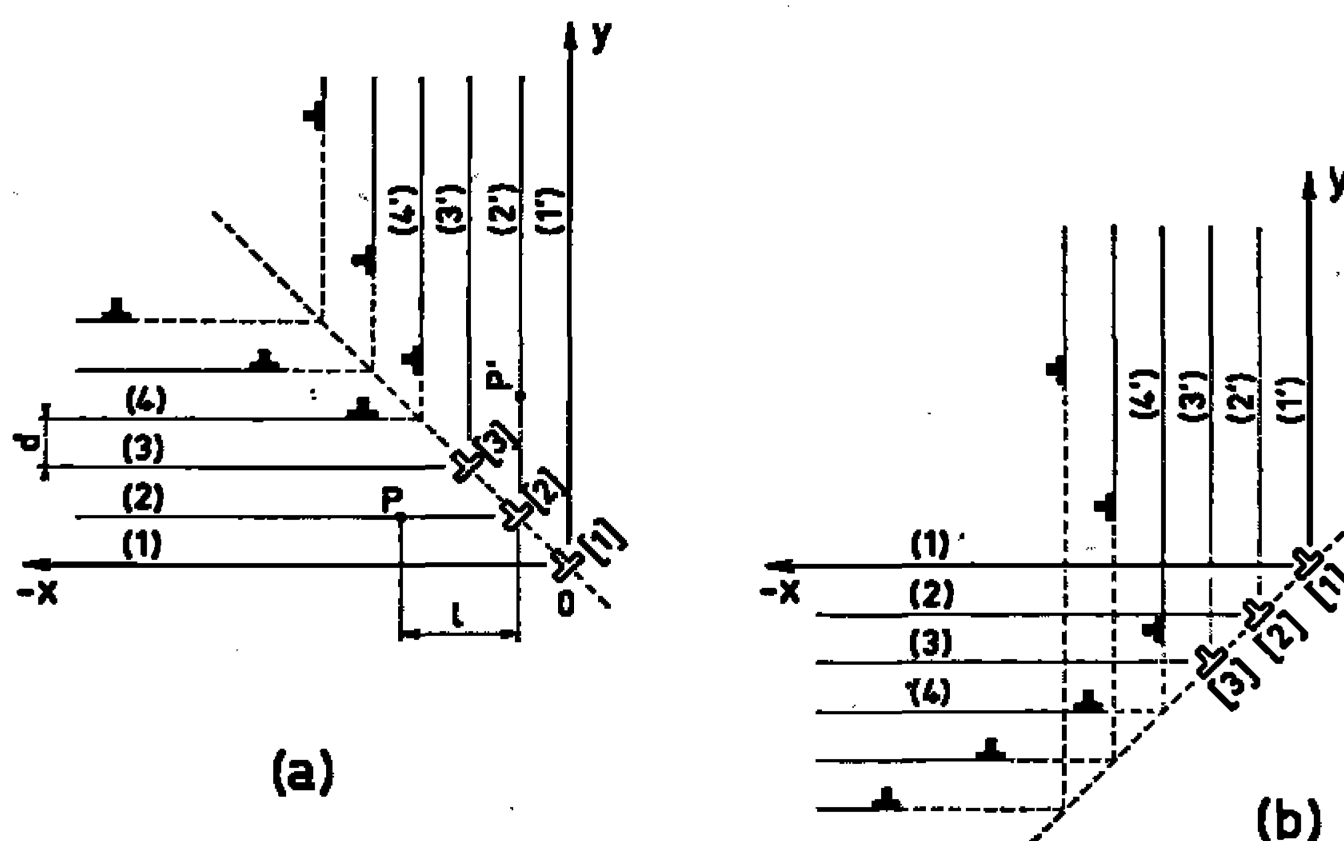


Fig. 1.

et il est ainsi possible de dépasser localement la cohésion du cristal. Cette disposition de dislocations est assez voisine de celle qui avait été considérée par Friedel [11] pour expliquer la formation d'une fissure à partir d'un sous-joint. Le deuxième cas (*fig.* 1 *b*) correspond à une configuration moins stable des dislocations de Cottrell et il n'est pas certain qu'une rupture par clivage puisse être amorcée de cette manière.

Cette analyse montre donc que les dislocations de glissement peuvent effectivement être à l'origine de la rupture par clivage, à condition toutefois d'être émises par des sources spatiales.

2. Amorçage d'une fissure de clivage par les macles mécaniques. — Dans nos essais [2] la rupture est toujours amorcée aux croisements de deux macles. Il semble donc que le modèle de Sleeswyk qui fait intervenir des réactions entre dislocations émissaires ne soit pas directement applicable. On peut cependant analyser les phénomènes de la manière suivante.

Nous ne considérerons que les intersections de macles parallèles à $\langle 110 \rangle$ qui sont presque toujours à l'origine de la rupture. A la suite des observations micrographiques [2] nous pouvons admettre que les phénomènes se produisant à une intersection de macles sont les mêmes que ceux à une

intersection entre une macle et une ligne de glissement due aux émissaires. Nous examinerons donc comment des dislocations émissaires peuvent interagir avec une macle.

D'après Sleeswyk et Verbraak ([12]) une dislocation émissaire correspondant à la macle $1/2\ [\bar{1}11]\ (1\bar{1}2)$ peut pénétrer dans la région maclée $1/2\ [1\bar{1}1]\ (\bar{1}12)$ grâce à la création de deux dislocations de macle au joint de macle (*fig.* 2). Après le passage d'un certain nombre de dislocations émissaires, l'interaction entre les dislocations de macles créées et les dislocations de glissement empilées dans la macle et la matrice empêche

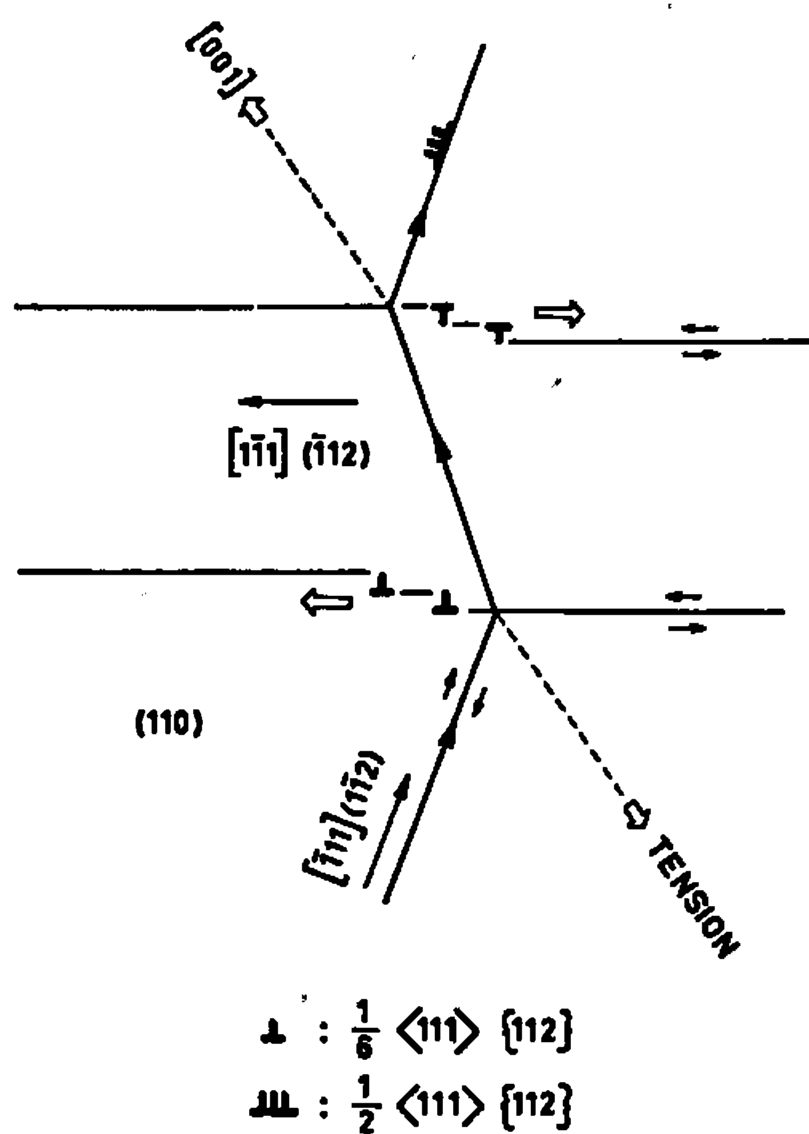


Fig. 2.

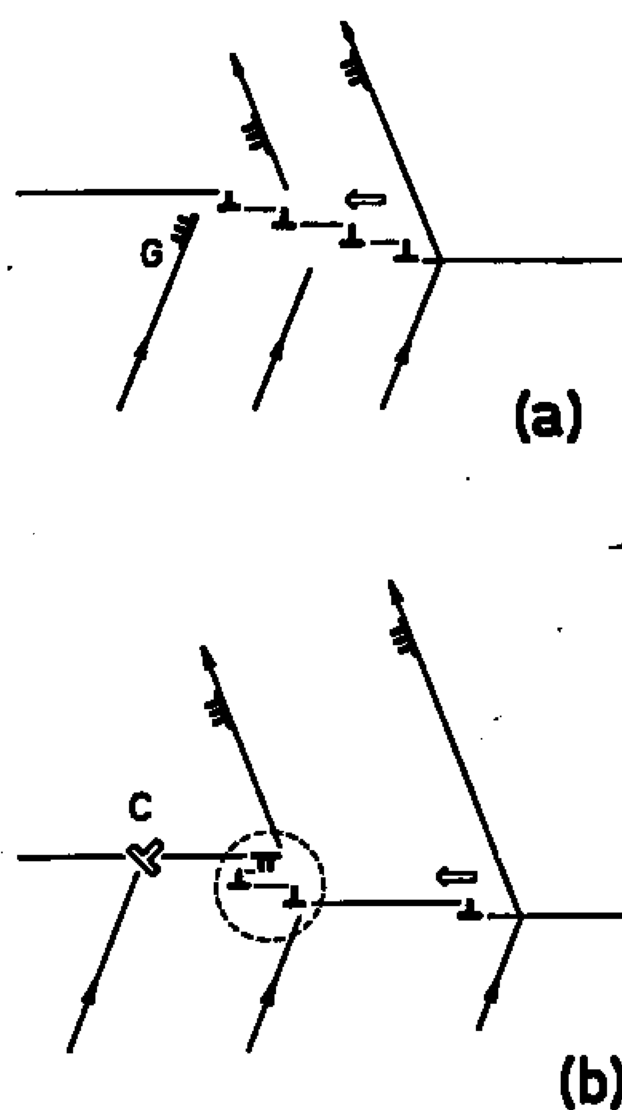


Fig. 3.

Diverses réactions de dislocations ayant lieu au niveau des joints de macle à l'occasion du passage d'une dislocation de glissement dans cette macle.

le glissement des dislocations de macle dans le plan $(\bar{1}12)$. La macle ne s'épaissit pas mais est comme cisaillée par la bande de glissement : c'est ce qu'on observe. On peut alors avoir la réaction suivante entre une dislocation émissaire et les dislocations de macle accumulées (*fig.* 3 *b*) :

(1) $$3 \times \frac{1}{6}[1\bar{1}1] + \frac{1}{2}[\bar{1}11] = [001].$$

On peut donc penser qu'en se répétant cette réaction produit un certain nombre de dislocations de type Cottrell et qu'il se développe une contrainte suffisante pour amorcer la rupture. Dans certaines conditions (nombre insuffisant de dislocations de macle par exemple) il peut au contraire y avoir décomposition de la dislocation de Cottrell et relaxation des contraintes par glissement (*fig.* 3 *c*) :

(2) $$[001] = \frac{1}{2}[111](\bar{1}10) + \frac{1}{2}[\bar{1}\bar{1}1](\bar{1}10)$$

La dislocation 1/2 [111] $(\bar{1}10)$ peut se déplacer dans la matrice, l'autre dislocation peut donner lieu à la réaction

$$(3) \qquad \frac{1}{2}[\bar{1}\bar{1}1]_m = \frac{1}{2}[11\bar{1}]_t + \frac{1}{3}[1\bar{1}1]_t$$

(l'indice m est relatif aux dislocations de la matrice et t à celles de la région maclée). La dislocation [001] se décompose donc en deux dislocations de glissement dont l'une se déplace dans la matrice et l'autre dans la macle. Les réactions considérées permettent ainsi d'expliquer aussi bien l'amorçage de la rupture que les modes de relaxation plastique qu'on observe aux intersections de macles. Ces réactions sont toutes possibles d'un point de vue énergétique; certaines libèrent même de l'énergie. On peut faire une analyse similaire dans le cas des autres types d'intersections et interpréter les phénomènes de relaxation qui s'y produisent.

En conclusion de cette discussion on peut donc dire qu'un ensemble limité de réactions de dislocations permet d'interpréter de façon satisfaisante tous les résultats obtenus dans la partie expérimentale de cette étude. Le modèle proposé pour l'amorçage de la rupture par clivage reprend l'essentiel des modèles de Cottrell et de Sleeswyk. Il permet de comprendre la création de fissures de clivage aussi bien dans le cas où la rupture est causée par les dislocations de glissement que dans celui où elle est due aux macles.

(*) Séance du 13 février 1967.

(1) F. Terasaki, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1508.
(2) F. Terasaki, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 53 et p. 677.
(3) R. Honda, *J. Phys. Soc.* (Japan), 16, 1961, p. 1309.
(4) G. T. Hahn, B. L. Averbach, W. S. Owen, et M. Cohen, *Fracture* (*Proc. Swampscott Conference*), J. Wiley, New-York, 1959, p. 91.
(5) A. H. Cottrell, *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, 212, 1958, p. 783.
(6) A. N. Stroh, *Fracture* (*Proc. Swampscott Conference*), J. Wiley, New York, 1959, p. 117.
(7) A. W. Sleeswyk, *Acta Met.*, 10, 1962, p. 803.
(8) A. N. Stroh, *Phil. Mag.* 1, 1956, p. 489.
(9) Y. T. Chou, F. Garofalo et R. W. Whitmore, *Acta Met.*, 8, 1960, p. 480.
(10) F. Terasaki, *Métaux, Corrosion, Industries* (à paraître).
(11) J. Friedel, *Les dislocations*, Gauthier-Villars, Paris, 1954, p. 224.
(12) A. W. Sleeswyk et C. A. Verbraak, *Acta Met.*, 9, 1961, p. 917.

*(Institut de Recherches de la Sidérurgie,
185, rue du Président-Roosevelt, Saint-Germain-en-Laye, Yvelines.)*

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Influence de l'hydrogène cathodique sur l'inversion de l'aimantation dans les couches de nickel.* Note (*) de MM. **Bernhard F. Rothenstein** et **Anton Policec**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'hydrogène cathodique modifie les propriétés physiques du nickel [(1) à (7)]. Certaines de ces propriétés, telles que l'aimantation de saturation, sont modifiées d'une manière réversible, tandis que les propriétés physiques sensibles envers la mobilité des parois de Bloch, sont modifiées d'une manière irréversible.

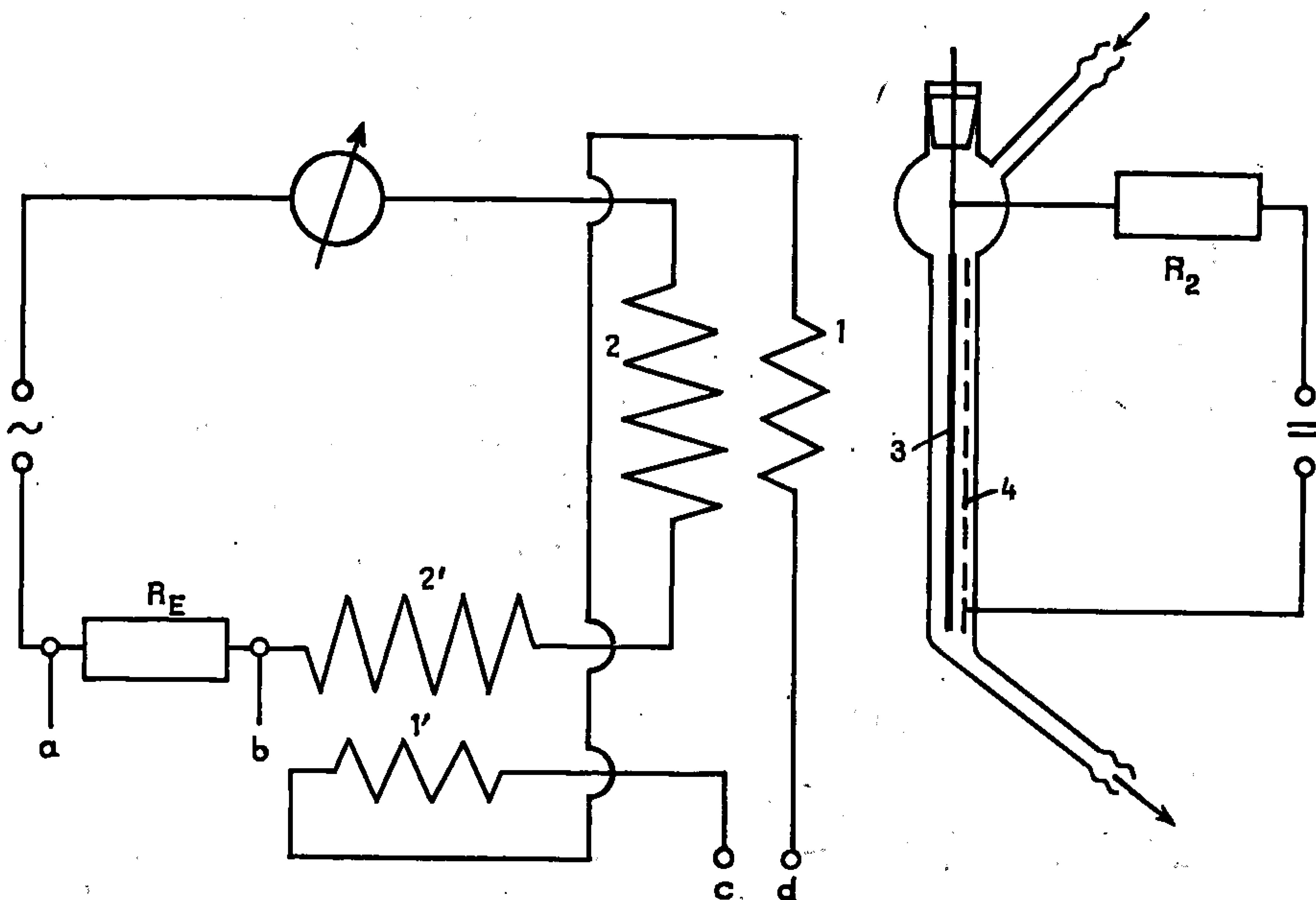


Fig. 1. — Dispositif expérimental.

1-1', bobines identiques qui fournissent la déviation verticale pour un oscillographe cathodique (bornes *c-d*); 2-2', bobines d'aimantation en courant alternatif. Les bornes *a-b* fournissent la déviation horizontale, en phase avec l'intensité du champ magnétique; 3, couche de nickel; 4, électrode de platine.

Nous étudions dans cette Note l'influence de l'hydrogène cathodique sur l'inversion de l'aimantation des couches de nickel, pendant l'introduction de l'hydrogène.

Les éprouvettes consistent en un fil de cuivre (1,4 mm de diamètre) revêtu par voie électrolytique d'une couche de nickel dans un bain ayant

la composition suivante :

SO_4Ni	8,8 g/l
BO_3H_3	12,0 »
Saccharine	0,83 »
pH 2,8;	= 0,6 A/dm².

Pour introduire l'hydrogène, nous avons utilisé la méthode proposée par Baranowski et Smialowski ([8]). Le dispositif expérimental est présenté dans la figure 1. L'inversion de l'aimantation est poursuivie par la tension induite dans la bobine 1.

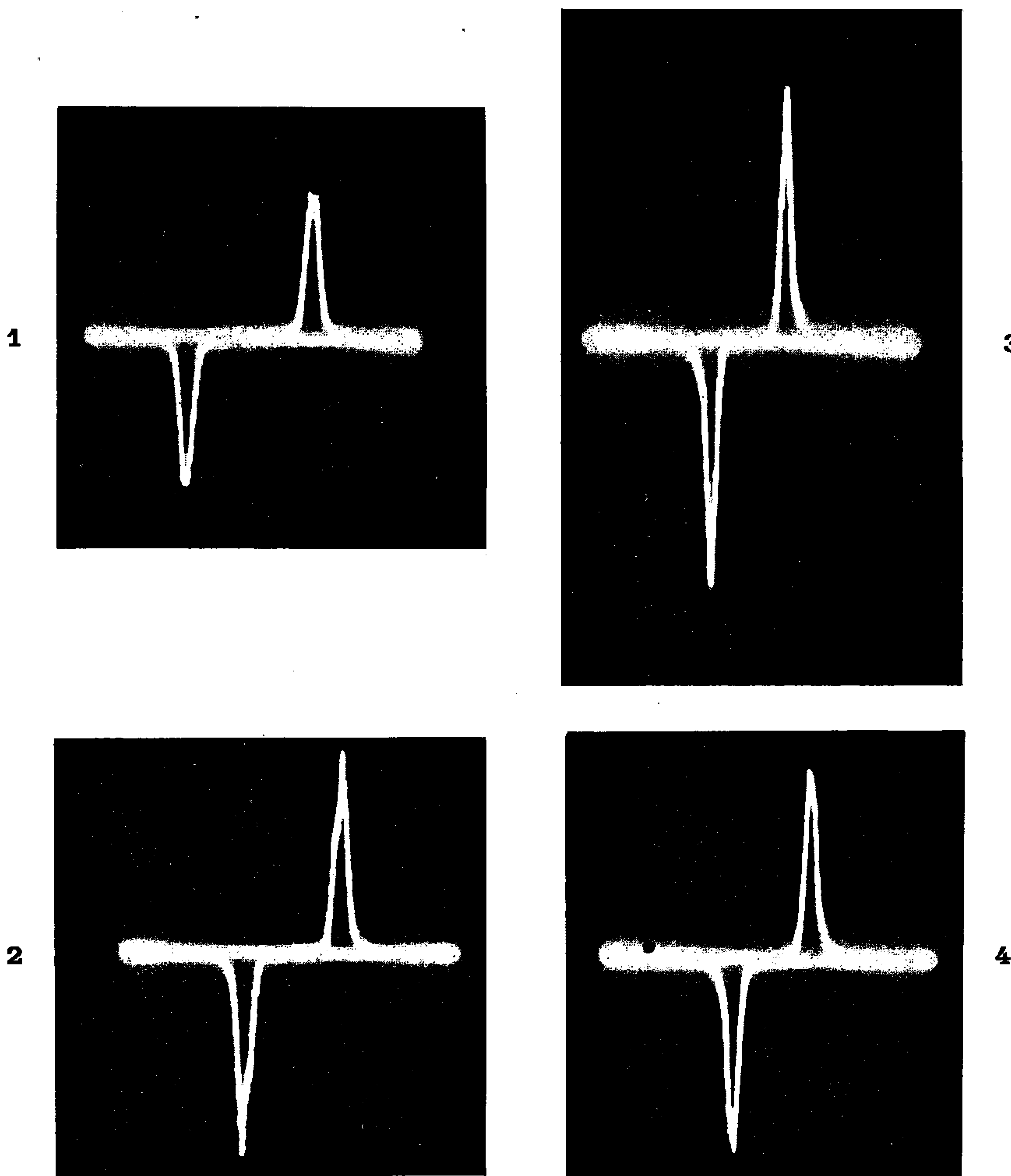


Fig. 2.

Fig. 2. — Oscillogrammes qui montrent la dépendance de la tension induite dans la bobine 1 (déviation verticale) en fonction de l'intensité du champ magnétique alternatif (déviation horizontale). Amplitude de l'intensité du champ magnétique alternatif 250 Oe. Épaisseur de la couche de nickel : 6 μm.
1, avant d'introduire l'hydrogène; 2, après 5 s; 3, après 20 s; 4, après 35 s.

En fonction de l'épaisseur de la couche, il y a deux comportements caractéristiques.

Couches d'épaisseur au-dessous de 2 μm. — A partir du moment où l'hydrogène arrive sur la couche de nickel, la grandeur de l'impulsion de tension qui reflète l'inversion de l'aimantation diminue lentement. Le phénomène a un caractère irréversible à la température ambiante.

Couches d'épaisseur au-delà de 2 μm. — Au commencement de l'introduction de l'hydrogène, on constate d'abord une augmentation suivie par une diminution lente de la grandeur de l'impulsion de tension qui reflète l'inversion de l'aimantation. Ce phénomène a un caractère irréversible.

Les résultats obtenus avec une couche de 6 μm d'épaisseur sont présentés dans la figure 2. Les oscillogrammes montrent la tension induite dans la bobine 1 (déviation verticale) en fonction de l'intensité du champ magnétique alternatif (déviation horizontale). Nous constatons que la présence de l'hydrogène modifie non seulement la grandeur de l'impulsion de tension mais aussi le moment de son apparition.

Nous constatons de même que l'hydrogène modifie d'une manière irréversible l'anisotropie uniaxiale des couches de nickel. La différence entre le comportement des couches de différentes épaisseurs peut être expliquée par le fait que dans les plus épaisses, les couches extérieures pénétrées par l'hydrogène, soumettent les couches intérieures à un effort mécanique considérable.

(*) Séance du 23 janvier 1967.

(1) H. J. Bauer et E. Schmidbauer, *Z. Physik*, 164, 1961, p. 367.
(2) S. V. Aufschnaiter et H. J. Bauer, *Z. angew. Physik*, 17, 1964, p. 209.
(3) A. Faessler et R. Schmid, *Z. Physik*, 190, 1966, p. 10.
(4) B. A. Wilcox, *Acta metall.*, 13, 1965, p. 331.
(5) St. Nadasan, B. Rothenstein, B. Horovitz, V. Safta, I. Kremmer et A. Golea, *Acad. R.S.R., Baza de Cercĕtări Stiinţifice Timişoara, Studii şi Cercetări Stiinte Tehnice*, 10, 1963, p. 241.
(6) A. Cisman, B. Rothenstein et J. Hrianca, *Buletinul Stiinţific şi Tehnic al Inst. Politehnic Timişoara*, 17, 1958, p. 113.
(7) B. Rothenstein, C. Anghel et M. Lupulescu, *Phys. Stat. Sol.*, 18, 1966, K 13.
(8) B. Baranowski et M. Smialowski, *J. Phys. Chem. Solids*, 12, 1959, p. 206.

(*Laboratoire de Physique,
Institut Polytechnique de Timişoara,
République Socialiste de Roumanie.*)

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur l'interprétation de la valeur infinie des degrés de polymérisation selon la théorie classique. Proposition d'un formalisme nouveau établi sur des bases topologiques et pour des systèmes macromoléculaires finis.* Note (*) de M. **Claude-M. Bruneau**, présentée par M. Georges Champetier.

On montre que les expressions classiques, qui dans certains cas, attribuent une valeur infinie aux degrés de polymérisation moyens en nombre, peuvent être avantageusement remplacées par un formalisme nouveau basé sur des considérations d'ordre topologique élémentaires tirées de la théorie des graphes et conduisant à une définition axiomatique des notions de liaisons intermoléculaires et intramoléculaires ainsi qu'à celle d'un certain nombre de grandeurs caractéristiques moyennes, notamment celles mesurant l'importance de la cyclisation.

L'expression classique du degré de polymérisation moyen en nombre d'un composé macromoléculaire linéaire résultant de l'enchaînement de monomères bifonctionnels est

$$\overline{\mathrm{DP}}_n = \frac{1}{1-p}, \tag{1}$$

où p, proportion de groupements fonctionnels ayant réagi, est le degré d'avancement de la réaction. Généralisée aux systèmes macromoléculaires multifonctionnels dont la fonctionnalité moyenne des monomères constitutifs est $\bar{f}$, elle s'écrit [1] :

$$\overline{\mathrm{DP}}_n = \frac{1}{1-p\dfrac{\bar{f}}{2}}. \tag{2}$$

L'établissement de ces formules suppose implicitement la réalisation exclusive de liaisons intermoléculaires qui, lors de leur formation, entraîne *ipso facto* une diminution du nombre des molécules présentes, chaque fois égale à l'unité. Ces expressions ne sont donc valables que dans la mesure où il ne se forme que des liaisons *intermoléculaires* et, dans ce cas particulier, à l'intérieur de certaines limites de variations de p correspondant aux seules réalisations possibles de ce type de liaisons. Au-delà de ces limites, les relations précédentes perdent tout sens physique. Ainsi pour des valeurs respectivement égales à 1 et à $2/\bar{f}$, les relations (1) et (2) prennent une valeur infinie au sens mathématique du terme, valeur inadmissible dans le cas des systèmes finis usuellement envisagés, à moins d'admettre, ce qui ne l'est pas davantage, que le nombre de molécules puisse devenir nul. Plus encore, on constate que pour des valeurs de p supérieures à $2/\bar{f}$, valeurs qui peuvent être atteintes physiquement si $\bar{f} > 2$, la relation (2) conduit à des valeurs négatives.

Il est possible de supprimer ces anomalies si, en assimilant le réseau macromoléculaire à un graphe au sens de Konig ([2]), on fait appel aux données élémentaires de la *théorie des graphes*.

La relation d'Euler-Poincaré pour un graphe qui n'est pas nécessairement connexe est

$$\nu = a - m + c. \tag{3}$$

Dans cette relation a est le nombre d'arêtes (liaisons chimiques), m le nombre de *sommets* (monomères), c le nombre de *composantes connexes* (molécules) et ν le nombre de cycles élémentaires linéairement indépendants ou *nombre cyclomatique*.

Dans le cas où une liaison peut s'établir entre deux groupements fonctionnels quelconques (systèmes homogames), en désignant par m_f le nombre de monomères f-fonctionnels, la relation (3) peut s'écrire ([3]) :

$$\nu = p\frac{\bar{f}}{2}\sum_f m_f - \sum_f m_f + c, \tag{4}$$

$$\frac{c}{\sum m_f} - \frac{\nu}{\sum_f m_f} = 1 - p\frac{\bar{f}}{2}. \tag{5}$$

Si $\nu = 0$:

$$\frac{1}{\overline{\mathrm{DP}}} = 1 - p\frac{\bar{f}}{2}. \tag{6}$$

où $\overline{\mathrm{DP}} = \sum_f m_f/c$ n'est autre que le *degré de polymérisation moyen en nombre* d'un système macromoléculaire. On retrouve, ici, la relation (2).

Si $\nu \neq 0$:

$$\frac{1}{\overline{\mathrm{DP}}} - \frac{1}{\overline{\mathrm{DPC}}} = 1 - p\frac{\bar{f}}{2}, \tag{7}$$

expression dans laquelle $\overline{\mathrm{DPC}} = \sum_f m_f/\nu$ sera désigné, par analogie, *degré de polymérisation cyclomatique moyen en nombre*.

Compte tenu des domaines possibles de variation de $c\left(\sum_f m_f \text{ à } 1\right)$, de $a\left(0 \text{ à } \frac{\bar{f}}{2}\sum_f m_f\right)$, c'est-à-dire de p(0 à 1) et de ν dont le domaine dépend de contraintes topologiques liées en particulier à la parité de la fonctionnalité f $\left(\text{la parité de } \bar{f}\sum_f m_f \text{ étant admise}\right)$ et à la cyclisation des chaînes (linéaires) constituées exclusivement de motifs bifonctionnels, la relation (7) est absolument générale à l'intérieur du domaine d'état structural, permis et ainsi délimité, du système.

Dans le cas où une liaison ne peut s'établir qu'entre deux types A et B de sites réactifs (systèmes hétérogames) présents en quantités N_A et N_B dans un rapport $r = N_A/N_B$ la relation (7) reste entièrement valable, à condition de lui associer la contrainte supplémentaire :

(8) $$p = \frac{2rp_A}{r+1} = \frac{2p_B}{r+1}.$$

Pour la valeur particulière $p = 2/f$, la relation proposée (7) montre que $\overline{DP} = \overline{DPC}$ c'est-à-dire que le nombre de cycles linéairement indépendant du système est égal au nombre de ces molécules. Si, pour cette valeur particulière, le degré de polymérisation moyen en nombre est, non pas infini, mais, égal à la valeur maximale permise $\left(\sum_f m_f\right.$ dans le cas des systèmes homogames et hétérogames stœchiométriques$\left.\right)$, le nombre de molécules se réduit à 1 et le système présente, par suite, un cycle linéairement indépendant. Le système sera donc constitué d'une seule macromolécule non cyclique (*arbre topologique*) de degré de polymérisation moyen en nombre,

$$\overline{DP} = \sum_f m_f, \quad \text{si} \quad p = \frac{2}{\bar{f}} - \frac{1}{\frac{\bar{f}}{2}\sum_f m_f}.$$

Au-delà de cette valeur, le degré de polymérisation ne pouvant croître davantage, si $p = 2/\bar{f}$ ($p = 1$ pour les systèmes dits linéaires), le système éventuellement formé d'une seule molécule présentera nécessairement un cycle, puis ultérieurement ($\bar{f} < 2$), autant de cycles qu'il s'établira de liaisons, alors obligatoirement, *intramoléculaires*.

Pour toute valeur de p comprise à l'intérieur du domaine d'état structural permis du système, la relation (7) met nettement en évidence la corrélation qui existe entre deux grandeurs caractéristiques moyennes, l'une, le $\overline{DP}$ qui mesure l'importance de la participation des monomères à la formation des molécules, l'autre, le $\overline{DPC}$ qui mesure l'importance de la participation éventuelle des monomères à la formation des cycles.

Par transformation convenable de cette relation, il est possible de définir un *degré de cyclisation moyen en nombre* $\overline{DC} = \nu/c$, dont l'expression est :

(9) $$\overline{DC} = 1 - \overline{DP}\left(1 - p\frac{\bar{f}}{2}\right).$$

Cette relation est l'expression formelle de la méthode classique permettant de déterminer l'existence de liaisons intramoléculaires par une double mesure expérimentale : celle de degré d'avancement de la réaction

et celle du degré de polymérisation moyen par un procédé comptant les molécules. Notons qu'elle ne permet pas de déterminer, sans une étude statistique des répartitions, le nombre *total* des liaisons intramolécules participant à une *base* de cycles, mais seulement la dimension de cette base, c'est-à-dire le nombre ν de liaisons intramoléculaires dont la suppression rend le système non cyclique, par conséquent, constitué uniquement de liaisons intermoléculaires.

Il nous est apparu utile de proposer ce nouveau formalisme qui, tout en supprimant le concept de degré de polymérisation infini issu de la théorie classique et peu souhaitable dans le cas de systèmes finis, permet de lui substituer en particulier, et d'introduire sur des bases topologiques, d'une façon générale, la notion de cyclisation. Il conduit, en outre, à définir axiomatiquement un certain nombre de grandeurs caractéristiques moyennes notamment celles mesurant l'étendue de cette cyclisation, en étroite relation avec les importantes notions de liaisons intermoléculaires et intramoléculaires parfois définies et utilisées jusqu'ici, d'une manière ambiguë.

(*) Séance du 20 février 1967.

(1) W. H. CAROTHERS, *Trans. Faraday Soc.*, 32, 1936, p. 44.
(2) C. BERGE, *Théorie des graphes et ses applications*, Dunod, Paris, 1963.
(3) C.-M. BRUNEAU, *Thèse*, Paris, 1965; *Ann. Chim.*, 1, 1966, p. 271.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire associé au C. N. R. S., École supérieure de Physique et de Chimie industrielles de la Ville de Paris, 10, rue Vauquelin, Paris, 5e.*)

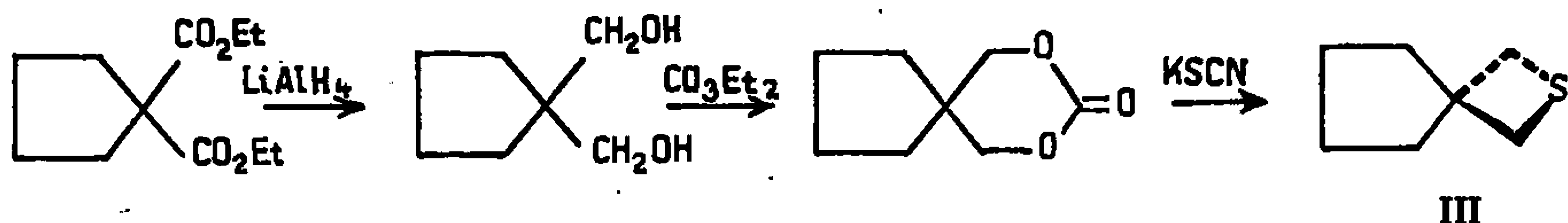
CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polymérisation des thiacyclobutanes et de spirannes dérivés.* Note (*) de M. Christian Pinazzi et Mlle Nicole Fourrier, présentée par M. Georges Champetier.

Le thiacyclobutane, le diméthyl-3.3 thiacyclobutane, les thia-2 spiro-[3.4] octane et thia-2 spiro-[3.5] nonane ont été polymérisés par le trifluorure de bore; ils conduisent à des oligomères ne dépassant pas 12 000 de masse moléculaire. La polymérisation résulte de la rupture de la liaison carbone-soufre, le cycle hydrocarboné de la structure spirannique n'intervient pas directement dans la polymérisation mais il influence probablement la réactivité de l'hétérocycle. La structure des polymères a été étudiée, leurs propriétés font l'objet d'un travail particulier.

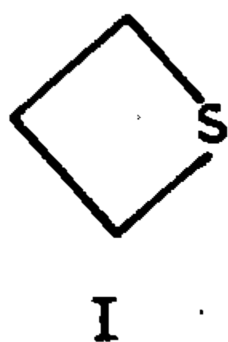
Bost et Conn ([1]) ont trouvé que le thiacyclobutane se résinifiait sous l'action d'acides protonés. Plus récemment, la polymérisation des oxétannes et de leurs dérivés sulfurés a été étudiée ([2]); Goethals ([3]) a polymérisé l'oxa-2 thia-6 spiro-[3.3] heptane et a recherché les possibilités d'ouverture des deux hétérocycles.

Le problème de l'aptitude à la polymérisation des thiétannes et de leurs dérivés spiranniques n'était donc pas entièrement élucidé. La polymérisation du thiacyclobutane ([4]) a nécessité une mise au point de la synthèse du monomère par suite de la tendance à la résinification en cours de préparation; le spectre de R. M. N. du produit obtenu présente toutes les caractéristiques de la structure thiétanne ([5]).

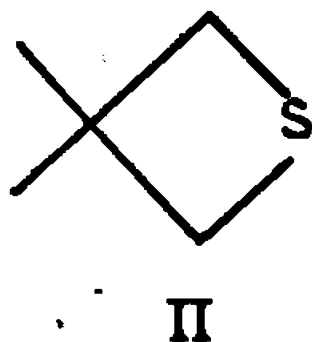
Les thia-2 spiro-[3.x] alcanes utilisés pour les essais de polymérisation ont été préparés à partir des *gem*-dicarbéthoxycyclanes. Le diméthyl-3.3 thiacyclobutane a été préparé à partir du *gem*-diméthyl-1.3 propanediol. Les étapes de la synthèse peuvent être schématisées de la façon suivante ([6]) :



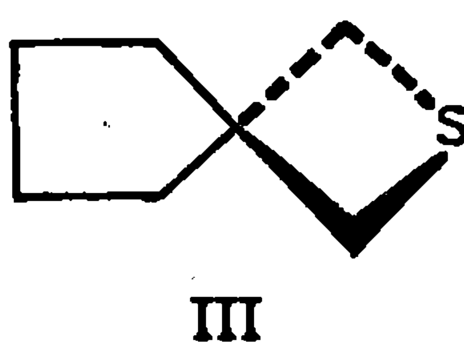
La préparation des penta et hexaméthylène-3.3 thiacyclobutanes a pu être réalisée avec des rendements suffisants (Rdt 25 % jusqu'à III) pour pouvoir passer facilement à la polymérisation.



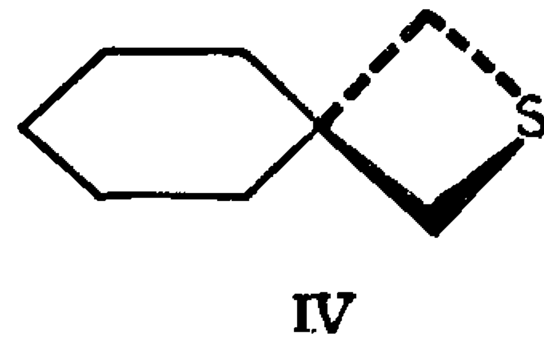
I



II



III



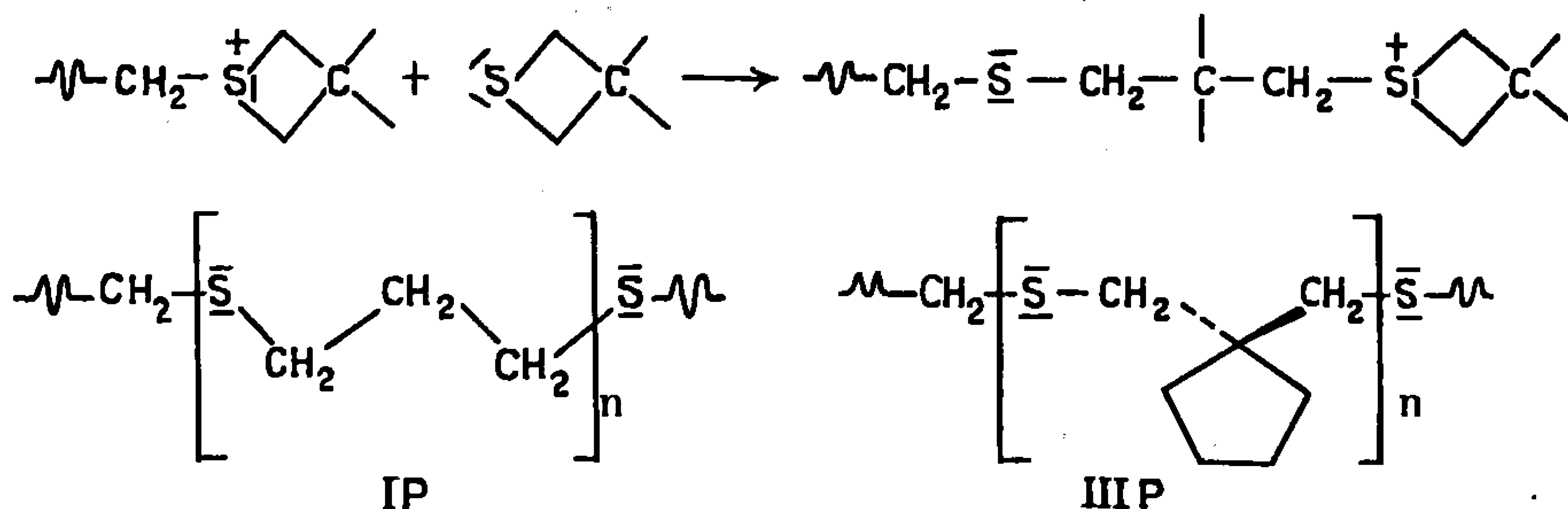
IV

Les monomères I, II, III, IV, après purification, ont été vérifiés par les microdéterminations carbone, hydrogène, la spectroscopie infrarouge

(bande thiacyclobutane à 1175 cm^{-1}) et par la résonance magnétique nucléaire (spectrographe « Varian A », 60 MHz). Le spectre du thia-2 spiro-[3.4] octane présente deux pics, l'un à $\delta = 1,7.10^{-6}$ (protons carboxyliques), l'autre à $\delta = 3,05.10^{-6}$ (protons en α sur l'hétérocycle); ces deux pics occupent bien des surfaces proportionnelles au nombre des protons auxquels ils correspondent.

La liaison carbone-soufre du thiacyclobutane se rompt facilement sous l'influence des acides protonés [1] et la polymérisation sous l'action de BF_3 a été aisément obtenue.

Il est possible d'avancer les interprétations suivantes pour la polymérisation :



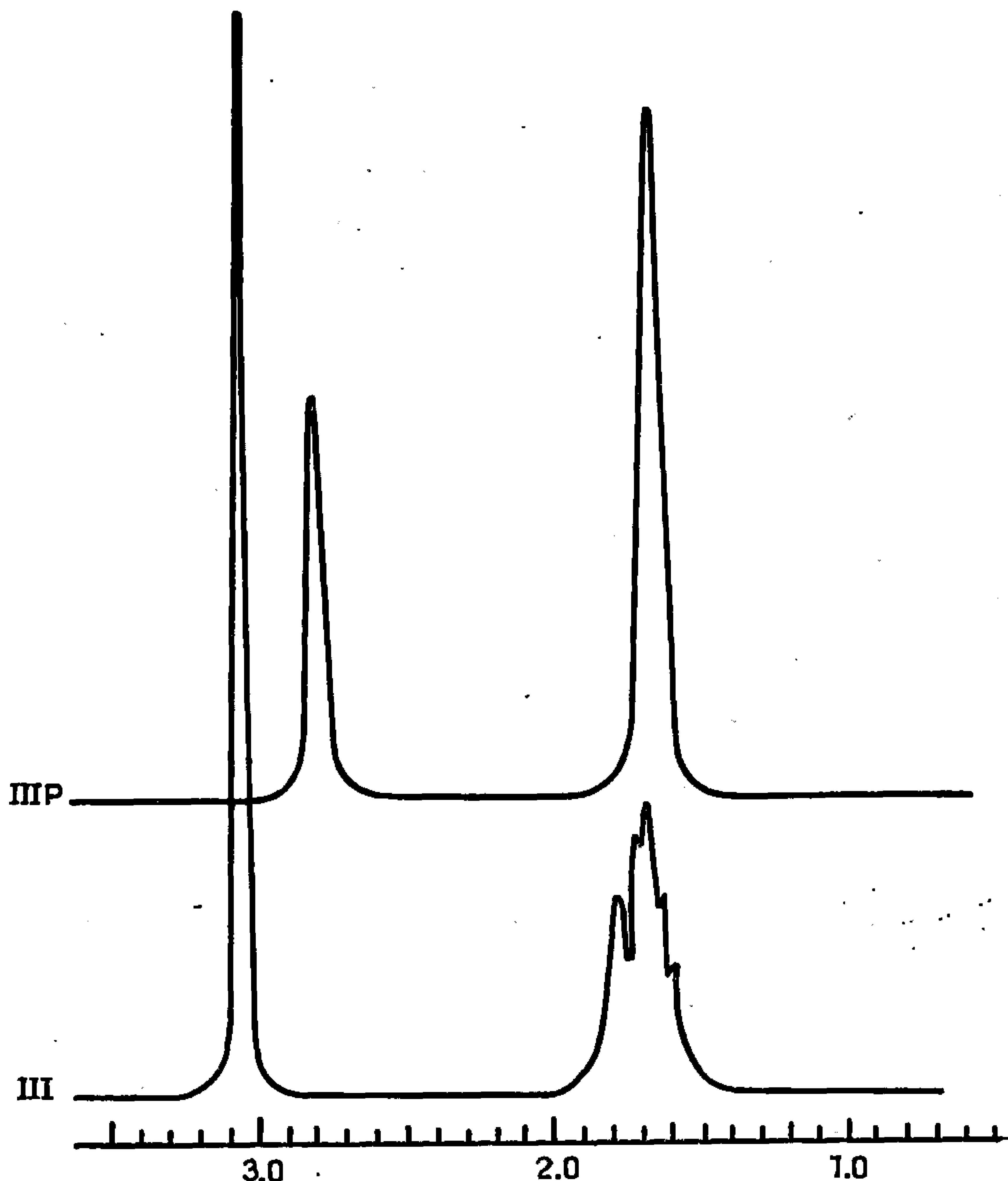
Ce schéma doit avoir pour conséquence un enchaînement régulier des unités monomères et l'étude sur modèle de Dreiding laisse penser que le polymère pourrait bien posséder une structure isotactique.

Le solvant utilisé pour la polymérisation est H_2CCl_2 et le catalyseur le trifluorure de bore gazeux ou son éthérate. Pour une durée de réaction de 15 à 24 h, le taux de transformation du monomère est de l'ordre de 30 à 50 %.

Le polymère, entièrement soluble dans H_2CCl_2 est purifié par dissolutions et précipitations successives par le couple chlorure de méthylène, éther de pétrole. Les produits de polymérisation se présentent sous forme de masses visqueuses ou de poudres blanches solubles, présentant une stabilité thermique relativement bonne jusqu'à 100°C. Dans certains essais, les polymères obtenus étaient brun jaunâtre et paraissaient moins stables.

Les masses moléculaires étudiées par tonométrie (appareil « Mechrolab ») permettent de conclure à un degré de polymérisation moyen de 50 à 100 unités monomères. Il sera certainement possible de faire progresser sensiblement la masse moléculaire moyenne lorsque les conditions de la polymérisation seront mieux connues. Les microdéterminations C, H et la R. M. N. confirment la structure des polymères. Le spectre de R. M. N. effectué sur le polymère du thia-2 spiro-[3.4] octane matérialise bien

l'ouverture du cycle thiétanne grâce à la disparition du pic à $\delta = 3{,}05 . 10^{-6}$, tandis qu'un nouveau pic qui apparaît à $\delta = 2{,}8 . 10^{-6}$ peut être attribué aux protons méthyléniques de la chaîne sulfurée.



(III) Spectre de R. M. N. du thia-2 spiro-[3.4] octane.
(III P) Spectre de R. M. N. du polymère du thia-2 spiro-[3.4] octane.

L'intégration de la courbe donne encore des rapports corrects entre le nombre de protons de la chaîne et celui du cycle pour un motif donné.

Les expériences de polymérisation effectuées sur les thiacyclobutanes et leurs dérivés spiranniques permettent de conclure que l'hétérocycle sulfuré considéré s'ouvre relativement bien sous l'influence du trifluorure de bore et conduit à des macromolécules de masse moyenne appréciable.

(*) Séance du 30 janvier 1967.

(1) R. W. Bost et M. W. Conn, *Ind. Eng. Chem.*, 25, 1923, p. 526.

(2) E. J. Goethals, *Ind. Chim. Belg.*, 30, 1965, p. 6; I. Penczek et S. Penczek, *Makrom. Chem.*, 1962, p. 203.

(3) E. J. GOETHALS et E. DU PREZ, *J. Polymer. Sci.*, 4, 1966, p. 2893.
(4) D. G. BORDWELL et B. M. PITT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1965, p. 575.
(5) R. LOZAC'H, *Diplôme d'Études supérieures*, Faculté des Sciences de Caen, 1966.
(6) G. S. SKINNER, G. LIMPEROS et R. H. PETTEBONE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 1648; S. SEARLES Jr, R. G. NICKERSON et W. K. WITSIEPPE, *J. Org. Chem.*, 24, 1960, p. 1842; S. SEARLES, D. G. HUMMEL, S. NUKINA et P. E. THROCKMORTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2930; S. SEARLES Jr, H. R. HAYS et E. F. LUTZ, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 2828.

(Laboratoire de Chimie organique macromoléculaire, Collège Scientifique Universitaire, route de Laval, Le Mans, Sarthe.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline et moléculaire de la vitamine* K_5 (*étude préliminaire*). Note (*) de MM. **Jacques Gaultier**, **Christian Hauw** et Mlle **Claudine Souron**, présentée par M. Jean Wyart.

Le chlorhydrate de méthyl-2 amino-4 1-naphtol, composé à activité vitaminique K importante, a été cristallisé à partir du produit commercial. L'obtention de monocristaux est délicate : si en milieu non chlorhydrique elle est impossible, par contre le refroidissement lent d'une solution de chlorure d'étain, d'acide chlorhydrique, d'alcool éthylique et d'eau conduit à de fines et longues aiguilles incolores de symétrie orthorhombique.

Les paramètres cristallins, déterminés à la chambre de Bragg, sont les suivants :

$$\left.\begin{array}{l} a = 20,55 \pm 0,02 \text{ Å} \\ b = 10,60 \pm 0,02 \\ c = 4,84 \pm 0,02 \end{array}\right\} (c, \text{ axe d'allongement du cristal}).$$

Nombre de molécules par maille : 4.
Groupe de symétrie : $P2_12_12_1$.

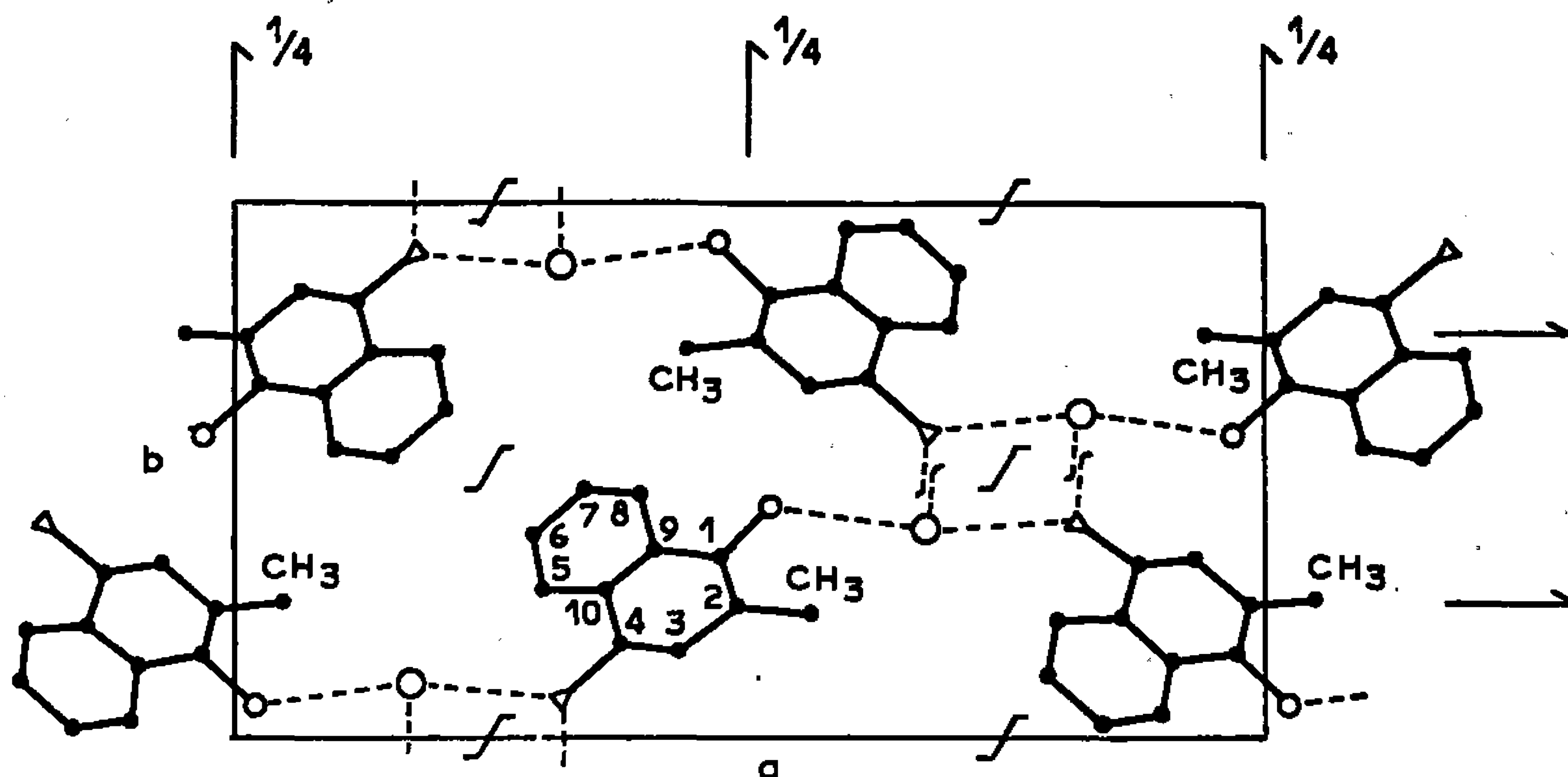
Les intensités des taches de diffraction ont été mesurées par méthode comparative, sur films, des strates *h0l*, *h1l*, *h2l*, *h3l*, *h4l*, obtenus à l'aide d'un rétigraphe de De Jong.

La structure a été résolue par étude des espaces cristallins et de Patterson : la position de l'atome de chlore dans la maille par mise en évidence des vecteurs Cl-Cl dans la distribution de Patterson, la position des atomes de carbone et d'oxygène à partir d'hypothèses sur les arrangements structuraux compatibles avec la coordinance du chlore. La méthode de l'atome lourd s'est avérée inefficace.

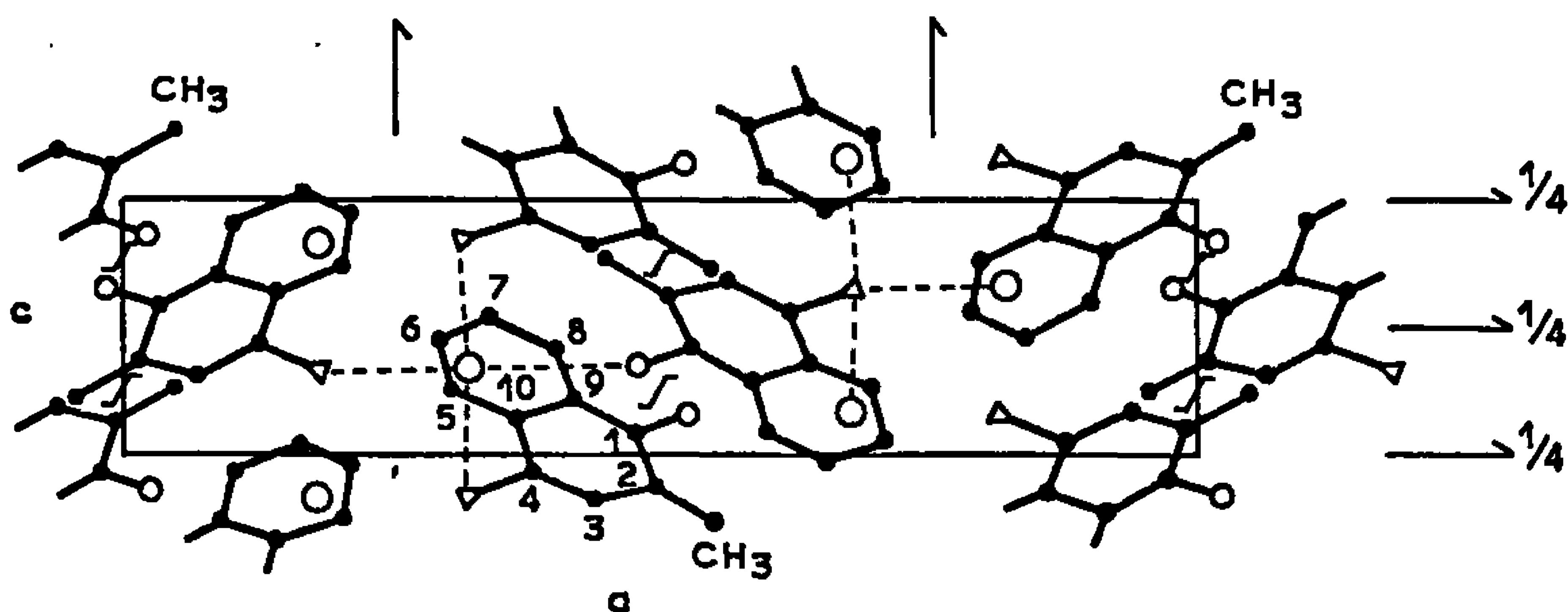
Les paramètres atomiques, coordonnées et coefficients d'agitation thermique isotrope, affinés par méthode de moindres carrés sur ordinateur « I. B. M. 1620 » sont les suivants :

	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	B Å².
C(1)	0,474	0,344	0,064	3.6
C(2)	0,486	0,255	—0,128	3.8
C(3)	0,434	0,170	—0,196	4.0
C(4)	0,377	0,180	—0,074	3.7
C(5)	0,301	0,284	0,262	4.4
C(6)	0,291	0,375	0,457	5.3
C(7)	0,342	0,462	0,527	5.3
C(8)	0,401	0,451	0,394	4.5
C(9)	0,413	0,358	0,198	4.1
C(10)	0,362	0,271	0,130	3.7
$C(H_3)$	0,551	0,244	—0,286	4.5
O(H)	0,520	0,431	0,144	4.7
$N(H_2)$	0,325	0,086	—0,139	4.0
Cl	0,672	0,398	0,155	4.4

La configuration moléculaire et l'organisation intermoléculaire de ce composé font actuellement l'objet d'une étude approfondie. Cependant, il apparaît d'ores et déjà que le squelette moléculaire rappelle fortement celui du naphtalène diol-1.4 correspondant, alors que la liaison carbone azote est celle d'un groupement NH_2 à une chaîne saturée. Conjointement à ceci, il faut noter que si chaque atome d'oxygène n'est lié qu'à un atome



Projection de la structure parallèlement à [001].



Projection de la structure parallèlement à [010].

chlore (par liaison H), chaque atome d'azote est lié à 3 atomes de chlore (les trois distances N...Cl sont de l'ordre de 3,15 Å, les angles Cl-N-Cl de l'ordre de 95°).

Ce schéma laisse à penser que la vitamine K_5 ne serait pas une amine primaire mais un chlorure de naphtyl ammonium, la charge positive étant acquise par l'atome d'azote :



$$(R.NH_3)^+Cl^-.$$

(*) Séance du 13 février 1967.

(*Laboratoire de Cristallographie et Minéralogie,*
Faculté des Sciences de Bordeaux, 351, *cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de la solubilité de l'oxyde de zirconium dans des mélanges fondus de fluorure de sodium et de tétrafluorure de zirconium.* Note (*) de MM. André Fontana et René Winand, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans le cadre d'une recherche concernant l'effet d'anode lors de l'électrolyse des sels fondus, et plus particulièrement de l'électrolyse de mélanges de fluorure de sodium et de tétrafluorure de zirconium contenant de l'oxyde de zirconium [1], nous avons entamé une étude de quelques propriétés de ces mélanges pouvant avoir une influence sur l'apparition de l'effet d'anode.

Nous présentons ici une étude de la solubilité de l'oxyde de zirconium dans divers mélanges fondus de fluorure de sodium et de tétrafluorure de zirconium à diverses températures comprises entre la température de fusion du bain et 1050°C.

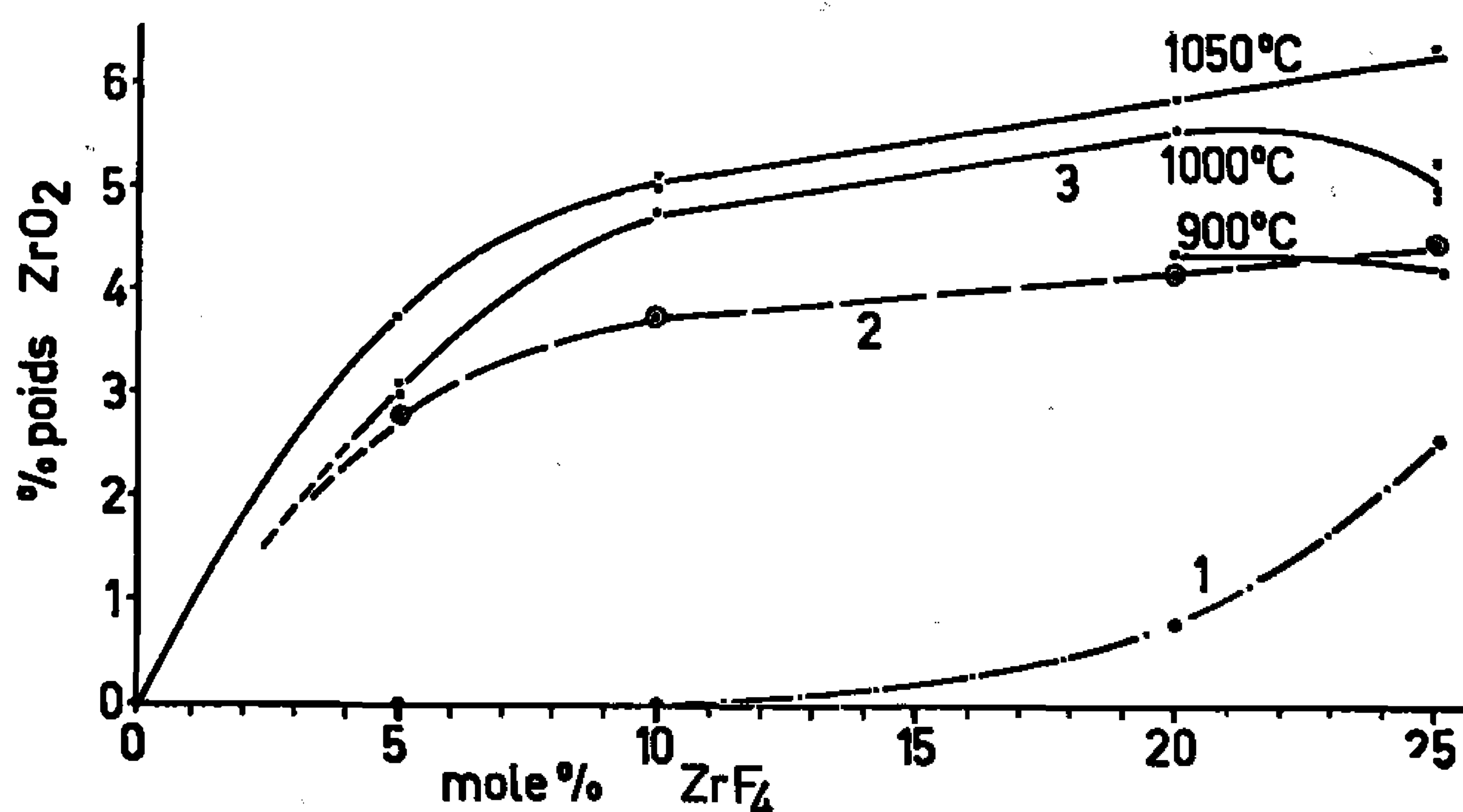
Nous avons abordé le problème de trois façons différentes.

Nous avons tout d'abord étudié les points de fusion de mélanges de fluorure de sodium, tétrafluorure de zirconium et oxyde de zirconium par analyse thermique différentielle [2] et nous avons relevé les abaissements cryoscopiques dus à des additions d'oxyde de zirconium dans les mélanges de fluorures à 5, 10, 20 et 25 moles % de tétrafluorure de zirconium. Les additions successives d'oxyde de zirconium à ces mélanges font apparaître un point au-delà duquel on n'observe plus d'abaissement de la température de fusion. Ce point correspond à la limite de solubilité de l'oxyde à la température de solidification dans les mélanges considérés. Nous avons trouvé respectivement des limites de solubilité de 0, 0, 0,8 et 2,5 % en poids d'oxyde de zirconium pour des mélanges à 5, 10, 20 et 25 moles % de tétrafluorure de zirconium.

Dans le cadre des mesures des abaissements cryoscopiques, nous avons incorporé au mélange à 25 moles % de tétrafluorure de zirconium des quantités variables de chlorure de sodium. Les extrapolations à molalité nulle des abaissements cryoscopiques molaires portés en fonction des quantités ajoutées d'oxyde de zirconium ou de chlorure de sodium, exprimées en moles par kilogramme de solvant, conduisent à des valeurs de la constante cryoscopique sensiblement double dans le cas de l'oxyde de zirconium par rapport au cas du chlorure de sodium ($170^{o}C.mole^{-1}.kg$ et $77^{o}C.mole^{-1}.kg$). Comme le chlorure de sodium incorporé à ce mélange de fluorures conduit à la formation d'un seul ion étranger (Cl^-), la simple

application de la loi de Raoult-Van't Hoff montre que l'incorporation de l'oxyde de zirconium dans ce mélange conduit à la formation de deux nouveaux ions, étrangers aux ions préexistant dans le solvant fondu.

Ensuite, nous avons étudié la solubilité de l'oxyde de zirconium dans ces mélanges de fluorures par une série de prélèvements à basse température : le mélange de fluorure de sodium et de tétrafluorure de zirconium dans lequel on ajoute de l'oxyde de zirconium en large excès par rapport à sa limite de solubilité est porté à une température supérieure de 50°C à sa température de fusion, dans un four sous argon purifié. Le bain est agité régulièrement afin que le mélange fondu se sature en oxyde de zirconium. Après avoir laissé sédimenter l'oxyde en excès, on refroidit lentement



Solubilité de l'oxyde de zirconium
en fonction de la teneur en tétrafluorure de zirconium
dans des mélanges de fluorure de sodium et de tétrafluorure de zirconium.

1 : Méthode cryoscopique, solubilité à la température de solidification.

2 : Méthode de prélèvements à basse température, solubilité à la température de fusion + environ 50°C.

3 : Méthode de prélèvements à haute température, solubilité à 900, 1000 et 1050°C.

le bain. On découpe alors dans le culot de sel une tranche de la partie supérieure ainsi qu'une tranche de la partie inférieure. On détermine ensuite la fraction d'insoluble dans de l'acide chlorhydrique dilué à chaud. Les fluorures entrent en solution et l'on espère ainsi isoler l'oxyde de zirconium présent dans les deux tranches, qui doit correspondre dans la partie supérieure à la quantité d'oxyde présente à saturation (corrigé pour l'oxyde éventuellement précipité et sédimenté en cours de refroidissement), et dans la partie inférieure à la quantité d'oxyde ayant sédimenté. On peut ainsi réaliser un bilan matière, qui boucle en général fort près de 100 %.

Des essais où le refroidissement des échantillons a été très rapide (trempe à l'argon) donnent des bilans matière qui bouclent à des valeurs nettement

inférieures à 100 %, ce qui montre qu'une partie de l'oxyde de zirconium incorporé au départ a été perdu au cours des opérations de lavage à l'acide chlorhydrique dilué chaud. Il se peut qu'on maintienne par trempe un ion complexe, relativement soluble dans les conditions expérimentales décrites, et qui se décompose au refroidissement suivant le schéma général :



$$z\,\text{complexe (Zr, O, F)} \rightleftharpoons x\,ZrO_2 + y\,ZrF_4$$

qui pourrait en particulier correspondre à



$$2\,ZrOF_2 \rightleftharpoons ZrF_4 + ZrO_2.$$

Un essai à blanc, réalisé sur un mélange ne contenant pas de ZrO_2 n'a donné lieu à aucun résidu après traitement à l'acide chlorhydrique dilué. Les résidus obtenus sont donc bien dus à la présence de l'oxyde de zirconium.

Afin d'être certain que ces résidus sont bien de l'oxyde de zirconium, nous les avons calcinés, puis passés à la diffraction des rayons X. La calcination n'a donné lieu à aucune perte de poids appréciable, et la diffraction des rayons X a donné un diagramme semblable à celui d'un échantillon d'oxyde de zirconium pur « Riedel-de Haen ».

Par cette méthode, nous avons donc mis en évidence une augmentation de la solubilité de l'oxyde de zirconium quand la teneur en tétrafluorure de zirconium du bain augmente. Cependant, ces mesures sont toutes réalisées à des températures différentes, en principe équidistantes du liquidus du diagramme fluorure de sodium — tétrafluorure de zirconium (environ 50°C au-dessus du point de fusion). Pour compléter notre étude, nous avons été amenés à réaliser une série de mesures de solubilité à température constante, par des prélèvements à haute température.

Le mélange de fluorures auquel nous avons incorporé un large excès d'oxyde de zirconium est porté à la température étudiée sous atmosphère d'argon purifié. Après un séjour de 4 à 5 h à température, avec agitation périodique, le bain est maintenu au calme pendant une demi-heure. On descend ensuite prudemment une nacelle en graphite dans le creuset afin de prélever un échantillon de la partie supérieure du mélange étudié, contenant donc l'oxyde de zirconium à saturation à la température de l'essai. L'échantillon est refroidi lentement, puis traité comme dans le cas des prélèvements à basse température, par une solution chaude d'acide chlorhydrique dilué.

Un essai de référence au cours duquel on a incorporé 3 % en poids d'oxyde de zirconium a donné une récupération de 3,04 % d'insoluble. La concordance étant jugée satisfaisante, nous avons étudié les mélanges de fluorures à 0, 5, 10, 20 et 25 moles % de tétrafluorure de zirconium à des températures de 900 à 1000° C.

Les résultats de toutes nos expériences sont représentés à la figure.

Sans préjuger de la nature des ions en présence, les études cryoscopiques que nous avons réalisées montrent que l'incorporation d'oxyde de zirconium dans un mélange de fluorure de sodium et de tétrafluorure de zirconium conduit à la formation de deux nouveaux ions. Comme, d'autre part, la solubilité de l'oxyde de zirconium dans le fluorure de sodium pur est nulle, il semble bien qu'une réaction ait lieu entre l'oxyde et le tétrafluorure de zirconium, conduisant à la solubilisation de l'oxyde sous la forme d'un complexe.

Ces travaux feront l'objet ultérieurement d'une publication plus détaillée.

(*) Séance du 13 février 1967.

(1) C. Decroly, A. Fontana et R. Winand, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 61, 1964, p. 287-298.
(2) R. Winand, *Compte rendu du XXXIe Congrès international de Chimie industrielle*, Liège, septembre 1958.

*(Université Libre de Bruxelles,
Faculté des Sciences appliquées, Laboratoire de Métallurgie et d'Électrochimie,
50, avenue F. D. Roosevelt, Bruxelles, 5, Belgique.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'obtention de thiochromites métalliques.* Note (*) de MM. **Étienne Vallet** et **Jacques M. Pâris**, présentée par M. Georges Champetier.

Les thiochromites répondant aux formules générales suivantes :

(1) $ACrS_2$ (A = Li, Na, K, Ag),

(2) BCr_2S_4 (B = Zn, Cd, Hg, Mn, Fe, Co, Ni)

ont été obtenus à des températures comprises entre 350 et 500°C par thermolyse en présence d'hydrogène sulfuré le cas échéant mélangé à de l'hydrogène de complexes oxaliques ou de chromates ou de bichromates métalliques.

Les sulfures mixtes renfermant dans leur composition du chrome et un autre métal univalent ou bivalent peuvent être représentés par les formules générales suivantes :



$ACrS_2$ (A = Li, Na, K, Cs, Rb, et Ag)

et



BCr_2S_4 (B = Zn, Cd, Hg, Mn, Co, Ni, Fe).

Bien que la structure de tous ces thiochromites ne soit pas encore complètement élucidée, il est généralement admis que les composés BCr_2S_4 cristallisent dans un réseau du type spinelle [(1) à (4)]. Seul, le thiochromite de nickel, $NiCr_2S_4$ correspond à une structure monoclinique analogue à celle du sulfure simple Cr_3S_4 (4). Quant aux sulfures mixtes $ACrS_2$ leurs réseaux cristallins peuvent présenter une symétrie cubique ou hexagonale [(5), (6)].

La méthode générale de préparation des thiochromites [(3), (4)] consiste à faire réagir du soufre, du chrome et un métal mélangés en proportions convenables. Nous avons déjà eu l'occasion de mentionner les inconvénients d'un tel procédé à propos de la formation des sulfures simples de chrome (7).

Certains auteurs [(3), (6)] ont préconisé l'action d'un gaz dont la molécule renferme du soufre tel que l'hydrogène sulfuré ou le sulfure de carbone sur une combinaison du chrome, principalement des oxydes mixtes. Cependant en soumettant à la sulfuration un chromite, BCr_2O_4, bien cristallisé et par conséquent peu réactif, Wold et coll. (3) étaient contraints d'opérer à des températures voisines de 1000°C pour former complètement le thiochromite BCr_2S_4.

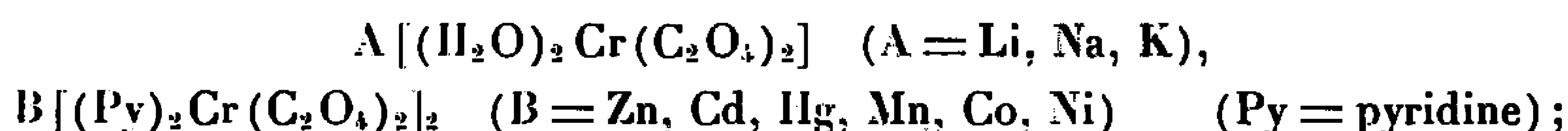
Si Sergent et Prigent (6) parvenaient, dès 550°C, à remplacer complètement l'oxygène par le soufre, en effectuant la pyrolyse d'un chromate alcalin, A_2CrO_4, en présence de sulfure de carbone, ils aboutissaient alors à un *mélange* de thiochromite, $ACrS_2$, de sulfures et de polysulfures alcalins. Un tel résidu devait subir un traitement par l'hydrogène à des températures voisines de 800°C puis un lavage à l'eau pour conduire au sulfure mixte pur.

En définitive quelle que soit la méthode envisagée pour obtenir des thiochromites, de telles phases pures et homogènes ne peuvent se former qu'à des températures comprises entre 800 et 1000°C.

Dans une Note précédente (7), nous avons montré comment du sesquisulfure de chrome, Cr_2S_3, pouvait être obtenu dès 450°C en effectuant la pyrolyse des sels organiques ou minéraux en présence d'hydrogène sulfuré dilué le cas échéant par de l'hydrogène. Il nous est apparu intéressant de soumettre à la sulfuration des combinaisons *convenablement choisies* pour préparer à des températures aussi basses que possible, des sulfures mixtes. Les résultats ainsi obtenus font l'objet de la présente Note.

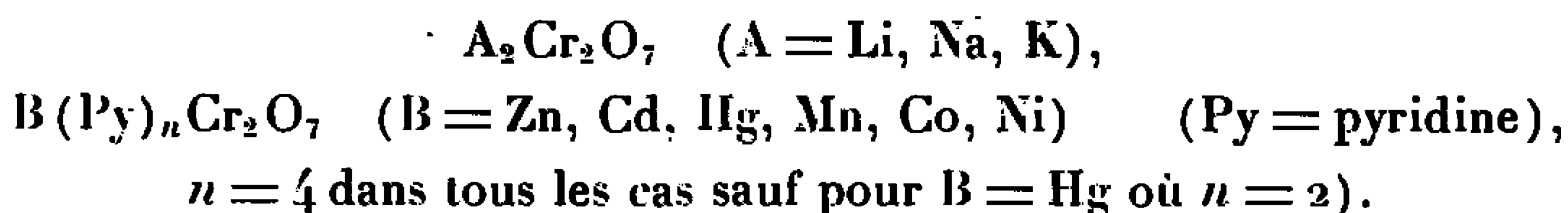
Afin de parvenir directement au thiochromite pur, il était logique de traiter par l'hydrogène sulfuré des combinaisons se décomposant à des températures ne dépassant pas 500°C et renfermant dans leur composition même du chrome et un autre métal dans des proportions correspondant à celles du sulfure mixte. Parmi les composés organiques ou minéraux du chrome susceptibles d'engendrer lors de la sulfuration des thiochromites, nous disposions :

— d'une part d'oxalates complexes répondant aux formules générales suivantes :



$$A[(H_2O)_2Cr(C_2O_4)_2] \quad (A = Li, Na, K),$$
$$B[(Py)_2Cr(C_2O_4)_2]_2 \quad (B = Zn, Cd, Hg, Mn, Co, Ni) \qquad (Py = \text{pyridine});$$

— d'autre part de bichromates répondant aux formules générales suivantes :



$$A_2Cr_2O_7 \quad (A = Li, Na, K),$$
$$B(Py)_nCr_2O_7 \quad (B = Zn, Cd, Hg, Mn, Co, Ni) \qquad (Py = \text{pyridine}),$$
$$n = 4 \text{ dans tous les cas sauf pour } B = Hg \text{ où } n = 2).$$

Si la préparation des oxalates complexes a été bien décrite par Werner (8) et Meisenheimer (9) nous avons dû modifier la méthode préconisée par Briggs (10) afin d'obtenir des bichromates purs exempts de sels basiques. Les oxalates et le bichromate complexes de fer (II) étant difficiles à préparer, nous avons utilisé un chromate double de fer (III) et d'ammonium : $NH_4Fe(CrO_4)_2$ préparé selon les indications de Weinland (11).

Soumis à un chauffage progressif à l'air, la plupart de ces sels se décomposent de manière plus ou moins brutale à des températures voisines de 300°C; cependant la thermolyse des composés alcalins ne devient appréciable qu'à 450°C environ.

Toutes ces combinaisons ont été traitées par de l'hydrogène sulfuré le cas échéant mélangé à de l'hydrogène jusqu'à des températures pouvant atteindre 1000°C dans des conditions décrites dans une Note précédente (7).

La composition du résidu, déterminée par analyse chimique correspond à celle du thiochromite, BCr_2S_4 (B = Zn, Cd, Hg, Mn, Co, Ni et Fe) pour des sulfurations effectuées à partir de 350°C. Quelle que soit la nature du composé de départ envisagé, les résultats obtenus demeurent identiques.

Dans ces conditions les combinaisons minérales présentent un avantage puisqu'elles sont plus faciles à préparer que les complexes organiques.

Pour aboutir aux sulfures mixtes alcalins, $ACrS_2$, il importe de traiter par l'hydrogène sulfuré à 500°C les bichromates correspondants. Le résidu est constitué alors par une masse frittée réagissant plus ou moins facilement avec l'hydrogène sulfuré. Dans ces conditions la sulfuration des oxalates complexes terminée à 500°C nous paraît préférable pour obtenir des thiochromites alcalins puisqu'elle conduit à des produits pulvérulents donc plus réactifs. Nos résultats les plus significatifs sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I.

	Analyse chimique						
	% métal		% chrome		% soufre		Thiochromite
Composé de départ.	calculé.	trouvé.	calculé.	trouvé.	calculé.	trouvé.	obtenu.
$Zn(Py)_4Cr_2O_7$	21,96	21,8	34,95	34,7	43,09	43,3	$ZnCr_2S_4$
$Cd(Py)_4Cr_2O_7$	32,61	32,5	30,18	30,0	37,21	37,4	$CdCr_2S_4$
$Hg(Py)_2Cr_2O_7$	46,34	45,8	24,03	23,9	29,63	30,0	$HgCr_2S_4$
$Mn(Py)_4Cr_2O_7$	19,13	18,9	36,22	35,8	44,65	44,5	$MnCr_2S_4$
$Ni(Py)_4Cr_2O_7$	20,18	19,8	35,75	35,3	44,07	44,4	$NiCr_2S_4$
$Co(Py)_4Cr_2O_7$	20,24	20,0	35,72	35,3	44,04	44,2	$CoCr_2S_4$
$FeNH_4(CrO_4)_2$	19,38	19,2	36,10	36,1	44,52	44,2	$FeCr_2S_4$
$[Ag(Py)_2]_2Cr_2O_7$	48,15	48,5	23,21	22,8	28,64	28,6	$AgCrS_2$
$Li[(H_2O)_2Cr(C_2O_4)_2]$	5,64	5,64	42,26	42,3	52,10	52,0	$LiCrS_2$
$Na[(H_2O)_2Cr(C_2O_4)_2]$	16,52	16,4	37,38	37,3	46,10	46,1	$NaCrS_2$
$K[(H_2O)_2Cr(C_2O_4)_2]$	25,19	25,2	33,5	33,5	41,31	41,2	$KCrS_2$

Température d'obtention : 500°C pour les thiochromites alcalins ; 350°C pour tous les autres.

L'analyse radiocristallographique montre que les résidus obtenus à 350°C ou 500°C sont très finement cristallisés comme en témoigne la largeur des raies de diffraction. Si la sulfuration est poursuivie à des températures voisines de 800°C, le produit présente alors une meilleure organisation cristalline et le sulfure mixte peut être identifié sans ambiguïté. Insistons toutefois sur le fait que nous n'avons jamais observé, sur les clichés de diffraction X, d'autres raies que celles, fines ou larges (suivant les conditions), qui caractérisent les thiochromites.

(*) Séance du 20 février 1967.

(1) H. HAHN, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 264, 1951, p. 184.
(2) F. K. LOTGERING, *Philips Res. Rept.*, 11, 1956, p. 218.
(3) R. J. BOUCHARD, P. A. RUSSO et A. WOLD, *Inorg. Chem.*, 4, 1965, p. 685.
(4) B. ANDRON et E. F. BERTAUT, *J. Phys.*, 27, 1966, p. 619.
(5) W. RUDORFF et K. STEGEMAN, *Z. anorg. allgem Chem.*, 251, 1943, p. 376.
(6) M. SERGENT et J. PRIGENT, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5135.
(7) E. VALLET et J. M. PÂRIS, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 203.
(8) A. WERNER, *Ann. Chem.*, 406, 1914, p. 261.
(9) J. MEISENHEIMER, *Ann. Chem.*, 438, 1924, p. 217.
(10) S. H. C. BRIGGS, *Z. anorg. allgem Chem.*, 56, 1907, p. 246.
(11) R. WEINLAND et E. MERGENTHALER, *Ber.*, 57, 1924, p. 776.

(Chaire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Lyon, 43, boulevard du Onze-Novembre-1918, Villeurbanne, Rhône.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Utilisation des chlorures métalliques*, in statu nascendi, *comme catalyseurs de sulfuration. Préparation de polysulfures de toluène.* Note (*) de MM. **Miroslav A. Pergal, Zlato J. Binenfeld** et **Alexandre F. Damanski**, présentée par M. Georges Champetier.

En suivant les procédés que nous avons décrits [(1), (2), (3)], nous avons étudié la réaction du toluène, avec le chlorure de soufre, en présence de métaux activés, c'est-à-dire en présence de leurs chlorures *in statu nascendi*. Quelques nouveaux polysulfures de toluène ont été préparés et isolés. La position des liaisons entre le soufre, d'une part, et les groupements tolyles, d'autre part, a été déterminée.

L'un de nous (4), a déjà étudié l'action de S_2Cl_2 sur le toluène, en présence d'aluminium. Un des produits principaux de la réaction, le diméthylthianthrène, a été isolé. Nous avons poursuivi l'étude de cette réaction, en présence d'autres catalyseurs, ayant remarqué dans nos travaux précédents que la nature du catalyseur influait sur la structure du produit final.

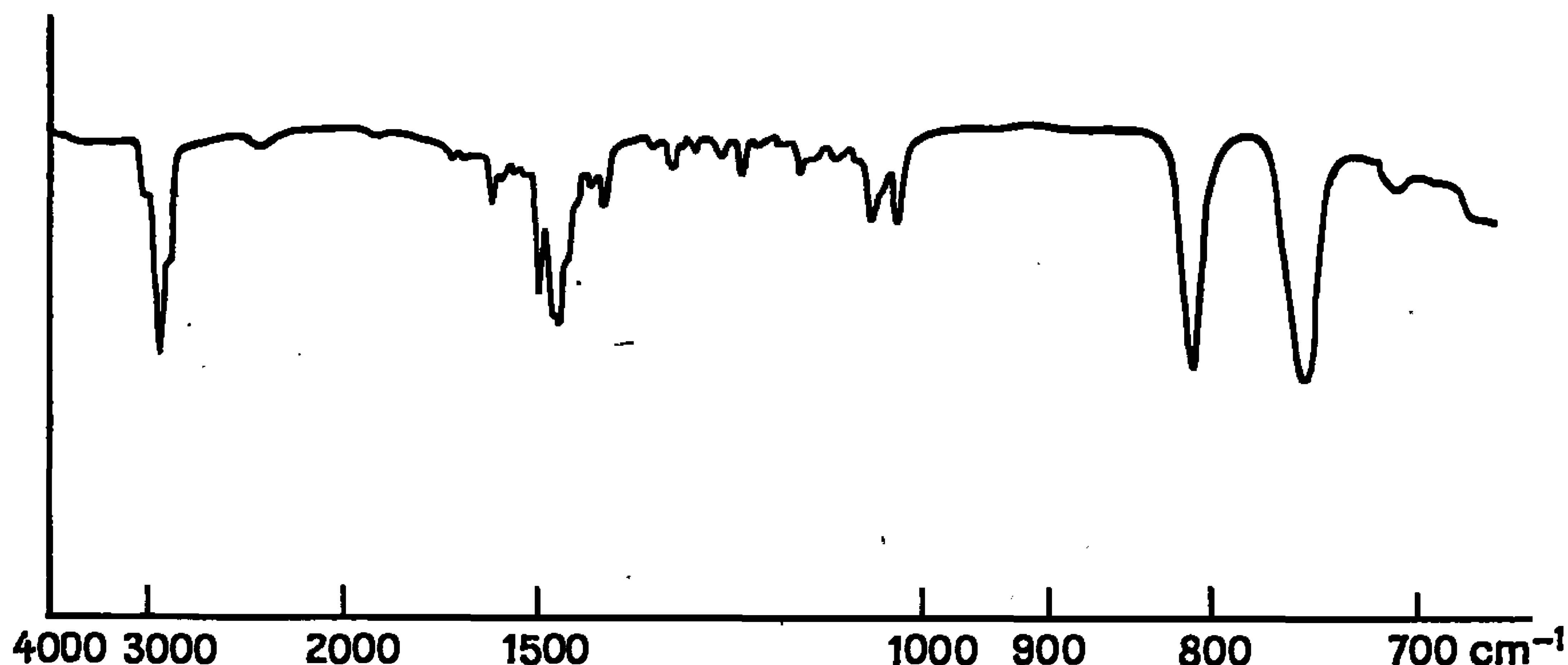


Fig. 1.

Mode d'obtention. — Dans un appareil rodé, dont le réfrigérant à reflux est muni d'un agitateur, on chauffe lentement 92 g de toluène avec 0,10 g de catalyseur, en poudre. Nous avons constaté que la marche de la réaction dépend du catalyseur employé. En effet, la réaction commence à des températures différentes (20-60°) selon le catalyseur : Al (20°), Sn (35°), Zn (50°), Ce ou Re (60°). On ajoute ensuite, goutte à goutte 170 g de S_2Cl_2. Au début, la réaction est assez violente et le mélange doit être refroidi jusqu'au moment où elle se calme. On élimine, sous un vide léger, HCl qui s'est formé pendant la réaction. La solution prend une couleur violette qui, à la fin devient brune. Quand S_2Cl_2 a été entièrement ajouté, on élève la température à 100° et l'on maintient le mélange à

cette température, jusqu'à la fin de la réaction (9 h environ). A ce moment, on ajoute un volume égal de $CHCl_3$ et on lave la solution obtenue avec 150 ml de H_2O, puis 150 ml de NaOH, 10 % et 150 ml de NaS, 5 %. On lave ensuite avec autant de fois 150 ml de H_2O qu'il est nécessaire pour que la réaction devienne neutre. On sèche sur Na_2SO_4 anhydre, pendant 24 h, on évapore $CHCl_3$, et ce qui reste de toluène. On obtient une solution visqueuse jaune, rouge ou brune, selon le catalyseur employé.

De ces produits bruts, nous avons isolé, par distillation sous vide, les substances suivantes :

Ces composés ont des poids moléculaires différents et des nombres différents de radicaux toluène et d'atomes de soufre. Les poids molécu-

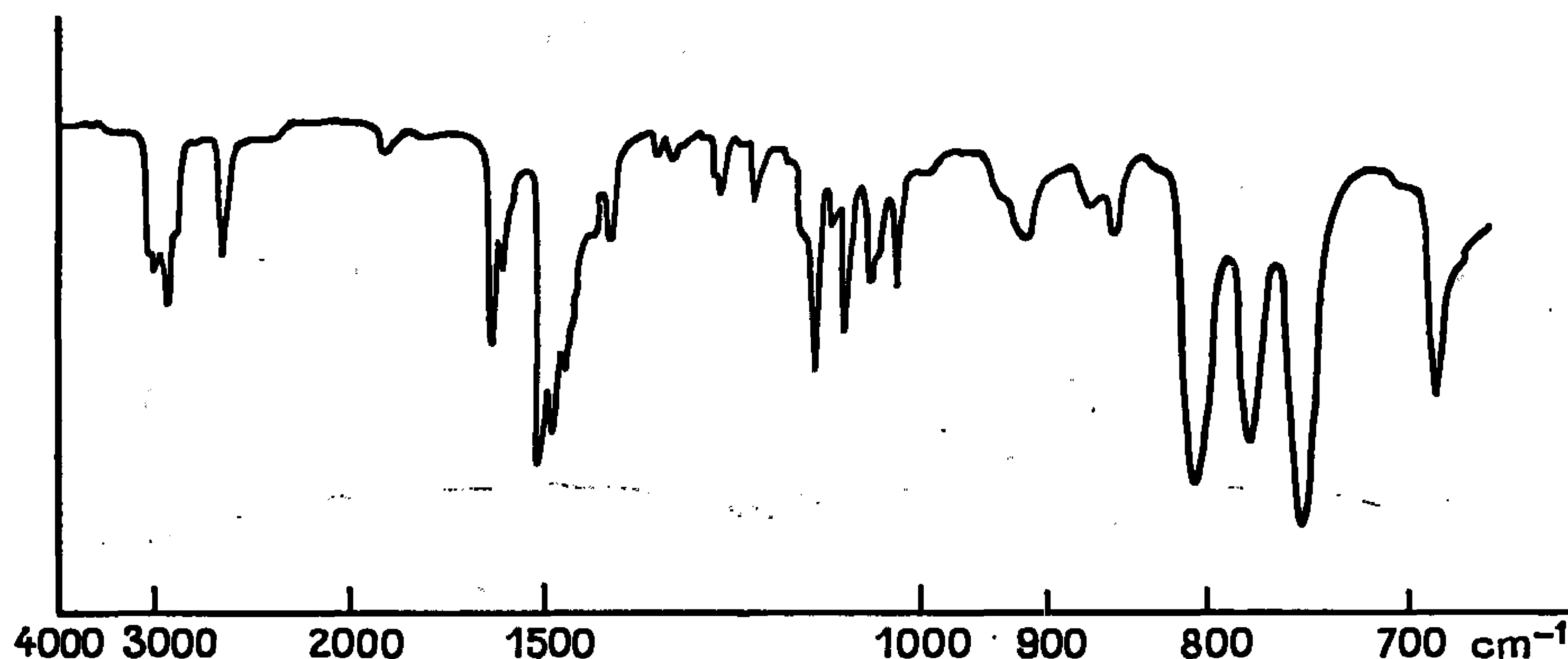


Fig. 2.

laires ont été déterminés avec le « Vapour Pressure Osmometer ». Le moins élevé est 270 quand on utilise Ce comme catalyseur et le plus élevé est 651 avec Sn. Le nombre d'atomes de soufre varie de 3 à 9.

TABLEAU I.

Catalyseur.	Analyses pour	Poids mol. trouvé.	Poids mol. calculé.	C trouvé (%).	H trouvé (%).	S trouvé (%).	C calculé (%).	H calculé (%).	S calculé (%).
Ce.....	$C_{14}H_{14}S_3$	308	278,4	59,9	4,9	33,6	60,3	5,1	34,6
Al.....	$C_{21}H_{20}S_3$	356	368,5	68,0	5,3	25,7	68,4	5,4	26,1
Re.....	$C_{21}H_{20}S_4$	407	400,5	62,6	4,8	31,5	62,9	5,0	32,1
Zn.....	$C_{28}H_{26}S_6$	529	554,9	60,0	4,6	34,0	60,6	4,7	34,6
Sn.....	$C_{28}H_{26}S_9$	653	651,1	51,1	4,0	43,6	51,7	4,0	44,2

Toutes ces combinaisons se décomposent au-dessus de 180°, sous pression réduite (0,1 mm Hg). Les rendements sont de 65 à 85 %.

Le spectre infrarouge du composé $C_{14}H_{14}S_3$ a une bande très intense à 758 cm^{-1} qui apparaît dans tous les noyaux benzéniques substitués en position 1 et 2.

Sauf pour $C_{14}H_{14}S_3$, le spectre infrarouge de tous les composés montre des bandes à 758, 775 et 803 cm^{-1}. Le reste du spectre est différent d'une substance à l'autre. Il s'agit donc de composés ayant les noyaux benzéniques substitués en position 1, 2, et 1, 2 et 3, ou 1, 2 et 4, c'est-à-dire de composés toluéniques substitués en position 2 ou 2 et 6 ou 2 et 4. Ces substances ne contiennent ni toluène, ni soufre, ni catalyseur, ni chlore, même à l'état de traces.

Ces résultats montrent que chaque catalyseur joue un rôle prépondérant sur le cours des réactions au point de vue de la polymérisation, tandis qu'il n'a pas d'action spécifique sur la position de la substitution, ce qui permet de réaliser la synthèse de nombreuses combinaisons.

(*) Séance du 30 janvier 1967.

(1) A. Damanski et Z. Binenfeld, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1678.
(2) A. Damanski et Z. Binenfeld, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4009.
(3) Z. Binenfeld et A. Damanski, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 504.
(4) A. Damanski et K. Kostić, *Bull. Soc. Chim.* (Belgrade), 12, 1947, p. 243; 13, 1948, p. 209; 65, 1954.

(*Institut de Chimie, de Technologie et de Métallurgie, Belgrade, Yougoslavie.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Aminométhylation sélective de cétones acétyléniques.*

Note (*) de MM. **Jean-Albert Gautier**, **Marcel Miocque** et Mme **Line Mascrier-Demagny**, présentée par M. Georges Champetier.

L'aminométhylation des cétones acétyléniques $C_6H_5—CO—(CH_2)_n—C≡CH$ a été orientée sélectivement, en fonction des conditions opératoires, soit par la fonction cétone, soit par la fonction acétylénique. Deux séries de cétones acétyléniques à fonction amine tertiaire ont été ainsi préparées et leurs différences de structures ont été mises en évidence.

L'aminométhylation selon Mannich a été appliquée à de nombreuses molécules appartenant à diverses familles et possédant un ou plusieurs H mobiles. Basée sur le schéma

$$\text{(I)}\qquad RH + \underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{CH_2} + HN\!\lt \;\rightarrow\; H_2O + R—CH_2—N\!\lt$$

elle permet de créer une fonction amine et présente un intérêt très général, notamment dans le domaine de la Chimie thérapeutique.

Son application aux molécules plurifonctionnelles pose des problèmes de réactions compétitives. Deux d'entre nous avons ainsi étudié avec Dang Quoc Quan ([1]) l'aminométhylation sélective d'un phénol à fonction cétonique. La présente Note envisage, sous une optique analogue, le cas de cétones acétyléniques $C_6H_5—CO—(CH_2)_n—C≡CH$ ($n = 3, 4, 9$) étudiées récemment dans notre laboratoire ([2]).

Ces composés possédant à la fois la réactivité des cétones et celle des acétyléniques vrais peuvent, par monosubstitution, conduire à deux types de bases isomères :

(II) $C_6H_5—CO—CH(\text{H})—(CH_2)_{n-1}—C≡C—\text{(H)}$

→ (A) $C_6H_5—CO—CH(CH_2—N\lt)—(CH_2)_{n-1}—C≡C—\text{(H)}$

→ (B) $C_6H_5—CO—CH(\text{H})—(CH_2)_{n-1}—C≡C—CH_2—N\lt$

Mais l'aminométhylation des cétones et celle des acétyléniques requièrent des conditions opératoires différentes [([3]), ([4])]. Pour les cétones, on utilise

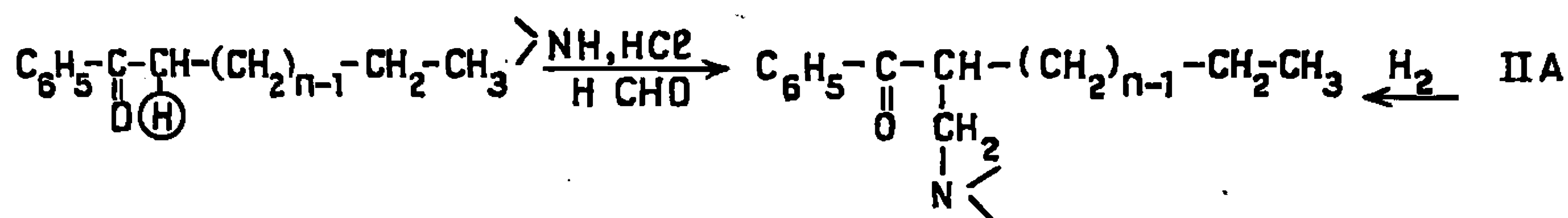
généralement l'amine sous forme de sel avec un excès d'acide chlorhydrique libre tandis que les acétyléniques sont opposés à l'amine libre et au trioxyméthylène avec un sel de cuivre comme catalyseur [(5), (6)].

Appliquant ces deux techniques aux cétones acétyléniques, nous avons effectivement obtenu de façon univoque deux séries de bases de Mannich [(II A) et (II B)]. Par réaction dans l'éthanol, entre cétone acétylénique, formaldéhyde et chlorhydrate d'amine en présence d'un excès de HCl, nous avons isolé les composés (II A) :

$$C_6H_5—CO—CH(CH_2—N\langle)—(CH_2)_{n-1}—C\equiv CH$$

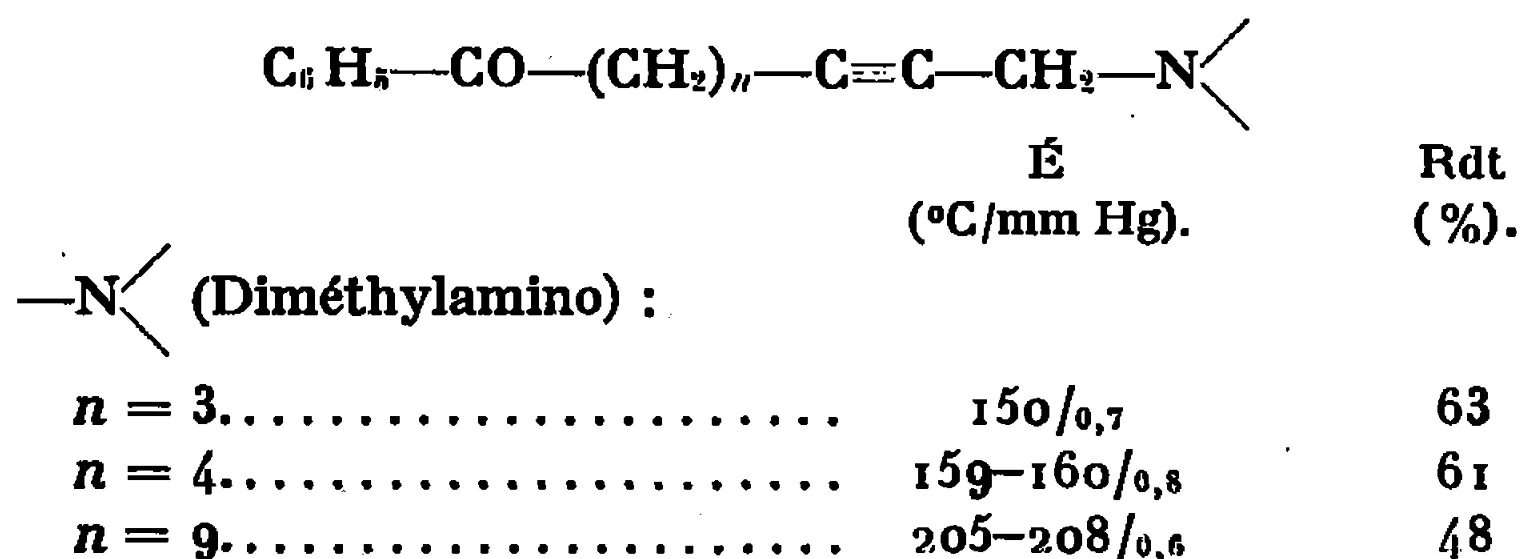
	É (°C/mm Hg).	Rdt (%).
—N⟨ (Morpholino) :		
$n = 3$	186–190/1	40
$n = 4$	175–180/0,2	54
$n = 9$	200–212/0,4	42
—N⟨ (Diméthylamino) :		
$n = 3$	113–115/0,1	35
$n = 4$	115–116/0,05	52
$n = 9$	140–145/0,1	10
—N⟨ (Diéthylamino) :		
$n = 3$	110–112/0,03	12
$n = 4$	140–145/0,02	28
—N⟨ (Pyrrolidino) :		
$n = 3$	136–137/0,15	49

Le dosage de l'H acétylénique et la spectrographie en infrarouge (fréquences : 2130 et 3300 cm^{-1}) objectivent l'attaque exclusive en α du carbonyle. En outre, l'aminométhylation, forcément univoque d'une cétone saturée [(7), (8)], conduit à un dérivé identique au produit d'hydrogénation de (II A) :



Dans un deuxième temps, nous avons chauffé les cétones acétyléniques en solvant dioxanne avec le trioxyméthylène et une amine libre en présence

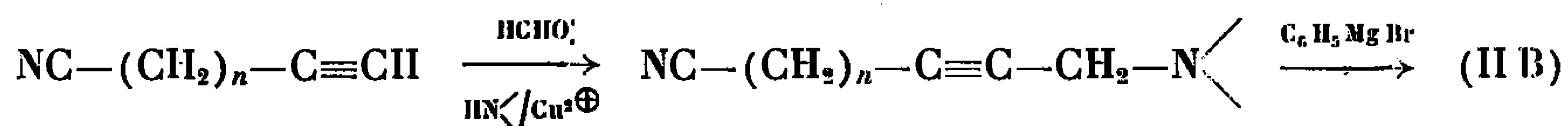
d'acétate de cuivre (60 h à 65°), obtenant ainsi les amines (II B) :



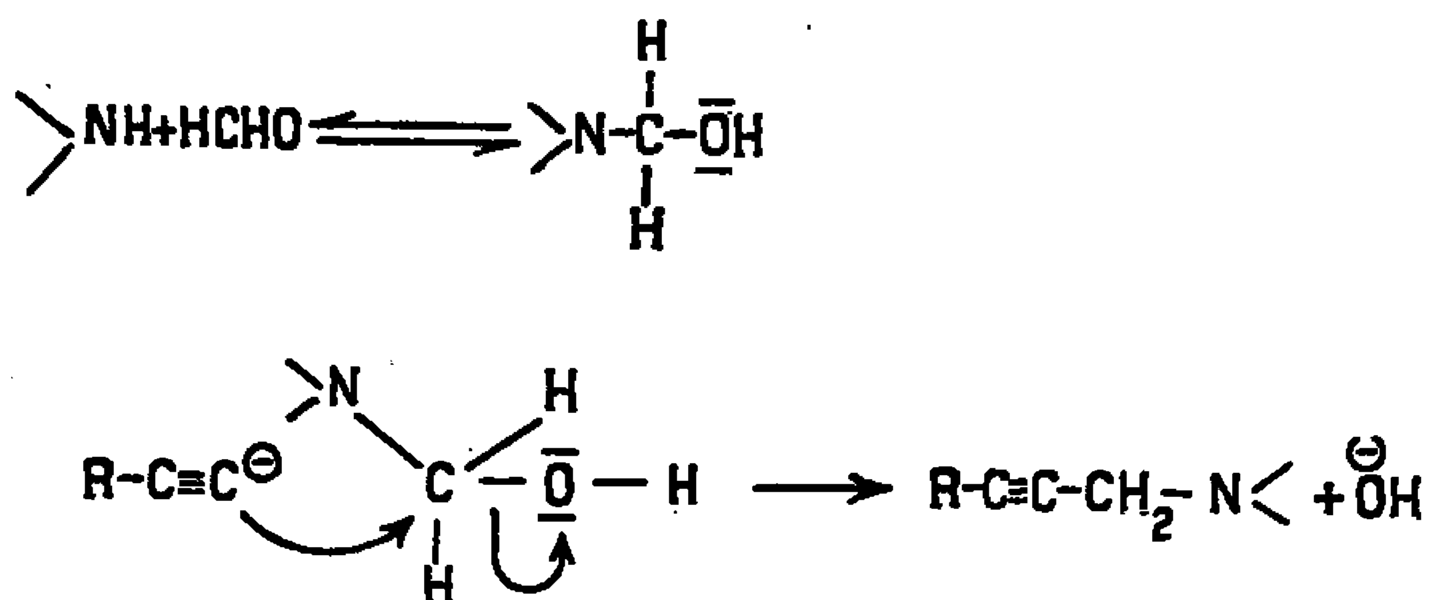
C_6H_5—CO—$(CH_2)_n$—C≡C—CH_2—N<

	É (°C/mm Hg).	Rdt (%).
—N< (Diméthylamino) :		
$n = 3$	150/0,7	63
$n = 4$	159-160/0,8	61
$n = 9$	205-208/0,6	48

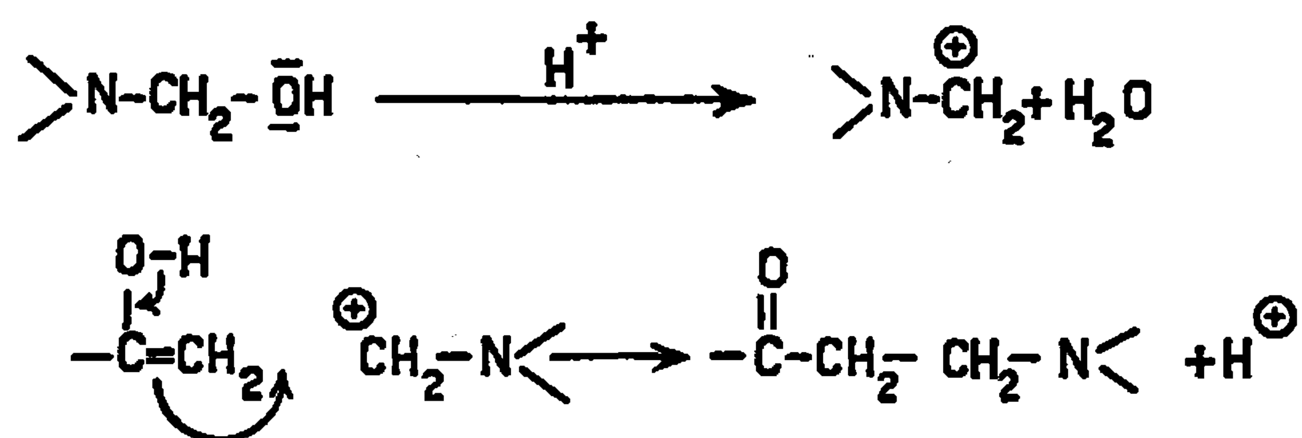
Ces composés ne présentent plus les caractères d'acétyléniques vrais (fréquences : 2130 et 3 300 cm^{-1} en infrarouge, réaction au nitrate d'argent). En outre, si l'on applique la technique d'aminométhylation décrite ci-dessus aux nitriles NC—$(CH_2)_n$—C≡CH : ceux-ci, réagissant par leur fonction acétylénique, conduisent aux aminonitriles NC—$(CH_2)_n$—C≡C—CH_2—N< qui, condensés avec C_6H_5MgBr, livrent les composés (II B) :



Cette différence de comportement repose sans doute sur des mécanismes distincts liés aux conditions opératoires (9). Il existe en réalité non pas une réaction de Mannich, mais plusieurs types de réactions aboutissant à l'aminométhylation de diverses structures. La réaction en milieu basique (amine libre) implique sans doute l'attaque par mécanisme SN_2 d'un aminométhylol :



alors qu'en milieu acide, l'aminométhylol engendre un carbocation qui attaque en α du carbonyle :



Il est donc possible, par un choix judicieux des conditions opératoires, d'aminométhyler les cétones acétyléniques décrites avec une sélectivité complète. Les aspects pratiques de ce travail seront publiés dans un autre recueil, ainsi qu'éventuellement les résultats des investigations pharmacologiques auxquelles vont être soumis ces composés.

(*) Séance du 6 février 1967.

(1) J. A. Gautier, M. Miocque et Dang Quoc Quan, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3731.

(2) J. A. Gautier, M. Miocque et L. Mascrier-Demagny, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1971; *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).

(3) F. F. Blicke et J. N. Burckhalter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 451.

(4) B. Reichert, *Die Mannich Reaktion*, Springer Verlag, Berlin, 1959.

(5) C. Mannich et Fu Tsong Chang, *Chem. Ber.*, 66, 1933, p. 418.

(6) E. R. Jones, I. Marszak et M. Bader, *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 1578.

(7) C. Mannich et G. Heilner, *Chem. Ber.*, 55, 1922, p. 356.

(8) Brevet C. I. B. A., 16 mars 1964, B. S. M. 123/16.328.

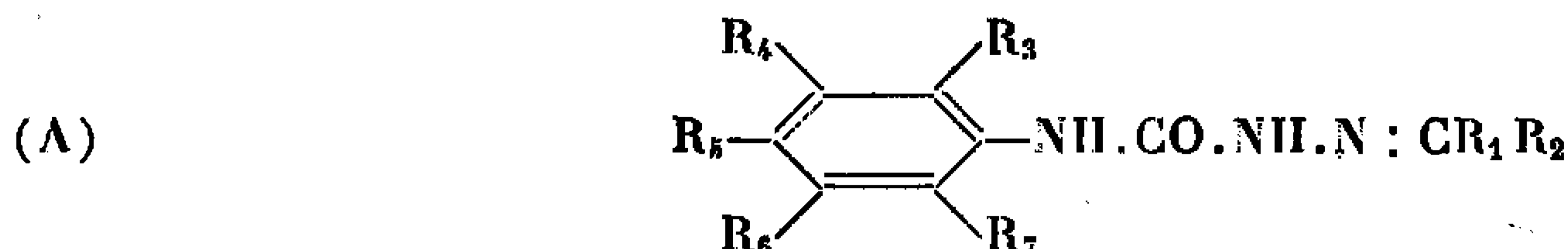
(9) L. Nobles, *J. Miss. Acad. Se.*, 8, 1962, p. 36-50.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur la préparation et l'absorption dans l'ultraviolet moyen de quelques méthyl-2- et triméthyl-2.4.6-phénylsemicarbazones.* Note (*) de M. **Panos Grammaticakis**, présentée par M. Georges Champetier.

La méthylation-2 et la triméthylation-2.4.6 de la phényl-4 semicarbazide et des phénylsemicarbazones étudiées se traduisent, principalement, par un effet hypsochrome, bien plus important pour la triméthylation que pour la méthylation, sans changement de leurs principales relations spectrales qualitatives.

Continuant des recherches chimiques et physiques sur les acylhydrazones [1] et, en particulier, sur les arylsemicarbazones [2] j'ai été conduit à étudier l'absorption dans l'ultraviolet moyen et le visible des arylsemicarbazones du type (A)



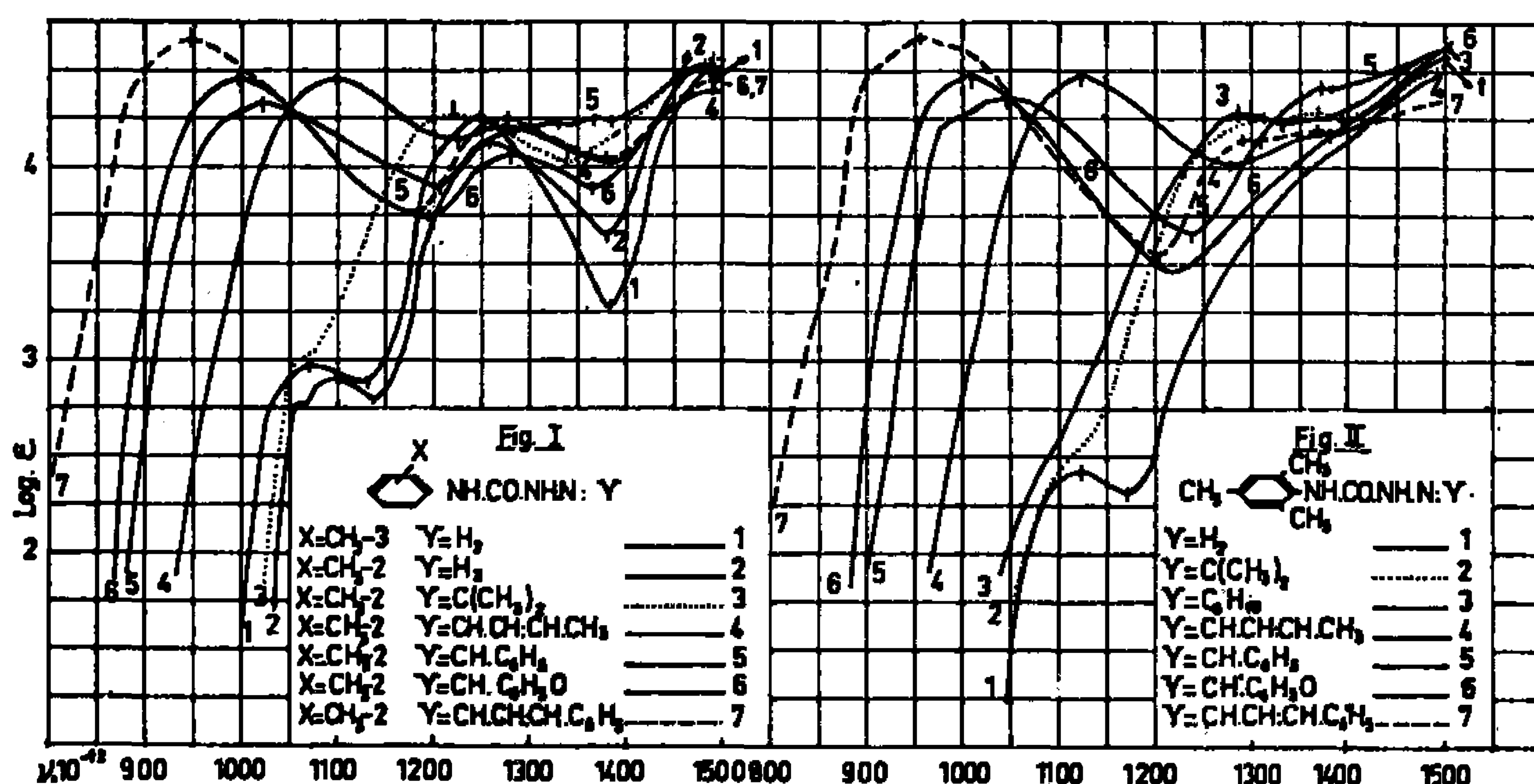
[où R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 = H, alkyle, halogène, aryle ou groupement spectralement aromatoïde (hétérocycles, etc.)].

La présente Note contient quelques résultats concernant la préparation et l'absorption [3] des composés suivants : [*méthyl*-3 *phényl*]-4 *semicarbazide* [$F_{(i)}$ [4] 180°; aig. fines dans l'alcool [5]] [*méthyl*-2 *phényl*]-4 *semicarbazide* [6] [150° [7]]; *méthyl*-2 *phénylsemicarbazones de : acétone* [6] (164°), *crotonaldéhyde* (140°) *benzaldéhyde* (189°), *furfuraldéhyde* (178°), *cinnamaldéhyde* (186°; aig. jaunâtres) et *acétophénone* [6] (220°), [*triméthyl*-2.4.6 *phényl*]-4 *semicarbazide* ($F_{(i)}$ 255°-258°), *triméthyl*-2.4.6 *phénylsemicarbazones* de : *acétone* (206° en liquide se solidifiant et sublimable vers 300°), *cyclohexanone* (193° en liquide se solidifiant et sublimable vers 320°), *crotonaldéhyde* (228°, 242°), *furfuraldéhyde* (236°, 255°), *cinnamaldéhyde* (247°, 275°; aig. jaunâtres), *benzaldéhyde* (224°) et ses dérivés *méthyl*-2- (218°, 224°), *méthyl*-3- (220°, 225°), *méthyl*-4- (232°, 235°), *triméthyl*-2.4.6- (254°, 280°), *hydroxy*-2- (225°, 229°), *hydroxy*-3- (235°, 250°), *hydroxy*-4- (263°, 302°), *nitro*-2- (253°, 275°; aig. cotonneuses adhérentes), *nitro*-3- (240°, 265°) *et nitro*-4-*benzaldéhyde* (272°, 287°), *acétophénone* (212°, 214°) et *benzophénone* (217°, 222°).

Les méthyl-3-, méthyl-2- et triméthyl-2.4.6-phényl-4-semicarbazide et -phénylsemicarbazones ont été obtenues, suivant les méthodes classiques [2], par traitement de l'hydrazine et des hydrazones avec les chlorures des méthyl- et triméthyl-phénylcarbamyles correspondants ou leurs dérivés (méthyl- et triméthyl-phénylisocyanates, méthyl- et triméthyl-

phénylurées). Les méthyl- et triméthyl- phénylsemicarbazones ont été, en plus, préparées par action, selon les méthodes usuelles ([2]), des méthyl- et triméthyl-phénylsemicarbazide sur les composés carbonylés.

L'absorption des méthyl- et triméthyl-phénylsemicarbazones est, en général, voisine de celle des méthyl- et triméthyl- benzoylhydrazones ([8]) correspondantes. Ainsi le passage des triméthylbenzoylhydrazones aux triméthylphénylsemicarbazones est accompagné par un faible effet hypsochrome ($\Delta\nu = 0\text{-}30$) et, très souvent, par un faible effet hyperchrome, sans changement de leurs principales relations spectrales qualitatives; ceci est en accord avec les relations entre les effets spectraux d'aroylation



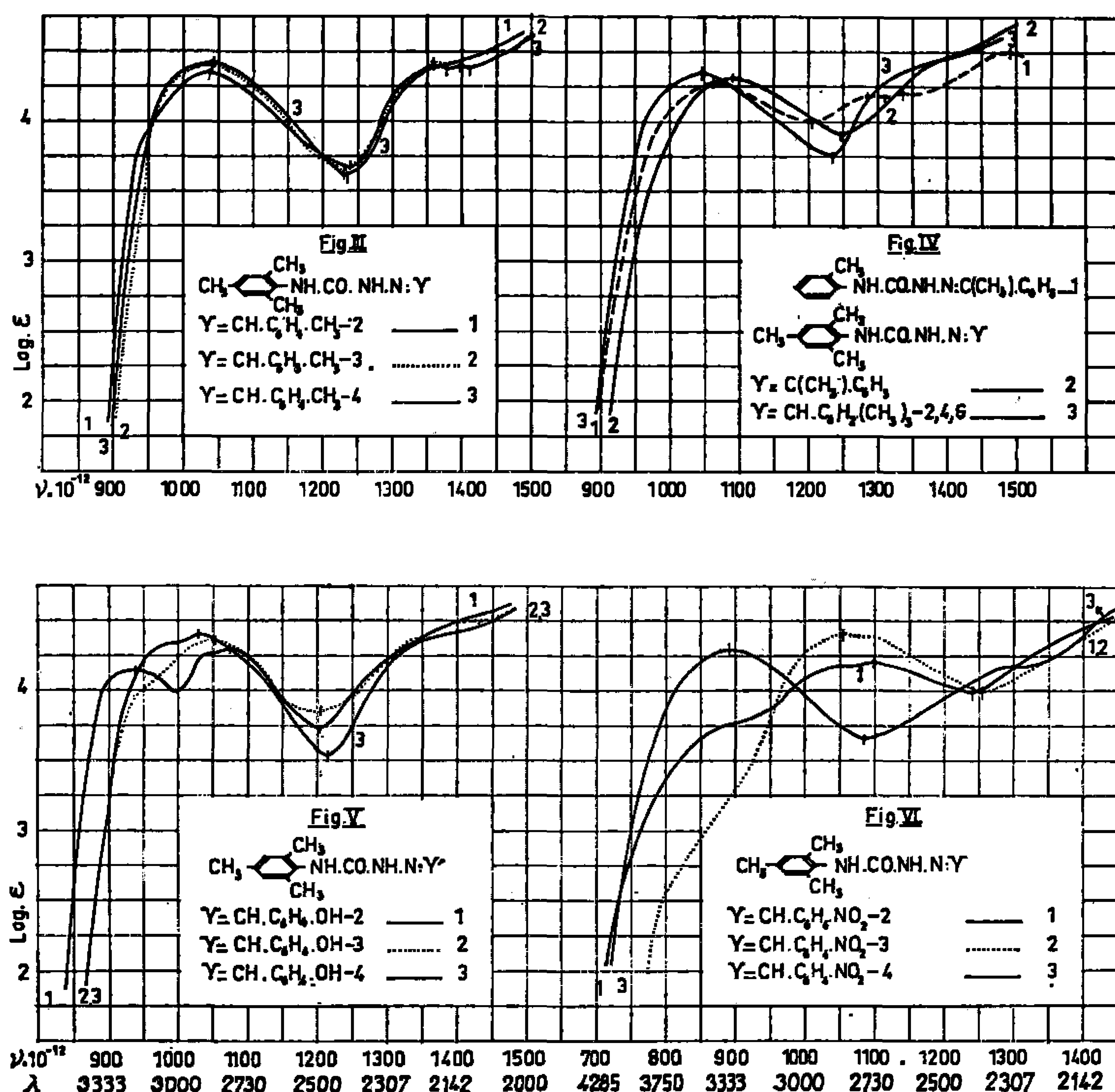
et d'arylcarbamylation des bases aromatiques et aromatoïdes étudiées ([9]) et, plus généralement, avec les relations spectrales entre les composés des types Ar.NH.COOH et Ar.CO.NH_2. Par suite, les commentaires sur l'absorption des méthyl- et triméthyl-benzoylhydrazones sont, en général, valables pour les méthyl- et triméthyl-phénylsemicarbazones correspondantes. Ainsi, par exemple, en se limitant aux effets spectraux de méthylation, on constate que :

1° Les méthylation-4 et -3 du phényle de la phényl-4 semicarbazide produisent un effet bathochrome sur les bandes A ($\leqq$ 1200) et B (1200-1400) faible (méthylation-4), très faible ou nul (méthylation-3). (*fig.* 1 et recherches inédites).

2° La méthylation-2 du phényle de la phényl-4 semicarbazide se traduit par un faible effet hypochrome et par un effet hypsochrome sur les bandes A et B (*effet spectral ortho anomal*) (*fig.* 1). La méthylation-2 du même phényle des phénylsemicarbazones étudiées est accompagnée, en général, par un effet hypo- et hypso-chrome faible (*fig.* 1, 4 et recherches inédites) (*effet spectral ortho anomal*).

3° La diméthylation-4.6 et la méthylation-6 de la [méthyl-2 phényl]-4 semicarbazide se traduisent par un effet hypochrome et un effet hyposo-

chrome important sur les bandes A,B et C (1400-1500), l'effet hypsochrome étant bien plus important pour les bandes B et C que pour la bande A (*fig.* 2 et recherches inédites). De même, la diméthylation-4.6 et la méthylation-6 du phényle des méthyl-2 phénylsemicarbazones produisent un effet hypsochrome important sur les bandes A, B et C et, souvent, un très faible effet hyperchrome (*fig.* 2, 3, 4, 5 et 6). L'effet spectral sur la bande A



de la méthylation et de la triméthylation des phénylsemicarbazones diminue, en général, avec (allongement de la chaîne des chromophores conjugués (effet spectral limite).

4° La triméthylation-2.4.6 du phényle des phénylsemicarbazones est accompagnée par des effets spectraux évidents d'après la remarque 3° précédente. Notons que l'effet spectral ortho anomal de l'introduction d'un deuxième méthyle en position 6 du phényle de la [méthyl-2 phényl]-4 semicarbazide et des méthyl-2 phénylsemicarbazones est *bien plus important* ([10]) que l'effet ortho anomal de l'introduction du premier méthyle en position 2 du phényle de la phényl-4 semicarbazide et des phénylsemicarbazones (*combinaison non additive des effets spectraux ortho*). Cette interaction spectrale synergique des substitutions à effet d'anticonjugaison est observée pour tous les composés du type $C_6H_5.X$ (où X chromo-

phore sensible aux effets d'anticonjugaison) lorsque ces substitutions affectent soit le phényle, soit le phényle et le chromophore élémentaire du X conjugué directement avec le phényle (phénylhydrazones, phényloximes, phénylaniles, phénylsulfonylhydrazones, etc.) (recherches inédites).

5° Les effets spectraux du remplacement des hydrogènes du $CH.C_6H_5$ dans la triméthyl-2.4.6 phénylsemicarbazone du benzaldéhyde par des substituants transparents (CH_3), auxochromcs (OH) ou absorbants (NO_2, C_6H_5) sont analogues à ceux constatés pour la triméthyl-2.4.6 benzoylhydrazone du benzaldéhyde (*fig.* 3, 4, 5 et 6).

(*) Séance du 20 février 1967.

(1) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1954, p. 1391; 1955, p. 659; 1957, p. 1242.

(2) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1949, p. 410 et Mémoire sous presse.

(3) Les mesures d'absorption des substances étudiées ont été effectuées sur leurs solutions dans l'alcool à 95 % et aux concentrations N/3 000, N/30 000, N/1000 er N/10 000.

(4) Le $F_{(i)}$ indique le point de fusion instantané (sur le bloc Maquenne) au voisinage duquel les composés se transforment en d'autres sublimables entre 310 et 320°.

(5) Toutes les substances étudiées, purifiées par cristallisation dans l'alcool, se présentent sous forme d'aiguilles fines *incolores*, sauf mention explicite du contraire. Leur analyse élémentaire (C, H, O, N) est en accord parfait avec leur formule élémentaire.

(6) W. Borsche, *Ber. d. chem. Ges.*, 38, 1905, p. 835.

(7) Le premier nombre entre parenthèses indique le point de fusion lent et le second, s'il existe, le point de fusion instantané sur le bloc Maquenne. Les points de fusion des composés étudiés ici sont, très souvent, des points de transformation chimique (décomposition, etc.) de ces composés.

(8) *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 417.

(9) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1947, p. 664; 1951, p. 965; 1952, p. 86; 1959, p. 480; *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 244; 251, 1960, p. 2728; 255, 1962, p. 1456.

(10) L'importance diminue, évidemment, avec la prépondérence de l'effet spectral limite.

(*Laboratoire de Chimie organique I de la Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude des isomères obtenus par addition de benzène sur des composés aliphatiques insaturés en présence de chlorure d'aluminium.* Note (*) de MM. **Pierre Four** et **Daniel Lefort**, présentée par M. Georges Champetier.

En présence de chlorure d'aluminium, le benzène s'additionne sur les acides éthyléniques pour conduire à des acides saturés phénylés [(1), (2), (3)], mais divers auteurs ont soupçonné (4) puis confirmé [(5), (6)] que le benzène ne s'additionnait pas uniquement sur les deux atomes de carbone porteurs de la double liaison. Le caractère électroattracteur de la fonction carboxyle a été invoqué pour expliquer la prédominance d'isomères ayant le radical phényle fixé en $\omega - 1$, même dans le cas d'acides éthyléniques à longue chaîne comme l'acide oléique (5). La réaction procédant certainement par formation intermédiaire de carbocation (7), nous nous sommes proposé comme but de ce travail d'étudier l'influence de la fonction carboxyle sur ce carbocation, c'est-à-dire finalement sur la répartition des isomères obtenus par addition de benzène sur les acides éthyléniques aliphatiques; des expériences réalisées avec des hydrocarbures monoéthyléniques linéaires nous ont donné, dans les mêmes conditions opératoires, des termes de comparaison de molécules n'ayant pas de groupement électroattracteur.

Pour avoir des résultats quantitatifs suffisamment précis, il nous a paru nécessaire de faire appel à une méthode directe de dosage des isomères. En effet, en accord avec d'autres auteurs (8) nous avons remarqué que le procédé habituellement utilisé, analyse par oxydation chromique et dosage des phénones de coupure, donne des résultats contestables car le rendement en phénone dépend de la position du radical phényle dans la chaîne. En outre, lorsque celui-ci est en position 4, nous avons obtenu une γ-lactone et non une phénone. Cette réaction, dont on connaît des exemples proches (9), explique qu'on puisse conclure à l'absence de l'isomère phényl-4 si l'on s'en tient à l'analyse des phénones.

Nous avons donc utilisé la chromatographie en phase gazeuse (C. P. G.) sur colonne traditionnelle ou sur colonne capillaire; en général, chaque isomère a été isolé par C. P. G. semi-préparative puis identifié par des méthodes physiques (infrarouge, R. M. N., spectre de masse) et par oxydation chromique et caractérisation par C. P. G. de la phénone obtenue. La proportion de chaque isomère est évaluée directement sur les esters méthyliques du mélange réactionnel brut.

L'examen détaillé de ce mélange nous a montré que l'addition de benzène n'était pas la seule réaction, mais qu'on obtient également en quantités variables suivant la température de réaction :

— des polymères : moins de 15 % dans les conditions opératoires décrites; plus de 30 % si l'on chauffe, après addition, 16 h à 80°;

— des acides saturés ramifiés de même nombre d'atomes de carbone que l'acide éthylénique engagé (<10 % à 35°; 30 % à 80°);

— des produits neutres analogues aux cétones de cyclisation signalées par Nenitzescu [10] : moins de 5 % à 35°; 30 % à 80°.

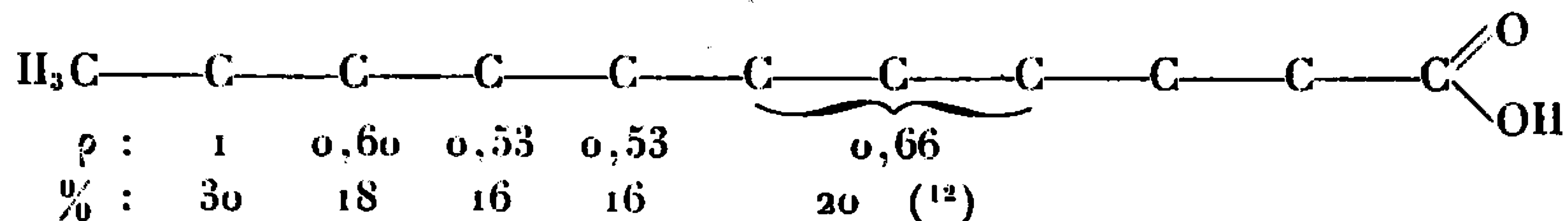
Le rendement en isomères phénylés est de 70 % quand la température de réaction est maintenue à 35°.

Afin de comparer la répartition des différents isomères dans le cas des hydrocarbures et dans celui des acides éthyléniques étudiés, les résultats sont exprimés en faisant le rapport ρ de la quantité de chaque isomère phénylé sur la quantité d'isomère correspondant au radical phényle fixé sur l'avant-dernier atome de carbone ($\omega - 1$). Par exemple, dans le cas de l'acide phényl-9 undécanoïque (*voir* ci-dessous) $\rho = 18/30 = 0,60$.

Acide pentène-4-oïque. — On obtient un seul isomère, l'acide phényl-4 pentanoïque. L'oxydation chromique donne essentiellement de la phényl-4 méthyl-4 butyrolactone.

Acide hexène-3-oïque. — On obtient les acides phényl-5 et phényl-4 hexanoïque respectivement dans les proportions de 71 et 29 % ($\rho = 0,41$). L'oxydation chromique donne bien l'acétophénone dans le premier cas mais la phényl-4 éthyl-4 butyrolactone dans le second. Nos résultats [11] ont été partiellement confirmés par Nenitzescu [10] dans le cas de l'acide hexène-2 oïque. Toutefois, on obtient alors trois isomères (phényle en position 5, 4 et 3) et il paraît raisonnable de penser que cet isomère supplémentaire (fixation du radical phényle sur le carbone 3), par rapport aux résultats obtenus avec l'acide hexène-3 oïque peut s'expliquer par la différence de position de la double liaison des acides éthyléniques de départ. Cet aspect du problème est en cours d'étude et permettra peut-être d'éclaircir le mécanisme réactionnel.

Acide undécène-10-oïque. — Les sept isomères obtenus se répartissent de la façon suivante :

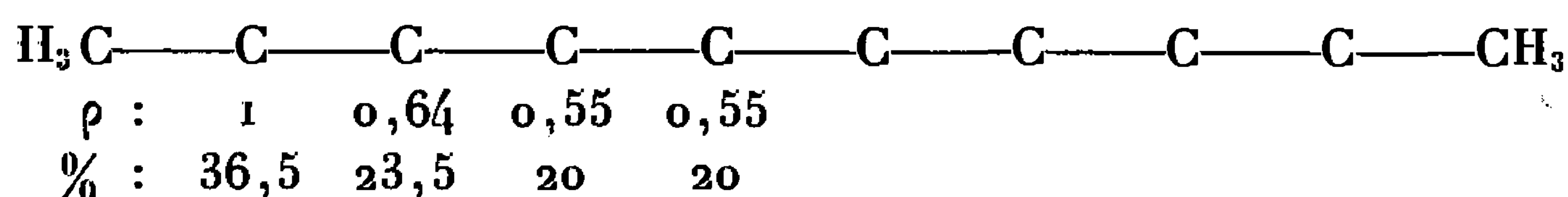


L'oxydation chromique de l'ensemble des isomères donne les phénones correspondant aux positions 5 à 10 du radical phényle. Le spectre infrarouge des produits de coupure montre une bande à 1770 cm^{-1} qui indique

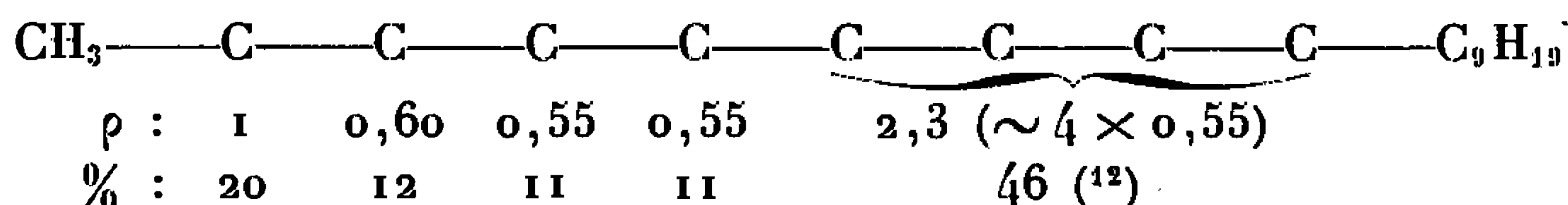
la présence de γ-lactone, non encore isolée, formée à partir de l'acide isomère-phényl-4 undécanoïque conformément aux observations que nous avons faites pour cette positions du groupement phényle.

Dans le cas de cet acide, nous avons isolé par distillation un mélange de quatre acides, dont les esters sont séparés seulement par C. P. G. sur colonne capillaire. L'étude des spectres infrarouge, R. M. N. et de masse nous a montré qu'il s'agissait d'isomères ramifiés de l'acide undécanoïque sans que nous puissions donner plus de précision, pour le moment, sur leur structure.

Décène-1. — Pour des raisons de symétrie, on obtient quatre isomères :



Octadécène-9 :



Conditions opératoires et analytiques. — Addition goutte à goutte de l'acide ou hydrocarbure éthylénique (0,1 mole) en solution dans du benzène anhydre (0,5 mole) à une suspension de $AlCl_3$ (0,125 mole) dans du benzène anhydre (0,5 mole) tout en agitant et en maintenant la température inférieure à 35°. Après addition, on poursuit l'agitation pendant 4 h à 35°.

Le rendement en acides ou hydrocarbures phényles isomères est de 70 %.

C. P. G. des esters méthyliques des acides isomères :

colonne traditionnelle : longueur 1,50, et 2 m; Ø : 0,45 et 0,2 cm; phase : « Apiezon L » 13 % et D. E. G. S. 13 %;

colonne capillaire : longueur, 30 m; Ø : 0,5mm; phase : « Apiezon L ».

Conclusion. — Ces résultats montrent que lorsqu'on fait réagir du benzène en présence de chlorure d'aluminium sur un acide éthylénique aliphatique normal, la fixation du radical phényle n'a pas lieu effectivement uniquement sur l'un des carbones porteurs de la double liaison, ni essentiellement sur le carbone en ω — 1, mais qu'on obtient un mélange d'acides phényl-alcanoïques isomères. Toutefois les atomes de carbone voisins de la fonction carboxyle sont soumis sans aucun doute à l'effet inducteur de celle-ci puisque pour des acides de longueur de chaîne supérieure à 4, l'isomère phénylé en 2 ou 3 ne se forme pas, sauf lorsque la double liaison est initialement en α, β du carboxyle. Au-delà du quatrième atome de carbone, on peut considérer que l'influence du groupement carboxyle est pratiquement inexistante puisque le rapport ρ nous montre que la distribution des isomères à l'extrémité hydrocarbonée de la chaîne ressemble à celle

observée en partant des hydrocarbures éthyléniques aliphatiques. Outre cette addition de benzène, nous avons remarqué également une réaction d'isomérisation de la chaîne aliphatique, mais relativement peu importante dans les conditions opératoires décrites.

Cette étude est poursuivie, les résultats détaillés concernant en particulier l'influence de la position de la double liaison sur la répartition des isomères phénylés seront publiés prochainement.

(*) Séance du 20 février 1967.

(1) J. Harmon et C. Marvel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 2515.
(2) J. F. Eykmann, *Chem. Weekblad*, 4, 1907, p. 727.
(3) E. Fourneau et P.-M. Baranger, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 49, 1931, p. 1161.
(4) N. Buu-Hoï et P. Cagniant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 10, 1943, p. 477.
(5) C. Nenitzescu et A. Glatz, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 218.
(6) F. Smith, H. Kenney et A. Stirton, *J. Org. chem.*, 30, 1965, p. 885.
(7) G. Olah, *Friedel-Crafts and Related reactions*, Interscience Publishers, New York, II, 1964, Part. 1.
(8) F. Smith, A. Stirton et M. Nunez-Ponzoa, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 43, 1966, p. 501.
(9) K. Wiberg, *Oxidation in Organic chemistry*, Academic Press, New York, 1965, p. 85, 87 et 101.
(10) A. Glatz, A. Razus et C. Nenitzescu, *Rev. roumaine Chim.*, 11, 1966, p. 555.

(11) La majeure partie du travail résumé dans la présente Note a été présentée aux Journées de Chimie organique d'Orsay en septembre 1965.

(12) Les pics correspondant à ces isomères ne sont pas résolus par C. P. G. sur colonne capillaire (Apiezon L 30 *m*).

(*Laboratoire de Lipochimie, C. N. R. S.,*
2, *rue Henri-Dunant, Thiais, Val-de-Marne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction duplicative de la heptadiène-3.5 one-2.* Note (*) de MM. **Yves Leraux** et **Joseph Wiemann**, présentée par M. Georges Champetier.

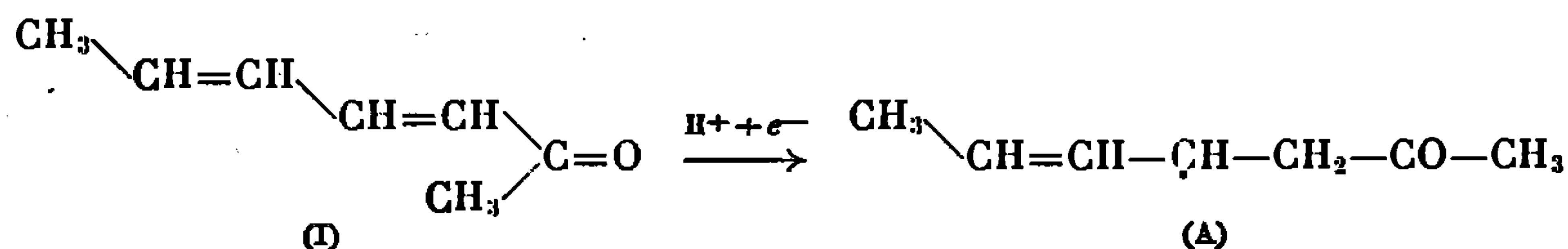
La réduction duplicative de l'heptadiène-3.5 one-2 peut théoriquement conduire dans un premier stade à la formation de quatre types de radicaux. Nous avons caractérisé un certain nombre de composés, dont la formation fait intervenir trois de ces radicaux.

Ces composés difficilement isolables ont été identifiés par leurs données spectroscopiques.

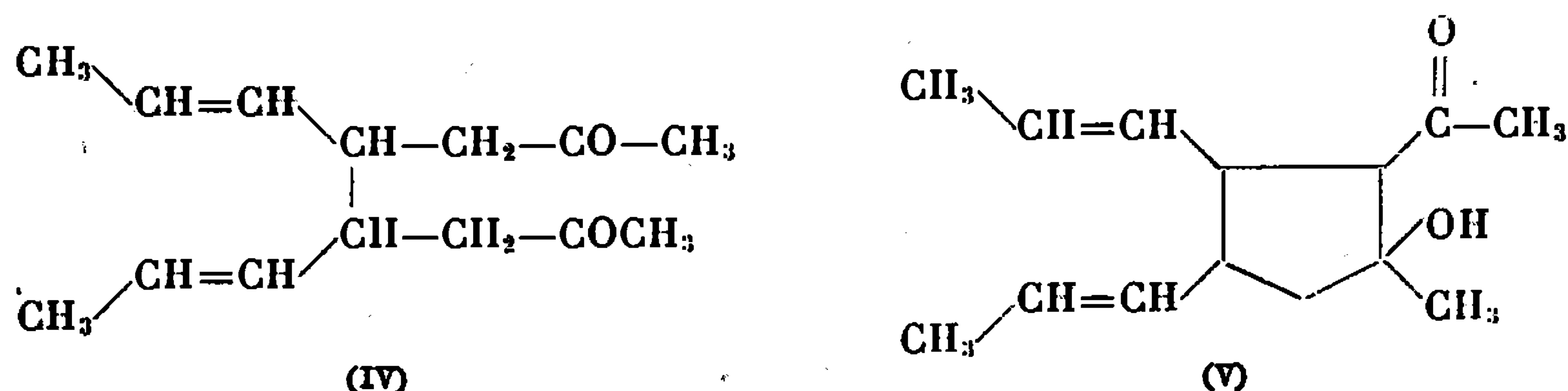
Nous avons effectué la réduction de l'heptadiène-3.5 one-2 [1] par l'amalgame de sodium et l'eau ou l'acide acétique et le zinc selon la technique décrite par J. Wiemann [2] et par l'aluminium amalgamé. Nous donnons dans le tableau les rendements en produit brut obtenu dans les trois cas par réduction d'une molécule-gramme.

Couple réducteur.	Produits de réduction simple (%)	Produits de duplication (%).
NaHg + eau	20	80
Zn + $CH_3CO\,OH$	10	90
Al + eau	2	98

L'analyse par C. P. V. des produits de duplication sur différents types de colonnes polaires (diéthylèneglycol succinate, cyanosilicone, carbowax 20 M révèle une grande complexité. Nous avons pu caractériser dans ces mélanges les composés les plus importants. Selon le mécanisme proposé par J. Wiemann [3] nous pouvons admettre la formation au cours de la réduction du radical A par fixation d'un électron sur le carbone 4.



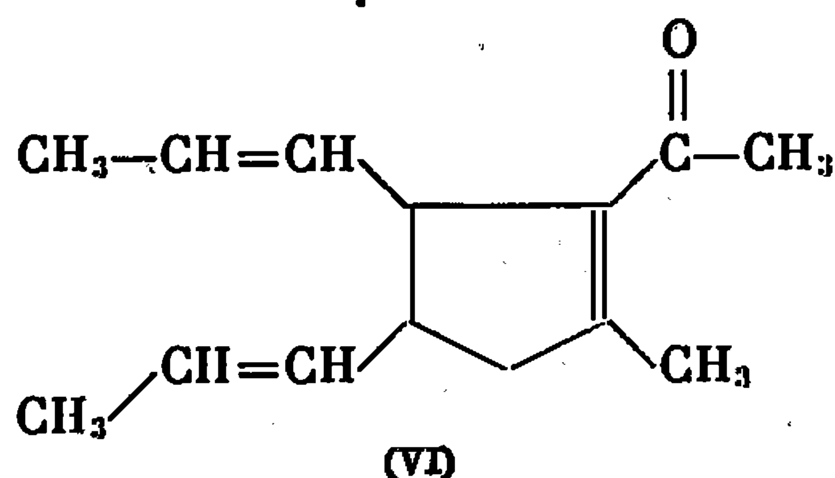
La soudure de deux radicaux de ce type conduirait à la dicétone (IV) : dipropényl-4.5 octanedione-2.7.



Nous n'avons pas isolé la dicétone, mais caractérisé le cétol qui en dérive par cyclisation : acétyl-1 dipropényl-4.5 méthyl-2 cyclopentanol-2 (V) dont les caractéristiques sont les suivantes :

$\acute{E}_{0,5}$ 85-86°. Spectre infrarouge : $\nu(OH) = 3450\ cm^{-1}$ et $\nu(C=O) = 1705\ cm^{-1}$.

Au cours de la distillation, (V) se déshydrate partiellement en acétyl-1 dipropényl-4.5 méthyle-2 cyclopentène (VI).

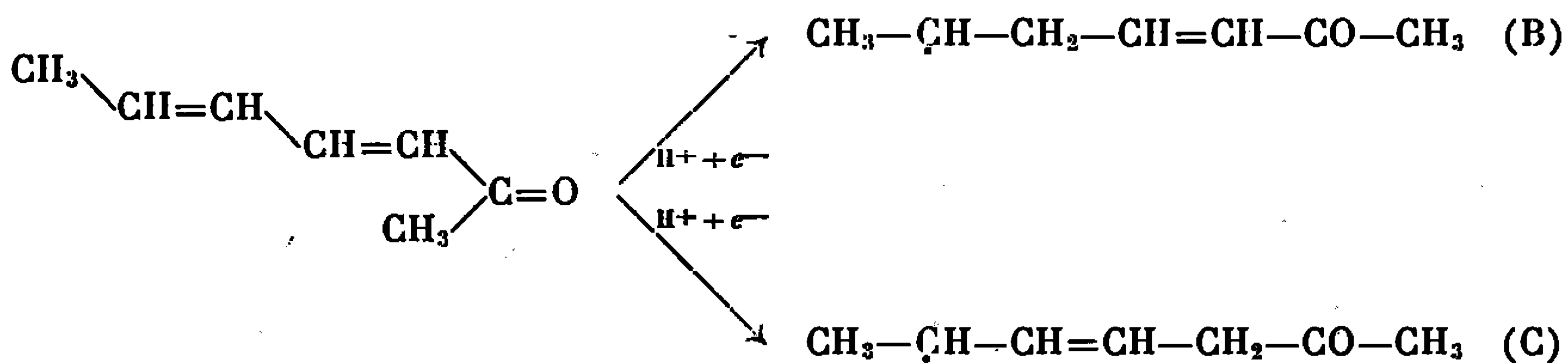


(VI)

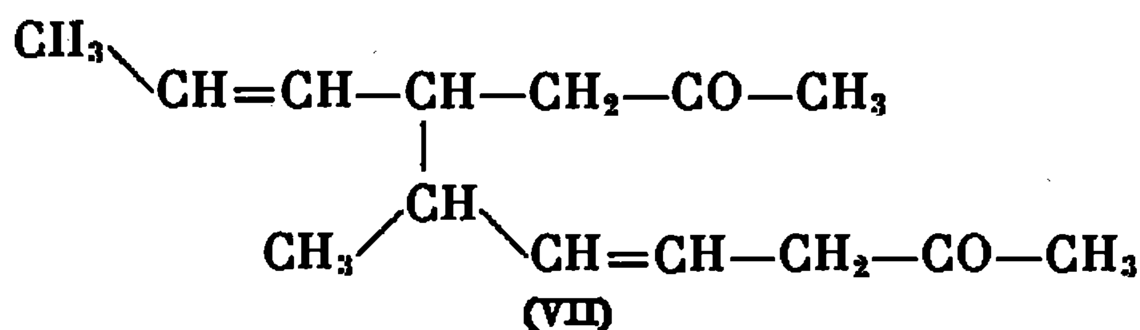
La déshydration du produit brut de réduction duplicative en présence d'acide paratoluène sulfonique permet d'isoler par distillation le mélange de deux isomères du composé (VI) correspondant à la position *cis* ou *trans* des groupements propényle par rapport au cycle. L'analyse par C. P. V. sur colonne de cyanosilicone et le spectre de résonance magnétique nucléaire permettant de vérifier la présence de ces deux isomères.

L'hydrogénation catalytique de (VI) sur nickel de Raney conduit à l'acétyl-1 dipropyl-4.5 méthyl-2 cyclopentane infrarouge, $\nu(C=O) = 1710\ cm^{-1}$, mélange des isomères *cis* et *trans*.

Nous pouvons prévoir selon le même mécanisme la formation de deux autres radicaux B et C par fixation d'un électron sur le carbone 6.



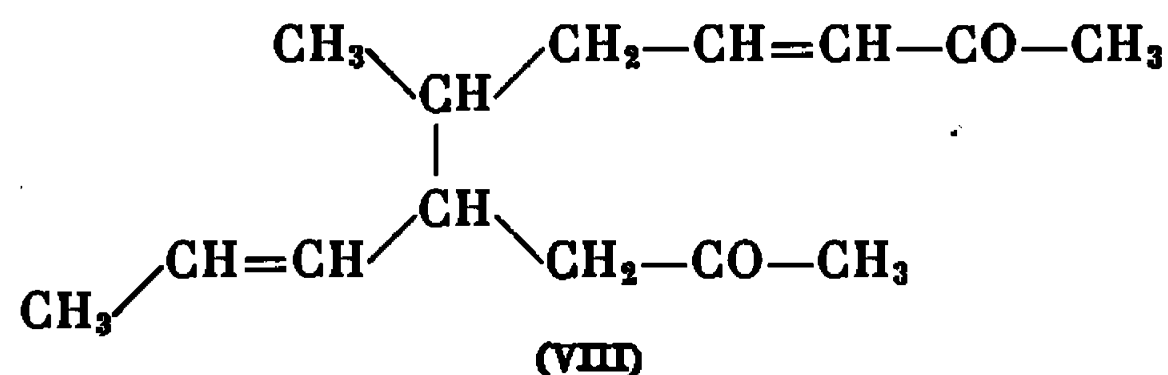
Dans le cas de la réduction en milieu basique (sodium et aluminium), le composé formé en quantité prédominante semble correspondre à la soudure d'un radical A et d'un radical C. Nous obtenons ainsi le composé (VII) : méthyl-6 propényl-7 décène-4 dione-2.9 dont les données spectrales sont les suivantes :



(VII)

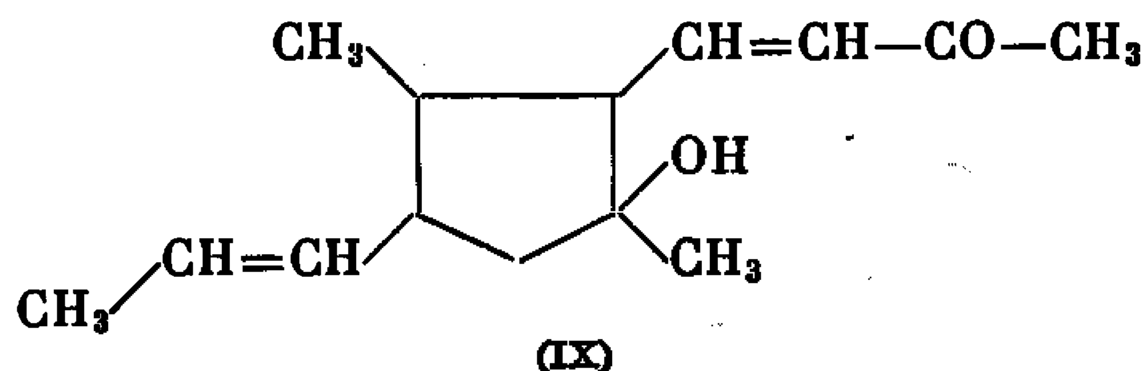
Spectre infrarouge : $\nu(C=O) = 1705\ cm^{-1}$; $\nu\left(\begin{smallmatrix} & & H \\ & C=C & \\ H & & \end{smallmatrix}\right) = 970\ cm^{-1}$.

Spectre de R. M. N. : CH_3 en 6 : doublet, $0{,}95.10^{-6}$; CH_3 du groupement propényle : doublet, $1{,}65.10^{-6}$; CH_3 des groupes acétyle : singulet, $2{,}05.10^{-6}$; méthylène en 8 et protons tertiaires : $2{,}10$ à $2{,}40.10^{-6}$; méthylène en 2, doublet, 3.10^{-6}; protons éthyléniques : multiplet complexe, $5{,}35.10^{-6}$. Nous avons enfin identifié les composés provenant de la soudure d'un radical A et d'un radical B, soudure qui donnerait initialement, surtout dans le cas de la réduction en milieu acide, la dicétone (VIII) : méthyle-6 propényle-7 décène-2.9



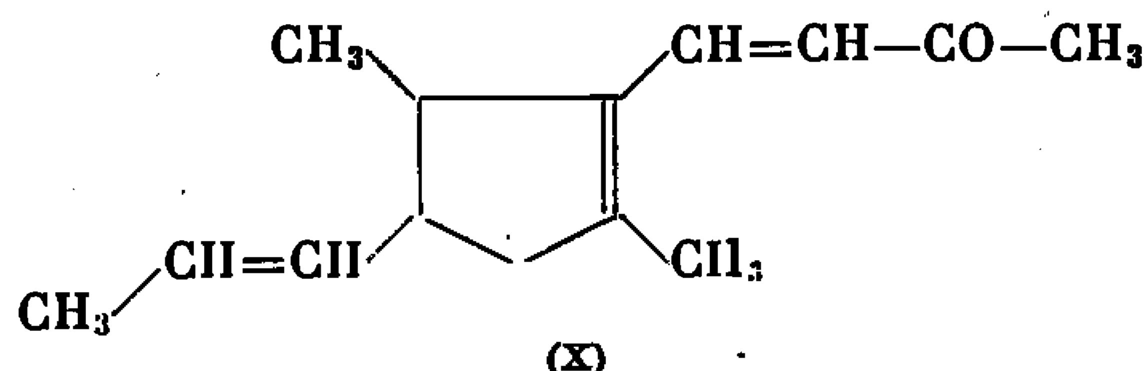
(VIII)

En réalité c'est la forme cyclisée de cette dicétone que nous observons, soit le cétol (IX), soit la diénone (X).



(IX)

(Butène-1 one-3)-1 diméthyl-2.5 propényl-4 cyclopentanol-2

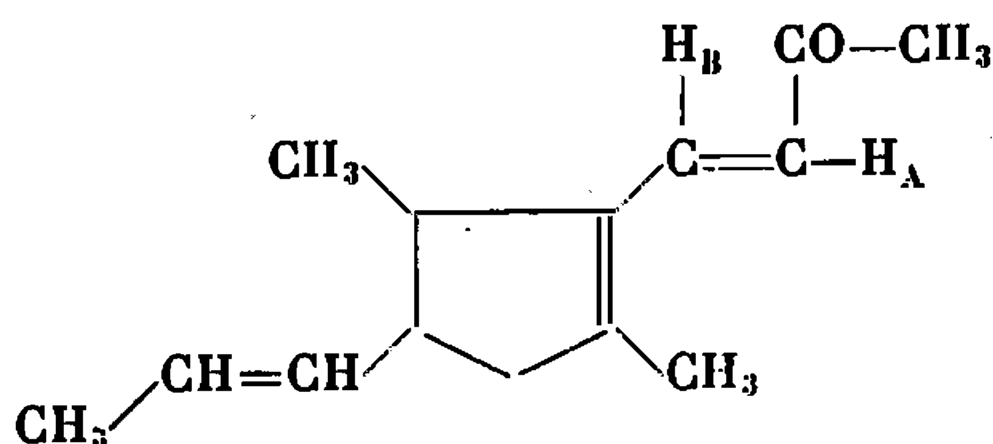


(X)

(Butène-1 one-3)-1 diméthyl-2.5 propényl-4 cyclopentène-1

Nous avons pu isoler par chromatographie en phase vapeur préparative, la diénone (X) dont le spectre infrarouge et le spectre R. M. N. ont été effectués.

Infrarouge : $\nu(C=O)$, $1660\ cm^{-1}$; $\nu(C=C)$, $1615\ cm^{-1}$ et $1585\ cm^{-1}$; $\nu\left({}_{H}\!\diagup C=C \diagup^{H}\right)$ $970\ cm^{-1}$.



Spectre de R. M. N. : doublet centré à $1{,}05.10^{-6}$ méthyle-5, doublet centré à $1{,}60.10^{-6}$ méthyle de propényl; singulet à $1{,}9.10^{-6}$ méthyle-3;

singulet à $2{,}15.10^{-6}$ méthyle du groupement acétyle; de 2,1 à $2{,}8.10^{-6}$: CH_2 endocyclique et protons tertiaires à 5,35 protons éthyléniques du groupement propényle.

Deux doublets à $5{,}90.10^{-6}$ et $7{,}25.10^{-6}$ avec $J = 15$ c/s respectivement aux protons H_A et H_B.

D'autres composés non encore identifiés sont présents dans les produits de duplication. Nous en poursuivons la séparation qui s'avère très délicate.

(*) Séance du 20 février 1967.

(1) J. Attemburrow et coll., *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 1103.
(2) J. Wiemann, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1960, p. 937.
(3) J. Wiemann, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1454.

(*Laboratoire de Chimie organique structurale,*
Faculté des Sciences,
8, *rue Cuvier, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur la stéréochimie des diènes fonctionnels. Séparation par chromatographie en phase vapeur et identification par résonance magnétique nucléaire des stéréoisomères d'alcoxy-*1 *ou* 2 *alcadiènes-*1,3. *Applications structurales.* Note (*) de MM. **Gérard-Jean Martin**, **Jean-Paul Gouesnard** et Mme **Maryvonne Martin**, présentée par M. Henri Normant.

Une étude de la réactivité chimique des diènes fonctionnels conjugués nous a conduits à mettre au point une technique de séparation et d'identification des stéréoisomères alcoxydiéniques. Nous avons déterminé les conditions d'une séparation semi-préparative des isomères par chromatographie en phase gazeuse. Les configurations ont été ensuite déterminées par résonance magnétique nucléaire; les bases d'analyse des systèmes éthyléniques substitués sont précisées et nous donnons les caractéristiques structurales essentielles de ces diènes.

En raison de leur grande réactivité chimique les diènes fonctionnels conjugués sont abondamment étudiés des points de vue structural et synthétique ([1]). Lorsqu'une préparation stéréospécifique ([2]) est possible (ce qui reste assez rare), l'étude structurale se trouve grandement facilitée ([3]). Dans le cas particulier des alcoxyalcadiènes la plupart des méthodes de synthèse [([4]), ([5])] ne sont pas stéréosélectives et conduisent à des mélanges de deux ou quatre isomères. Par ailleurs, ces préparations s'accompagnant de réactions secondaires ou de transpositions ([6]), il n'est pas rare d'obtenir six ou huit isomères différents. Compte tenu de la présence d'impuretés inévitables (5 à 10 %) on conçoit que, dans ces conditions, aucune étude structurale sérieuse ne puisse être effectuée sur ces mélanges. De plus, l'utilisation synthétique ultérieure de ces alcoxydiènes sera nécessairement limitée.

Dans le cours de recherches sur la chimie des alcoxydiènes nous avons donc été conduits à définir les conditions d'une séparation semi-préparative par chromatographie en phase vapeur. La technique de Brame ([7]), nous a permis d'isoler des quantités de 20 à 40 μl, de stéréoisomères purs ou, dans les cas les plus défavorables, fortement enrichis. La résonance magnétique nucléaire a ensuite été appliquée à l'identification structurale. Nous résumerons ici les conclusions principales de ce travail.

A. Séparation chromatographique des stéréoisomères. — Nous avons étudié systématiquement les conditions de séparation chromatographique des isomères en utilisant plusieurs phases stationnaires. Ces résultats seront développés par ailleurs; nous en donnerons ici les conclusions :

Les meilleures séparations ont été réalisées avec une colonne ($L = 3{,}0$ m; $\varnothing_i = 4{,}5$ mm) de polyéthylène glycol (carbowax 4000) déposé sur un chromosorb P ($\varnothing = 175\text{-}235\ \mu$) lavé à l'eau régale et traité au diméthyl-

dichlorosilane. Avec un taux d'imprégnation de 12 % l'efficacité est encore très convenable et la colonne peut supporter des injections répétées de 30 à 40 µl. Enfin la durée de l'analyse reste satisfaisante (10-20 mn) dans les conditions opératoires utilisées (température de colonne : 75-100°C; débit : 45-60 cm^3/mn; gaz porteur : hélium). Sur nitrate d'argent-polypropylène glycol la séparation n'est pas meilleure et les temps de rétention deviennent très longs. Par contre, des phases peu polaires telles que l'huile de silicone « SE 30 » ont une efficacité moindre mais permettent des analyses plus rapides.

Les figures 1 et 2 représentent respectivement les chromatogrammes de l'éthoxy-1 méthyl-3 butadiène-1,3 et de l'éthoxy-1 méthyl-4 butadiène-1,3. Dans le premier cas, le *facteur de résolution* R [8] des deux isomères *cis-trans*-1,2 est de 3,1 sur « carbowax » et 1,1 sur SE 30.

En ce qui concerne les quatre isomères du second composé, on définit deux types de résolution :

— *cis*-1,2/*trans*-1,2 :

R (carbowax) = 1,7-2,3; R (SE 30) = 1,0;

— *cis*-3,4/*trans*-3,4 :

R (carbowax) = 0,7-1,2; R (SE 30) = 0.

Les *indices de Kovats* I [9] des différents stéréoisomères se sont révélés des caractéristiques structurales intéressantes [6]. Une comparaison des résultats suivants fait apparaître une forte influence de la substitution et de la classe fonctionnelle (éthoxy-1 ou 2).

	I_A (SE 30).	I_P (carbowax).
$CH_3CH=CH—C(OEt)=CH_2$ (*cis* et *trans*)	807	1000, 1014
$CH_2=C(CH_3)CH=CHOEt$ (*cis* et *trans*)	819, 852	1039, 1083
$CH_3CH=CH—CH=CHOEt$ { *cis*-1 *cis*-3 et *cis*-1 *trans*-3	854	1044, 1079
$CH_3CH=CH—CH=CHOEt$ { *trans*-1 *cis*-3 et *trans*-1 *trans*-3	879	1099, 1105

B. Identification des stéréoisomères : caractéristiques structurales. — *a. Configurations.* — La R. M. N. (« Varian A-60-A ») permet de caractériser sans ambiguïté la configuration éthylénique *cis-trans* vraie à partir de $J_{HC=CH\ trans} > J_{HC=CH\ cis}$.

Nous avons déterminé les ordres de grandeurs suivants :

—C=C—CH=CH—OR :

$J_{cis} = 6–7$ Hz, $J_{trans} = 12,5–13,0$ Hz;

—CH=CH—C=C—OR et —CH=CH—C(OR)=C— :

$J_{cis} = 10–11,5$ Hz, $J_{trans} = 15,5–17,5$ Hz;

Lorsque les doubles liaisons des systèmes diéniques sont substituées, les couplages allyliques $J_{H-C-C=C-H}$ peuvent ne plus être spécifiques et nous avons

déterminé la géométrie en généralisant à ces composés les propriétés des déplacements chimiques constatées dans les éthyléniques vrais homologues ([10]). En effet, dans ces composés, les protons situés sur les carbones en $\beta(H_2)$ et $\gamma(H_3)$ de l'oxygène, sont déplacés vers les champs faibles lorsqu'ils sont spatialement plus voisins du groupe OEt [(δH_2 (*trans*)-δH_2 (*cis*) = 0,7-0,8.10^{-6} et δH_3 (*cis*)-δH_3 (*trans*) = 0,3-0,4.10^{-6})].

De même, δ_1 (*trans*) est systématiquement déplacé vers les champs faibles par rapport à δ_1 (*cis*) (0,4-0,6.10^{-6}). L'identification, effectuée

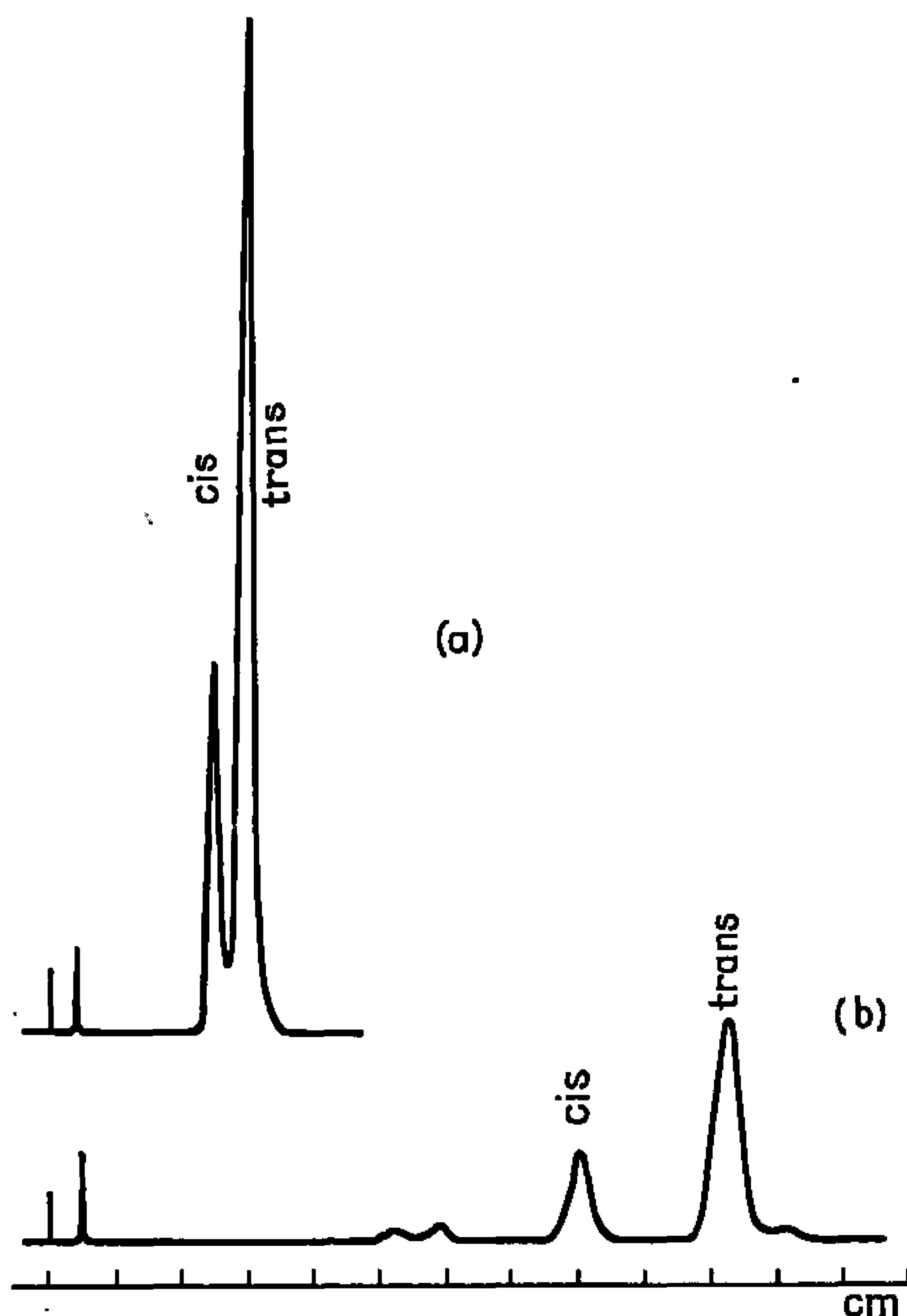


Fig. 1.

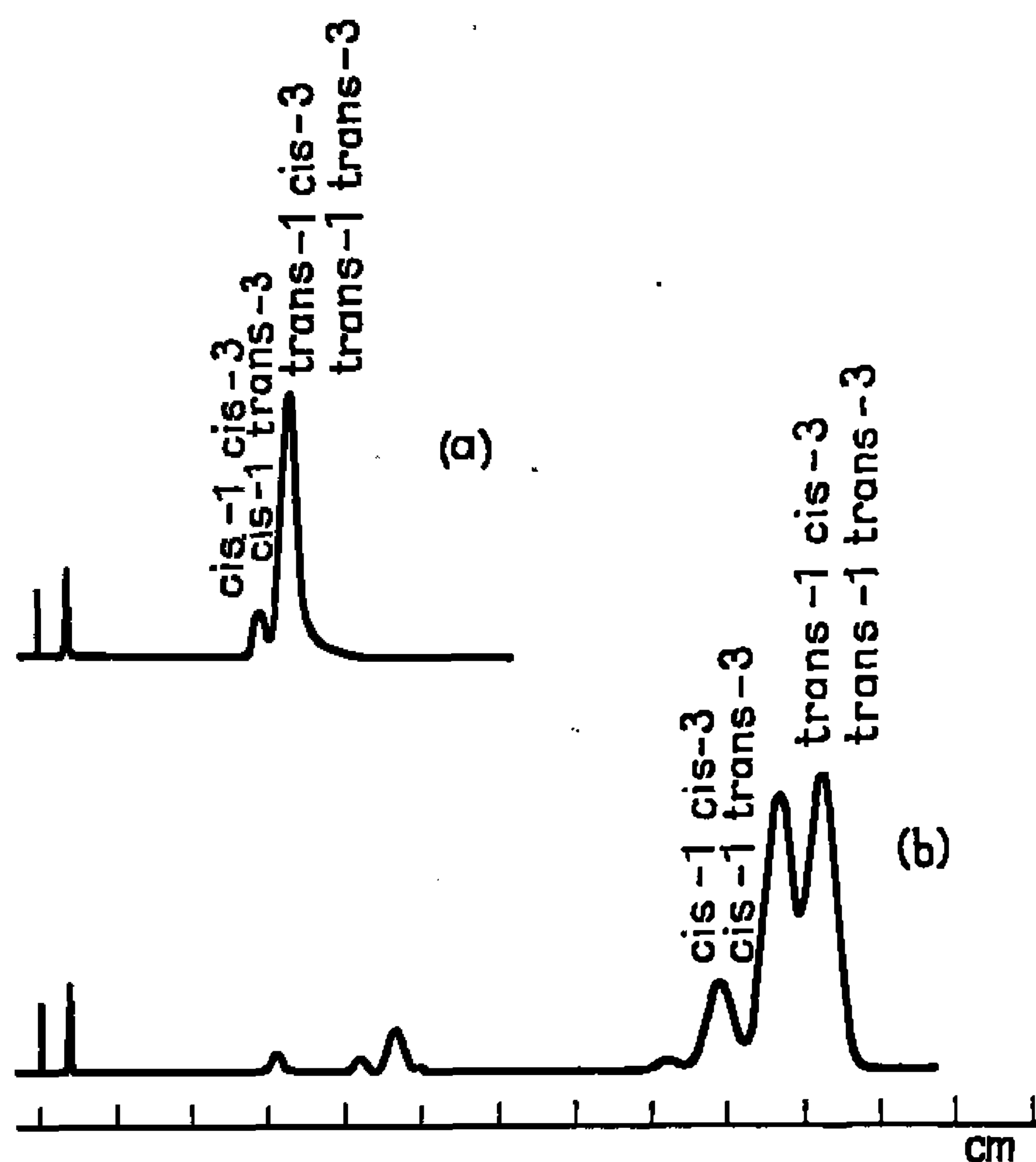


Fig. 2.

Fig. 1. — Chromatogramme de l'éthoxy-1 méthyl-3 butadiène-1,3 sur (*a*) « SE 30 » et (*b*) « Carbowax 4000 » (t^0 colonne : 75°C; débit hélium : 60 cm³/mn; volume injecté : 1 μl; vitesse de l'enregistreur : 1 cm = 2,36 mn; appareil « Aerograph 1520 »; détecteur à conductibilité thermique). Les pics supplémentaires représentent des produits de transposition ou des impuretés.

Fig. 2. — Chromatogramme de l'éthoxy-1 méthyl-4 butadiène-1,3 sur (*a*) « SE 30 » et (*b*) « Carbowax 4000 ». (Mêmes conditions que pour la figure 1.)

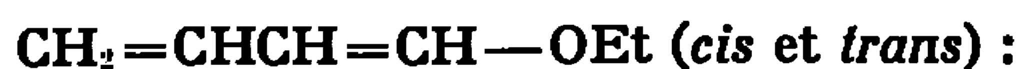
sur ces bases, des géométries pseudo-*cis-trans* s'est révélée en accord avec l'ensemble des résultats chromatographiques.

b. Conformations. — Dans les composés non substitués en 2-3, nous avons déterminé d'autre part des couplages J_{2-3} de l'ordre de 11,5 Hz. Ces valeurs sont en accord avec une conformation *s-trans*. Par ailleurs, les valeurs élevées des coefficients d'extinction moléculaires ε mesurés en absorption

ultraviolette (solution éthanolique) indiquent aussi une conformation *s-trans* :


$CH_2=C(CH_3)—CH=CH—OEt$ (*cis* et *trans*) :

$\lambda_m = 2\,440$ Å, $\varepsilon = 24\,000$ et $\lambda_m = 2\,390$ Å, $\varepsilon = 17\,000$;


$CH_2=CHCH=CH—OEt$ (*cis* et *trans*) :

$\lambda_m = 2\,440$ Å, $\varepsilon = 19\,200$ et $\lambda_m = 2\,340$ Å, $\varepsilon = 16\,350$.

Stabilités. — Dans les composés non substitués en bout de chaîne nous avons étudié la stabilité relative des isomères *cis-trans* en 1-2. La mesure par R. M. N. des concentrations des deux isomères conduit aux constantes d'équilibre suivantes (K = % *trans*/% *cis*) :


$CH_2=CH—CH=CH—OEt$: K (0°) = 4 ;


$CH_2=CH—C(CH_3)=CH—OEt$: K > 100;


$CH_2=C(CH_3)—CH=CH—OEt$: K (0°) = 1,5;


$CH_2=C(CH_3)—C(CH_3)=CH—OEt$: K > 100.

Les isomères *trans*-1,2 sont toujours plus stables que les *cis*-1,2 et il semble qu'une substitution de la double liaison 3-4 augmente la stabilité de la configuration *cis*-1,2. D'autre part, les isomères pseudo-*cis*-1,2 sont beaucoup moins stables que les pseudo-*trans*-1,2; après une semaine à 0°C, il ne reste plus que 1 % de l'isomère pseudo-*cis*-1,2.

Dans le cas de l'éthoxy-1 méthyl-3 butadiène-1,3 l'isomère *trans* est stabilisé par 1,7 kcal ± 0,3/mole par rapport au *cis*.

(*) Séance du 6 février 1967.

(1) V. V. PENKOVSKY, *Usp. Khim.*, 33, 1964, p. 1232.
(2) J. A. ELVIDGE, R. P. LINSTEAD, P. SIMS et B. A. ORKIN, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 2235.
(3) J. A. ELVIDGE et P. D. RALPH, *J. Chem. Soc.*, 1966, p. 387.
(4) B. M. MIKHAILOV et L. S. POVAROV, *Zh. Obshch. Khim.*, 29, 1959, p. 2079.
(5) H. NORMANT et G. J. MARTIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1957, p. 429.
(6) G. J. MARTIN et J. P. GOUESNARD (à paraître).
(7) E. G. BRAME, *Anal. Chem.*, 37, 1965, p. 1183.
(8) J. TRANCHANT, *Manuel pratique de chromatographie en phase vapeur*, Masson, Paris, 1964, p. 122.
(9) E. KOVATS, *Helv. Chim. Acta*, 41, 1958, p. 1915.
(10) M. L. MARTIN, G. J. MARTIN et P. CAUBERE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 3066.

(*Laboratoire de Chimie organique physique, Faculté des Sciences, 38, boulevard Michelet, Nantes, Loire-Atlantique.*)

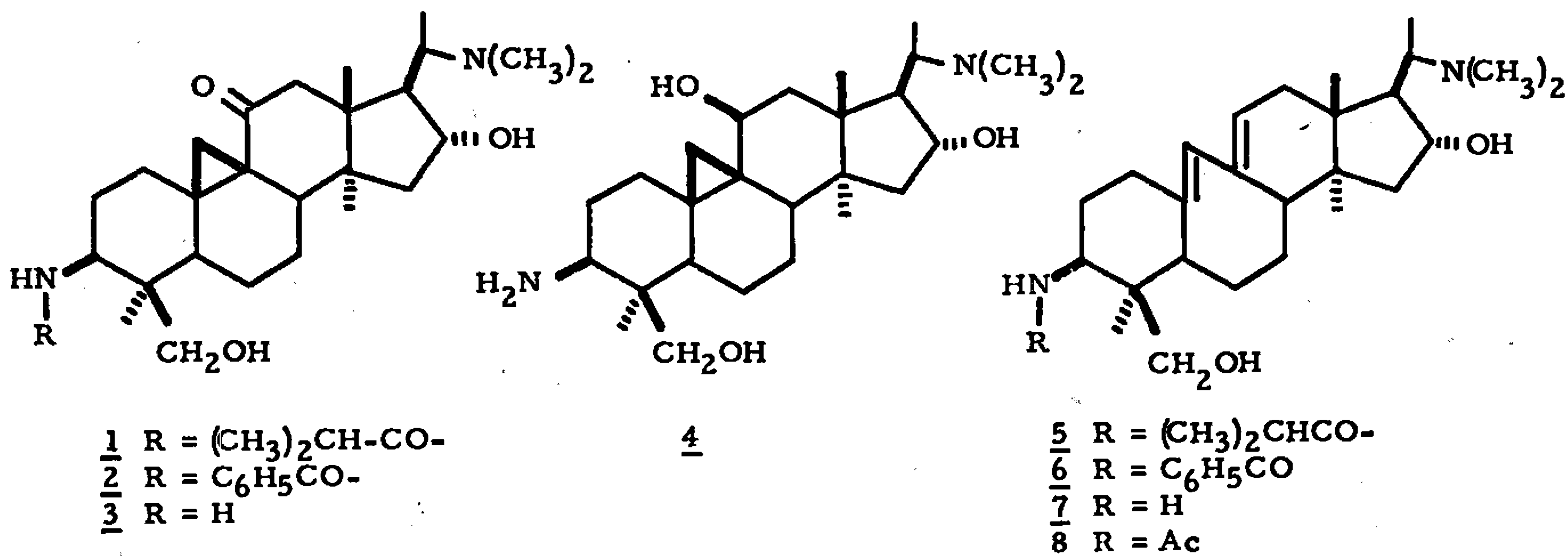
CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcaloïdes stéroïdiques* ([1]). *Famille des Buxacées* ([2]). *Corrélation entre les cycloxobuxidines et les buxidiénines.* Note (*) de
Mmes **Denyse Herlem**, **Françoise Khuong-Huu** et M. **Robert Goutarel**,
présentée par M. Henri Normant.

Une corrélation chimique a été établie entre les alcaloïdes des *Buxus* dérivés du *cyclo*-9β, 19 prégnane-5α et de l'*abeo*-9 (10 → 19) prégnane-5α. Le système conjugué *cyclo*-9β, 19 céto-11 des cycloxobuxidines est réduit par $AlLiH_4$ en l'alcool correspondant. Celui-ci, traité par l'acide sulfurique dans le dioxanne, conduit au diène conjugué caractéristique des buxidiénines.

La présence d'un système conjugué *cyclo*-9β, 19 céto-11 dans les cycloxobuxines et les cycloxobuxidines [([2]), ([3]), ([4])] permet de penser que ces alcaloïdes, retirés des feuilles du *Buxus balearica* Willd. sont des intermédiaires dans la biosynthèse d'un autre type d'alcaloïdes dérivés de l'*abeo*-9 (10 → 19) prégnane-5α et comportant un diène conjugué 10 (19), 9 (11), les buxénines ([5]) et les buxidiénines [([2]), ([4])].

La N-3-isobutyryl-cycloxobuxidine-F, 1 et la N-3-benzoyl-cycloxobuxidine-F, 2, conduisent par hydrolyse acide à la cycloxobuxidine-F, 3.

La réduction de la cycloxobuxidine-F, 3, par $AlLiH_4$, dans le dioxanne, à la température ambiante, conduit à l'alcool 4, $C_{26}H_{46}O_3N_2$, F 244° (acétate d'éthyle), $[\alpha]_D + 21°$ ([6]); ultraviolet transparent de 200 à 300 mμ; spectre de R.M.N. : partie A du système AB du méthylène cyclopropanique à τ 9,55 (J = 5 c/s); trois singulets de méthyles tertiaires à τ 8,96, 9,04 et 9,04; doublet de méthyle secondaire (J = 6 c/s) à τ 9,14; singulet de $N(CH_3)_2$ à τ 7,74; système AB du méthylène de la fonction alcool primaire (J = 10 c/s) à τ 6,27 et 6,52; multiplet correspondant aux deux protons en α des deux fonctions alcool secondaires centré sur τ 6,0. La stéréochimie en 11 n'est pas précisée, bien que le déplacement des signaux du méthylène cyclopropanique suggère un alcool 11β.



L'alcool 4, traité, à la température ambiante, dans une solution aqueuse d'acide sulfurique à 30 % (4 parties) et de dioxanne (10 parties), pendant 2 h ([7]), conduit à un mélange dont on peut isoler, par chromatographie

sur alumine (activité V, 12 % d'eau) et cristallisation dans l'acétate d'éthyle des fractions d'élution par du chlorure de méthylène, un produit identique à la buxidiénine-F, 7, $C_{26}H_{44}O_2N_2$, F 237°, $[\alpha]_D + 8°$; ultraviolet (éthanol) : λ_{max} 238 mμ (log ε 4,12), 248 mμ (log ε 4,34), 256 mμ (log ε 4,32); infrarouge (nujol) : OH, NH à 3 460, 3 280 et 3 150 cm^{-1}, NH à 1590 cm^{-1}, C=C à 890 cm^{-1}; spectre de R.M.N. : disparition des signaux du cyclopropane; singulets de trois méthyles tertiaires à τ 9,02, 9,22 et 9,25; doublet (J = 6 c/s) de méthyle secondaire à τ 9,12; singulet de $N(CH_3)_2$ à τ 7,74; système AB (J = 10 c/s) du méthylène de l'alcool primaire à τ 6,24 et 6,47; multiplet du proton en α de l'alcool secondaire en 16α centré sur τ 5,90; multiplet d'un proton éthylénique centré sur τ 4,49 et signal d'un autre proton oléfinique sous forme d'un singulet élargi à τ 4,0; spectre de masse identique à celui de la buxidiénine-F.

L'identification est complétée par la préparation du dérivé N-acétylé 8 (anhydride acétique/méthanol), $C_{28}H_{46}O_3N_2$, F 263°, $[\alpha]_D$-73° ultraviolet (éthanol) : λ_{max} 238 mμ (log ε 4,20), 248 mμ (log ε 4,38), 256 mμ (log ε 4,37); infrarouge (nujol) : AcNH- : 3340, 1650 et 1530 cm^{-1}; C=C : 890 cm^{-1}; spectre de R.M.N. : singulets de trois méthyles tertiaires à τ 9,09, 9,25 et 9,49; doublet de méthyle secondaire (J = 6 c/s) à τ 9,12; singulet de $COCH_3$ à τ 7,95; singulet de $N(CH_3)_2$ à τ 7,75; système AB du méthylène de la fonction alcool primaire (J = 12 c/s) à τ 6,60 et 6,95; multiplet du proton en α de la fonction alcool secondaire centré sur τ 5,90; proton amidique NH, doublet large (J = 10 c/s) à τ 4,34; un proton éthylénique, singulet large à τ 4,0 et un autre sous forme de multiplet centré sur τ 4,49.

Le traitement de la buxidiénine-F par le chlorure de l'acide isobutyrique donne la N-3-isobutyryl-buxidiénine-F, identique au produit naturel, F 253°, $[\alpha]_D$-67° et par le chlorure de l'acide benzoïque la N-3-benzoyl-buxidiénine-F, 6, F 291°, $[\alpha]_D$-29°.

(*) Séance du 13 février 1967.

(1) Alcaloïdes stéroïdiques LIX : M. LEBŒUF, A. CAVÉ et R. GOUTAREL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967 (sous presse).

(2) Famille des Buxacées (8e Communication), D. HERLEM-GAULIER, F. KHUONG-HUU-LAINE et R. GOUTAREL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3478.

(3) D. HERLEM-GAULIER, F. KHUONG-HUU-LAINE, E. STANILAS et R. GOUTAREL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 657.

(4) F. KHUONG-HUU, D. HERLEM-GAULIER, Q. KHUONG-HUU, E. STANISLAS et R. GOUTAREL, *Tetrahedron*, 22, 1966, p. 3321.

(5) R. T. PUCKETT, G. A. SIM, E. ABUSHANAB et S. M. KUPCHAN, *Tetrahedron Letters*, n° 32, 1966, p. 3815.

(6) Les produits décrits donnent des analyses satisfaisantes. Les points de fusion (capillaire) sont corrigés; les pouvoirs rotatoires sont mesurés dans le chloroforme (*c* = 1); les spectres de R. M. N. ont été réalisés dans le deutériochloroforme; les déplacements chimiques étant exprimés en τ (τ 10, tétraméthylsilane).

(7) H. CARPIO, A. CRUZ BAZAN, M. G. TERAN MEDINA et J. A. EDWARDS, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 4154.

(*Institut de Chimie des Substances naturelles*
Groupe des Laboratoires du C. N. R. S.,
Gif-sur-Yvette, Essonne.)

ERRATUMS

—

(*Comptes rendus* du 4 janvier 1967.)

Note présentée le 19 décembre 1966, de M. *Olivier Riobé*, Préparation de nitriles et d'acides δ-éthyléniques :

Page 109, 6e ligne, *au lieu de* le phényl-6 pentène-5 al-1, *lire* le phényl-6 hexène-5 al-1.



ERRATUMS.

—

(*Comptes rendus* du 23 janvier 1967.)

Note présentée le 16 janvier 1967, de MM. *Marcel de Botton* et *Henri Normant*, Condensation de $C_2H_5OCH_2MgCl$ sur les cétones α-éthyléniques; cas de l'oxyde de mésityle et de la méthyl-vinyl cétone :

Page 400, 2e ligne, *au lieu de* sa proportion, *lire* la proportion.
» » 11e ligne, *au lieu de* $\delta_{s.CH_3}$, *lire* $\delta_{as.CH_3}$.
» 401, 8e ligne, *au lieu de* cétone au départ, *lire* cétone initiale.
» 403, 8e ligne en remontant, *au lieu de* bande $\nu_{C\text{-}H\ \text{non aldéhydique}}$, *lire* bande $\nu_{C\text{-}H\ \text{aldéhydique}}$.
Page 403, 6e ligne en remontant, *au lieu de* 1682-1885 cm^{-1}, *lire* 1682-1685 cm^{-1}.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

PUBLIÉS

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS

AVEC LE CONCOURS
DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

TOME DEUX CENT SOIXANTE-QUATRIÈME

SÉRIE C : SCIENCES CHIMIQUES

DEUXIÈME PARTIE : MARS-AVRIL 1967

PARIS
GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR
1967

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Utilisation du carbone comme électrode indicatrice dans les chlorures fondus. Action du carbone avec les métaux alcalins.* Note (*) de M. **Jean-Claude Fondanaiche**, présentée par M. Francis Perrin.

Afin de déterminer les conditions d'utilisation du carbone dans l'électrochimie des sels fondus, nous avons enregistré des courbes de polarisation cathodique dans les chlorures de lithium, de sodium et de potassium purs fondus. Nous avons pu apprécier la réactivité de chaque variété de carbone avec les métaux alcalins (formation de carbures ou de composés lamellaires) en comparant leurs comportements électrochimiques avec celui d'un métal tel que le tungstène.

Les métaux comme le tungstène ou le platine sont corrodés par certains sels fondus; nous avons déjà montré l'intérêt du carbone pour l'étude voltammétrique des solutions de chlorure d'uranyle dans l'eutectique LiCl-KCl [1]. Les électrodes indicatrices de carbone permettent, en outre, d'atteindre le potentiel de décharge des ions Cl^-. Par contre, l'utilisation du carbone impose, lors de l'enregistrement d'une courbe intensité-potentiel, un certain nombre de restrictions [1]. En particulier, lorsque le solvant est un chlorure ou un mélange de chlorures alcalins fondus, le domaine de potentiel qu'il est possible d'étudier est généralement limité du côté des potentiels négatifs par suite de l'apparition d'une dépolarisation au cours de la réduction des cations du solvant. Il est même indispensable d'éviter la décharge de ces cations car celle-ci altère l'électrode et la hauteur du palier de diffusion ou du maximum ne sont plus reproductibles sur les courbes de polarisation.

Dans le but de délimiter le domaine de potentiel utilisable avec diverses variétés de carbone, nous avons enregistré des courbes de polarisation cathodique dans les chlorures de lithium, de sodium et de potassium purs à des températures voisines de leurs points de fusion (à cause de leurs tensions de vapeur élevées). Par ailleurs, nous avons pu apprécier la réactivité de chaque variété de carbone avec les métaux alcalins en comparant leurs comportements électrochimiques avec celui d'un métal tel que le tungstène.

Par suite de l'altération des électrodes de carbone avec le métal alcalin électrolysé, les courbes intensité-potentiel ont été enregistrées avec une variation continue du potentiel de consigne avec allers et retours (les courbes retour ne sont pas indiquées sur les figures 1 à 3). Cette méthode ne nous permet pas d'étudier le mécanisme des réactions électrochimiques comme Suski a pu le faire dans le chlorure de sodium [2]. Les courbes de polarisation relatives à chacun des chlorures ne peuvent être comparées

entre elles qu'en tenant compte des tensions de décomposition des chlorures : LiCl = 3,53 V à 650°C, NaCl = 3,19 V à 860°C, KCl = 3,4 V à 830°C [3]. Les potentiels ont été ramenés au potentiel normal du couple Cl^-/Cl_2 déterminé pour chaque chlorure [4].

1° *Comportement des électrodes de tungstène.* — Avec les chlorures de sodium et de potassium, les courbes (I, E) ne sont pas linéaires et nous notons l'existence d'une dépolarisation; les courbes aller et retour se superposent et il n'y a pas de métal déposé sur l'électrode. Par contre, dans le cas du chlorure de lithium, nous retrouvons, à densité de courant nulle, sa tension de décomposition et nous observons sur la courbe retour la dissolution électrochimique du lithium déposé.

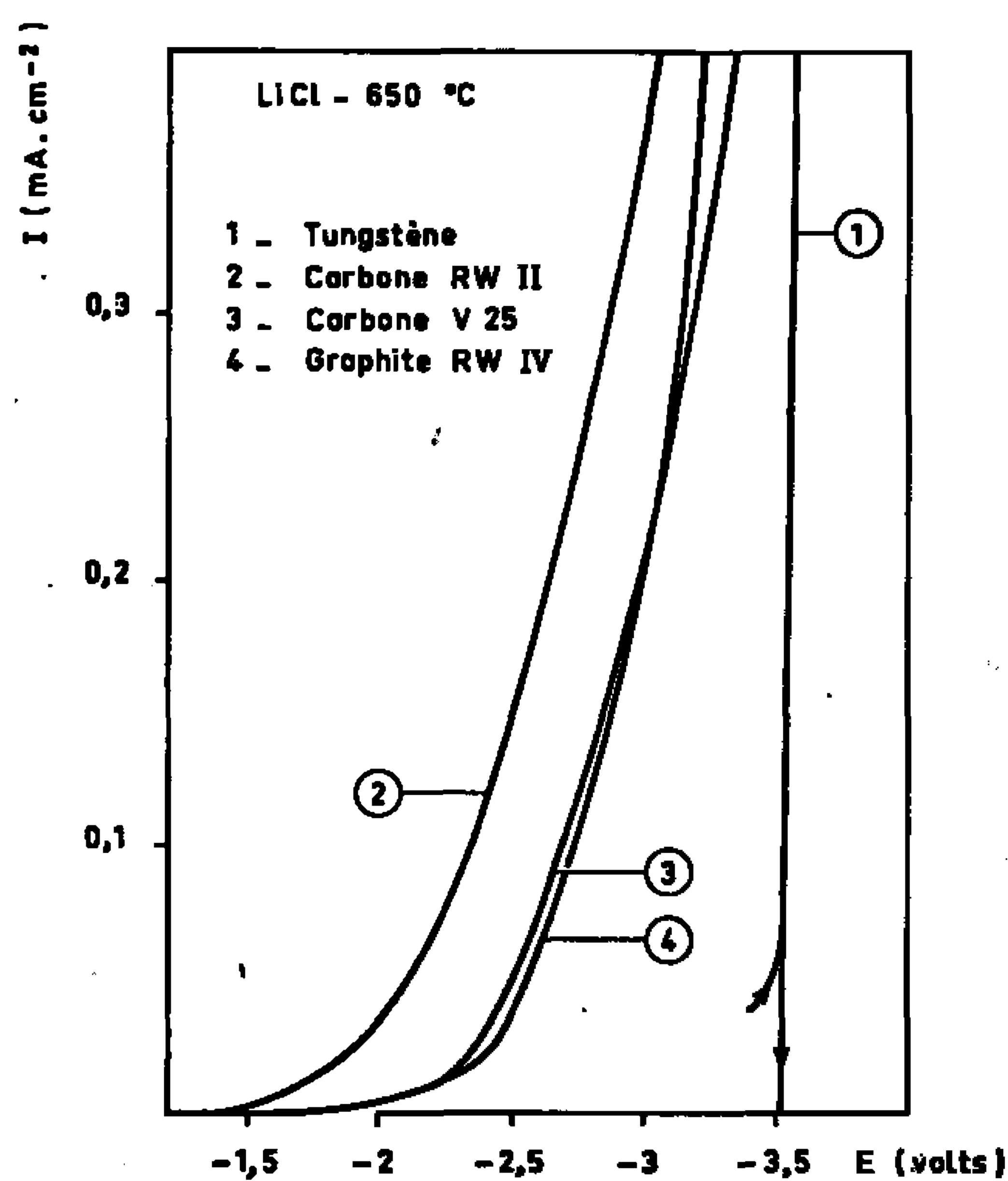


Fig. 1.

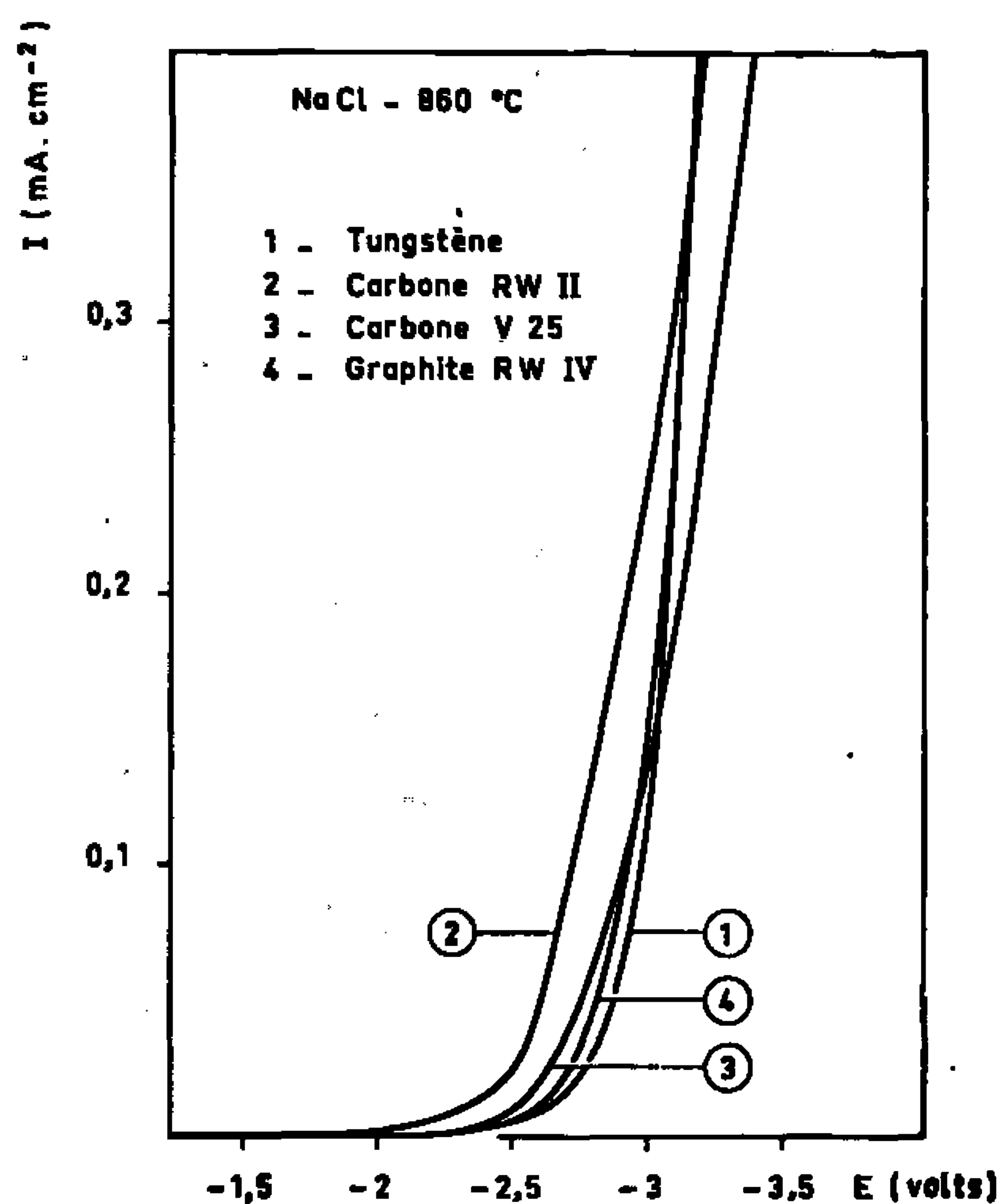


Fig. 2.

Fig. 1. — Courbe de polarisation cathodique dans le chlorure de lithium à 650°C.

Fig. 2. — Courbe de polarisation cathodique dans le chlorure de sodium à 860°C.

Ces résultats s'expliquent par la solubilité des métaux alcalins dans leurs chlorures fondus et le dépôt du lithium est en accord avec sa solubilité plus faible que celle des autres métaux alcalins [5].

2° *Comportement des électrodes de carbone non graphitable* (Baguettes de carbone spectroscopique Ringsdorff qualité R. W. II et de carbone vitreux Le Carbone Lorraine qualité V 25). — Ces deux variétés de carbone ont des comportements analogues, le carbone V 25 étant moins réactif que le carbone R. W. II. Par ailleurs, compte tenu des tensions de décomposition des différents chlorures fondus, nous remarquons que la réactivité du lithium est plus grande que celle des autres métaux. Sur les courbes retour (I, E), nous observons des courants d'oxydation traduisant la disso-

lution électrochimique des carbures formés pendant la courbe aller et qui sont beaucoup plus importants avec le lithium qu'avec le potassium, plus importants avec le carbone R. W. II qu'avec le carbone V 25. Guntz (6) avait déjà vérifié que la formation du carbure de lithium à partir de ses éléments est notablement plus facile que celle des carbures de sodium et de potassium. La synthèse directe du carbure de sodium n'a pu être effectuée qu'avec un rendement très faible (7).

3° *Comportement des électrodes de graphite* (Baguettes de carbone spectroscopique Ringsdorff qualité R. W. IV). — Nous observons, avec le chlorure de potassium, un gonflement important du graphite et la courbe de polarisation subit, par rapport à celle qui a été relevée sur le tungstène, un déplacement de 100 à 120 mV. Pour des densités de courant supérieures à 0,2 $A.cm^{-2}$, les courbes enregistrées dans le chlorure de sodium sur le tungstène et sur le graphite sont identiques. Enfin, dans le chlorure de lithium, le graphite subit une légère altération et il existe une analogie entre les courbes relatives au graphite et au carbone non graphitable.

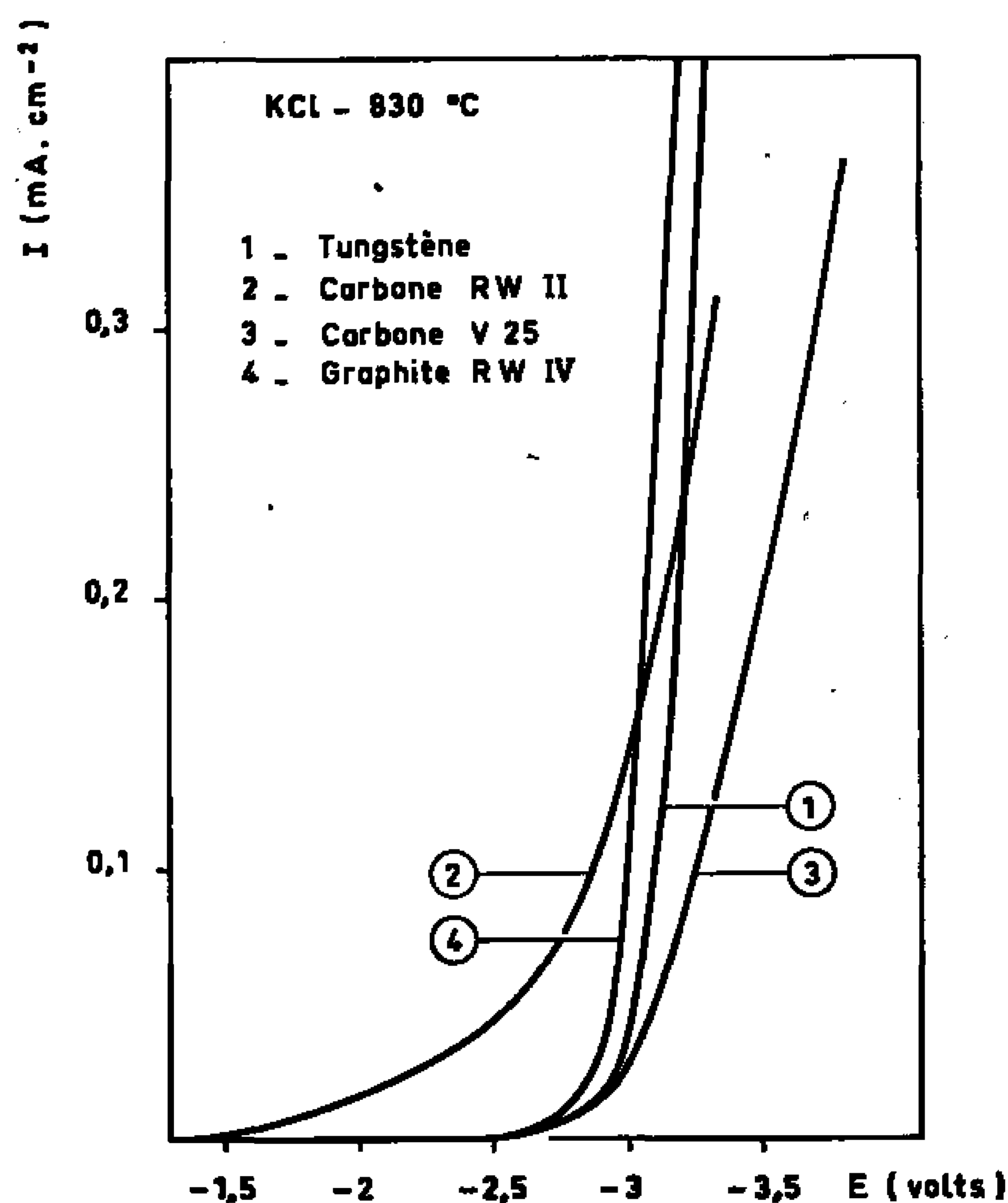


Fig. 3. — Courbe de polarisation cathodique
dans le chlorure de potassium à 860°C.

Le comportement du potassium provient de la formation de composés lamellaires (8); une partie du potassium peut se dissoudre dans l'électrolyte, mais l'autre partie s'insère dans le graphite et nous observons, sur la courbe retour (I, E), sa dissolution électrochimique. Le composé lamellaire NaC_{64} a été signalé par plusieurs auteurs (8); l'insertion du lithium, étudiée récemment, est toujours accompagnée de la formation d'une certaine quantité de carbure [(9), (10)]. [Remarquons que suivant certains auteurs, l'insertion du lithium et du sodium n'est possible qu'en présence d'impuretés (11)

et que des composés plus riches en sodium et exempts de carbure ont été obtenus à température ambiante au sein d'une phase organique ([12]).] L'action du sodium sur le graphite est trop faible pour qu'elle soit mise en évidence ici. De même, avec le lithium, nous ne pouvons observer que la formation de carbure et nous retrouvons le sens de la réactivité des métaux alcalins vérifié avec les variétés de carbone examinées précédemment quant à la formation des carbures.

En conclusion, nous pouvons noter l'intérêt d'une méthode électrochimique pour l'étude de la solubilité des métaux dans leurs chlorures fondus (en utilisant une électrode indicatrice métallique) et pour celle de la réaction des différentes variétés de carbone avec les métaux alcalins. Il convient de remarquer qu'étant donné le mode d'enregistrement des courbes de polarisation, le temps de contact du carbone avec le métal alcalin est très court. Une étude plus complète devrait être associée à un examen radiocristallographique des électrodes, mais il faut noter que les carbures formés sont difficiles à récupérer parce qu'ils sont noyés dans la masse de carbone qui n'a pas réagi [l'altération de l'électrode doit être faible pour que la courbe de polarisation ait un sens et comme l'a déjà observé Herold avec le graphite ([13]), l'électrode se désagrège lorsqu'on veut y fixer beaucoup de métal]. Par ailleurs, d'après Guntz ([14]), le carbure de lithium n'est pas stable en présence du chlorure fondu. En fait, nous recherchions principalement les conditions d'utilisation des différentes variétés de carbone pour l'électrochimie des chlorures fondus et cette étude a mis en évidence l'intérêt du carbone vitreux pour la réalisation des électrodes indicatrices.

(*) Séance du 13 février 1967.

([1]) J.-C FONDANAICHE et T. KIKINDAI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 3, 1966, p. 875-882.
([2]) L. SUSKI, *Bull. Acad. Polon. Sc.*, 14, n° 4, 1966, p. 223-242.
([3]) W. J. HAMER, M. S. MALMBER et B. RUBIN, *J. Electrochem. Soc.*, 106, 1956, p. 8-16.
([4]) J.-C. FONDANAICHE, Étude à paraître.
([5]) M. A. BREDIG, *Molten Sait Chemistry*, ed. par M. BLANDER, Interscience Publishers, 1964, p. 367-425.
([6]) A. GUNTZ, *Comptes rendus*, 126, 1896, p. 1866.
([7]) L. HACKSPILL et E. SCHWARZ, *Ann. Chim.*, 13, 1930, p. 5-39.
([8]) On trouvera une mise au point bibliographique sur ce sujet dans : R. SETTON, *les Carbones*, ed. par le Groupe Français d'Étude des Carbones, Masson et Cie, Paris, 1965, p. 499-512.
([9]) R. JUZA et V. WHELE, *Naturw.*, 52, n° 20, 1965, p. 560.
([10]) M. M. BAGOUIN, D. GUÉRARD, et A. HÉROLD, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 557.
([11]) M. L. DZURUS, G. R. HENNIG et G. L. MONTET, *Proceedings of the 4th Conference on Carbon*, Buffalo, 1959.
([12]) C. STEIN, L. BONNETAIN et J. GOLF, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 10, 1966, p. 3166-3174.
([13]) A. HÉROLD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 999-1012.
([14]) A. GUNTZ, *Comptes rendus*, 123, 1896, p. 1273 et A. GUNTZ et BENOIT, *Comptes rendus*, 176, 1923, p. 970.

(Département de Chimie, Commissariat à l'Énergie atomique,
B. P. n° 6, *Fontenay-aux-Roses, Hauts-de-Seine.)*

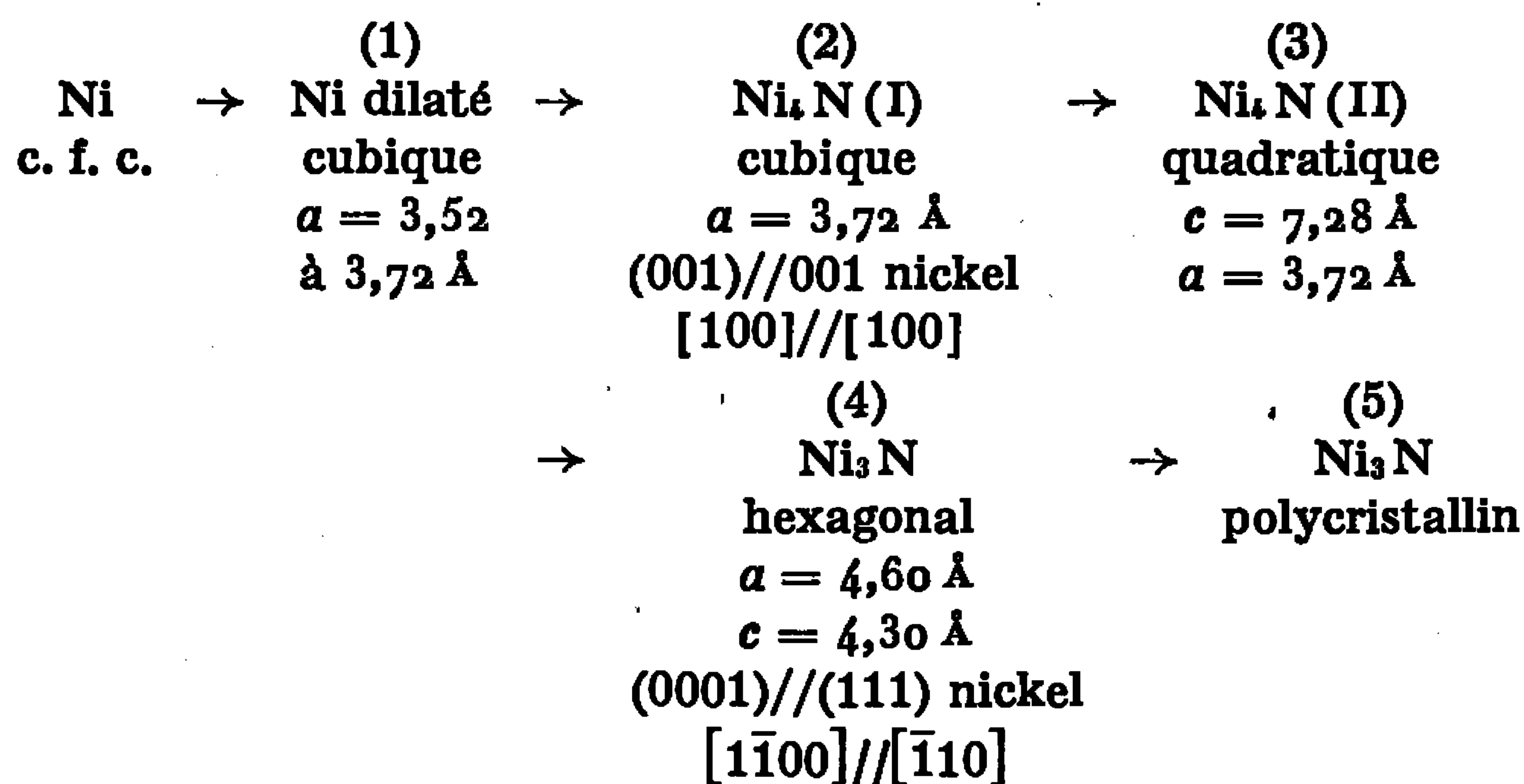
CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par diffraction électronique de la nitruration de monocristaux de nickel massif.* Note (*) de MM. **Bernard Auguin**, **Daniel Vigner** et **Richard Riwan**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Lors de la nitruration d'une face (111) d'un cristal de nickel par voie gazeuse ou par bombardement ionique, le nitrure de nickel Ni_3N, s'oriente successivement de deux manières. Après l'orientation initiale où le plan (0001) du Ni_3N est parallèle au plan (111) du nickel, on observe un basculement du plan (0001) du Ni_3N autour d'une des rangées [110] du nickel de manière à devenir parallèle à l'une des autres faces de l'octaèdre, avec juxtaposition de domaines correspondants aux trois orientations.

Ce nitrure d'orientation inclinée est particulièrement stable lorsqu'il est obtenu par bombardement ionique.

La nitruration du nickel par l'ammoniac gazeux a été étudiée par de nombreux auteurs [1] sur des films évaporés, polycristallins ou monocristallins d'orientation (100). J. J. Trillat et coll. [2] ont également suivi la transformation en nitrure d'un film de nickel soumis à un bombardement ionique.

Les différentes phases de la réaction de nitruration par voie gazeuse sur un film monocristallin sont les suivantes :



Nous avons comparé sur des monocristaux les deux modes de nitruration par voie gazeuse et par bombardement ionique. Cette comparaison est intéressante : en effet, les procédés industriels [3] de nitruration de l'acier par une décharge luminescente ont montré des caractéristiques meilleures que les procédés plus classiques de nitruration par l'ammoniac.

Nous avons retrouvé les différentes phases décrites, soit isolées, ou présentes simultanément. Cependant entre les stades (4) et (5), il se produit une nouvelle orientation du Ni_3N.

1° *Par voie gazeuse :* 250°, sous 760 mm de mercure d'ammoniac en statique pendant des durées croissantes de 5 en 5 mn.

Après le stade (4), c'est-à-dire l'épitaxie normale de Ni_3N illustrée par les figures 1 et 2, nous avons observé trois orientations équivalentes simultanées de Ni_3N dont les relations d'orientation sont les suivantes :

$$(0001)\ Ni_3N\ //\ \text{à}\ \begin{matrix}(1\bar{1}1)_{Ni}\\ (\bar{1}11)_{Ni}\\ (11\bar{1})_{Ni}\end{matrix}\ \text{avec respect.}\ [1\bar{1}00]\ Ni_3N\ //\ \text{à}\ \begin{matrix}[10\bar{1}]_{Ni}\\ [0\bar{1}1]_{Ni}\\ [1\bar{1}0]_{Ni}\end{matrix}$$

que nous désignerons par « orientation inclinée ».

Il est évident que cet aspect ne peut être décelé sur un film mince ou une face d'orientation (100) pour lesquels les axes ternaires ne jouent aucun rôle particulier.

Les passages des différentes étapes sont relativement rapides dans nos conditions d'expérience. Cependant il est possible de ralentir cette évolution en opérant à pression réduite, ou plus aisément en procédant à un bombardement ionique préalable avec des ions argon. Dans ces conditions on ralentit considérablement la réaction et il est aisé par exemple d'observer le Ni_4N (1) seul.

2° *Par bombardement ionique* (avec des ions azote de 10 keV). On obtient directement l'orientation inclinée sans passer par les stades intermédiaires (*fig.* 3 et 4). Des domaines relativement important ne présentant qu'une des orientations décrites ci-dessus sont observés.

Cette structure ainsi obtenue est particulièrement stable. En effet, après de nombreux traitements ultérieurs par voie gazeuse à l'ammoniac et à des températures plus élevées (300 et 350°C pendant plusieurs heures) il ne s'est produit aucune modification dans l'aspect des diagrammes alors que les échantillons témoins dans ces conditions deviennent très rapidement (15 mn environ) polycristallins.

En bombardant avec des ions formés à partir d'NH_3, il se produit un ralentissement par rapport à l'azote. On observe dans ce cas, un mélange d'orientations normales et inclinées.

Explication de la Planche.

Fig. 1. — Face Ni (111), Ni_3N (0001)//Ni (111) orientation normale nitruration en phase gazeuse $\langle 10\bar{1}0\rangle$.

Fig. 2. — Face Ni (111), orientation normale azimut $\langle 1\bar{1}00\rangle$.

Fig. 3. — Face Ni (111) orientation inclinée, nitruration par bombardement ionique (N^+ 10 keV) (0001)//$(11\bar{1})$ Ni.

1 mn de bombardement.

Fig. 4. — Même orientation après 10 mn de bombardement.

Fig. 5. — Ni_3N orientation normale $\langle 10\bar{1}0\rangle$.

Bombardement ionique avec des traces d'azote dans l'argon. Les taches $h-k \neq 3n$ sont absentes (voir *fig.* 1).

Fig. 6. — Même structure orientation $\langle 1\bar{1}00\rangle$. Comparer avec la figure 2.

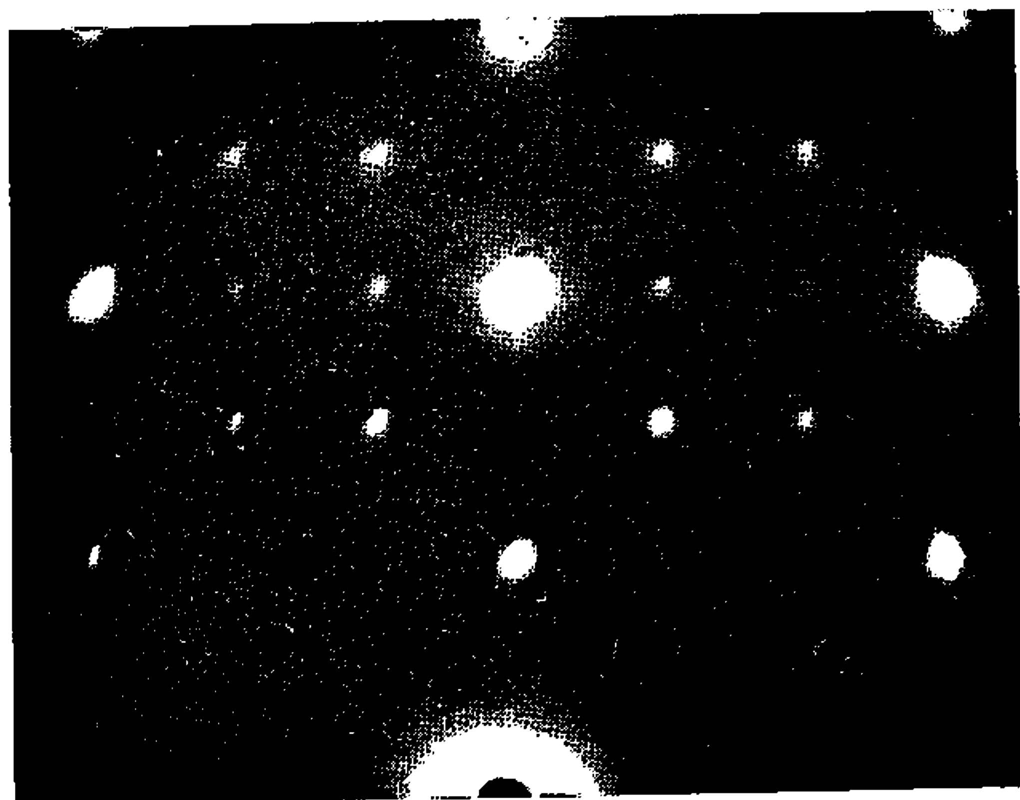


Fig. 1.



Fig. 2.



Fig. 3.



Fig. 4.

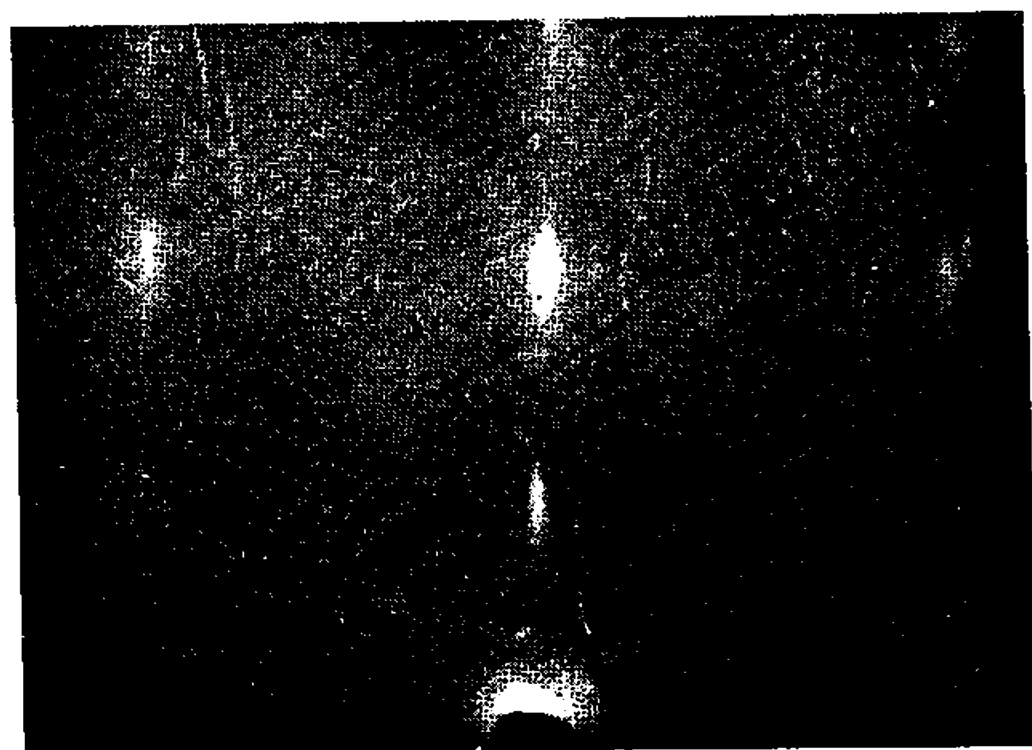


Fig. 5.



Fig. 6.

En bombardant avec de l'argon contenant des traces d'azote, on obtient du Ni_3N dans son orientation normale (*fig.* 5 et 6). On constate cependant l'absence des réflexions *hkl* pour lesquelles $h - k \neq 3n$ (*fig.* 5). Ce diagramme peut s'interpréter comme issu d'un réseau hexagonal compact $c/a = 1613$, $a = 2,66$ Å, $c = 4,30$ Å tourné de 30° par rapport au précédent. Dans le réseau ainsi obtenu les atomes d'azote sont répartis de manière statistique sur les sites permis. La mise en ordre des atomes d'azote peut s'effectuer en traitant le cristal par l'ammoniac gazeux. Le degré d'ordre s'observe facilement en suivant l'apparition et l'augmentation de l'intensité des taches d'indice $h - k \neq 3n$ qui ont été souvent décrites comme réflexions de surstructure de la maille ci-dessus.

(*) Séance du 30 janvier 1967.

([1]) J. J. Trillat, L. Tertian et N. Terac, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 596; N. Terao et A. Berghezan, *J. Phys. Soc. Japan*, 14, n° 2, 1959; N. Terao, *J. Phys. Soc. Japon*, 15, n° 2, 1960; N. Terao, *J. Phys. Soc. Japan*, 17, n° 2, 1962; N. V. Troitskaya, *Soc. Phys.-Cryst.*, 10, 4, janvier-février 1966; P. Hemenger et H. Weik, *Acta Cryst.*, 19, 1965, p. 690.

([2]) J. J. Trillat, L. Tertian et N. Terao, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 666.

([3]) *La nitruration, le frittage, le brasage par décharge luminescente* (*Bulletin d'Informations de l'O.N.E.R.A.* n° 211, p. 16); H. Hornberg, *Härterei-Techn. Mitt.*, 17, 1962, p. 82; C. K. Jones et S. W. Martin, *Métal Progress*, février 1964, p. 95; H. Knüppel, K. Brotzmann et F. Eberhard, *Sthal Eisen*, 78, 1958, p. 1871; T. M. Noren et L. Kindbom, *Stahl Eisen*, 78, 1958, p. 1881.

(*Département de Physicochimie, Centre d'Études nucléaires de Saclay, 91-Gif-sur-Yvette*, B. P. n° 2.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de la pression sur les mesures des énergies d'activation de dissociation des systèmes solides.* Note (*) de MM. **Henri Mauras** et **Serge Kaliaguine**, présentée par M. Paul Pascal.

L'analyse thermogradientimétrique ([1]) utilisée comme mesure de la température d'un échantillon soumis à la thermogravimétrie dynamique nous a permis de séparer les influences propres aux deux paramètres, pression et température, sur les vitesses de dissociation des trois hydrates du sulfate de cuivre.

La mesure des températures des surfaces extrêmes d'une couche uniforme de matière en cours de dissociation nous a conduits à la constatation suivante : pour un creuset donné, contenant une quantité donnée de

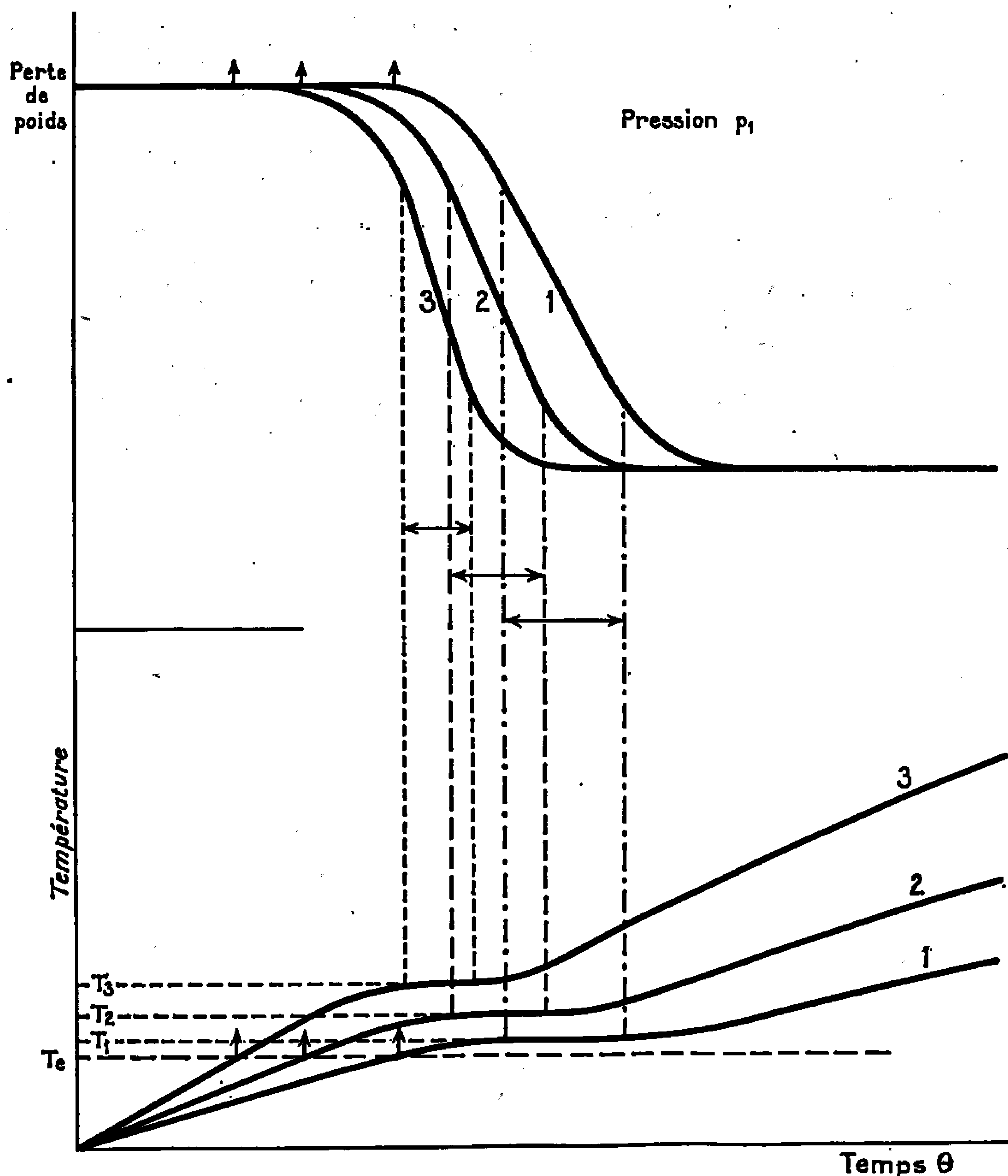
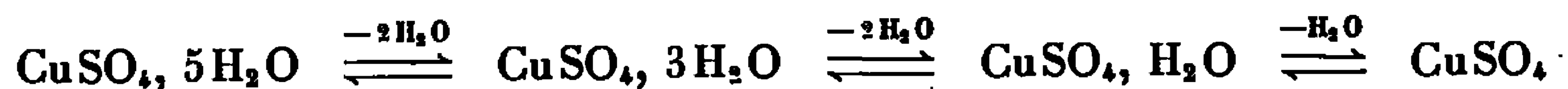


Fig. 1.

⟷ Intervalle de température et de vitesse constantes.
↑ Commencement de dissociation.

matière à transformation endothermique, il existe un domaine de vitesses de montée en température pour lequel une partie de la dissociation s'effectue à une température moyenne constante (*fig.* 1).

Cela est particulièrement le cas de la déshydratation des hydrates du sulfate de cuivre :



$$CuSO_4, 5H_2O \overset{-2H_2O}{\rightleftharpoons} CuSO_4, 3H_2O \overset{-2H_2O}{\rightleftharpoons} CuSO_4, H_2O \overset{-H_2O}{\rightleftharpoons} CuSO_4$$

dans laquelle on observe que pour chacun des trois hydrates la vitesse de perte de poids reste constante tout au long du palier de température.

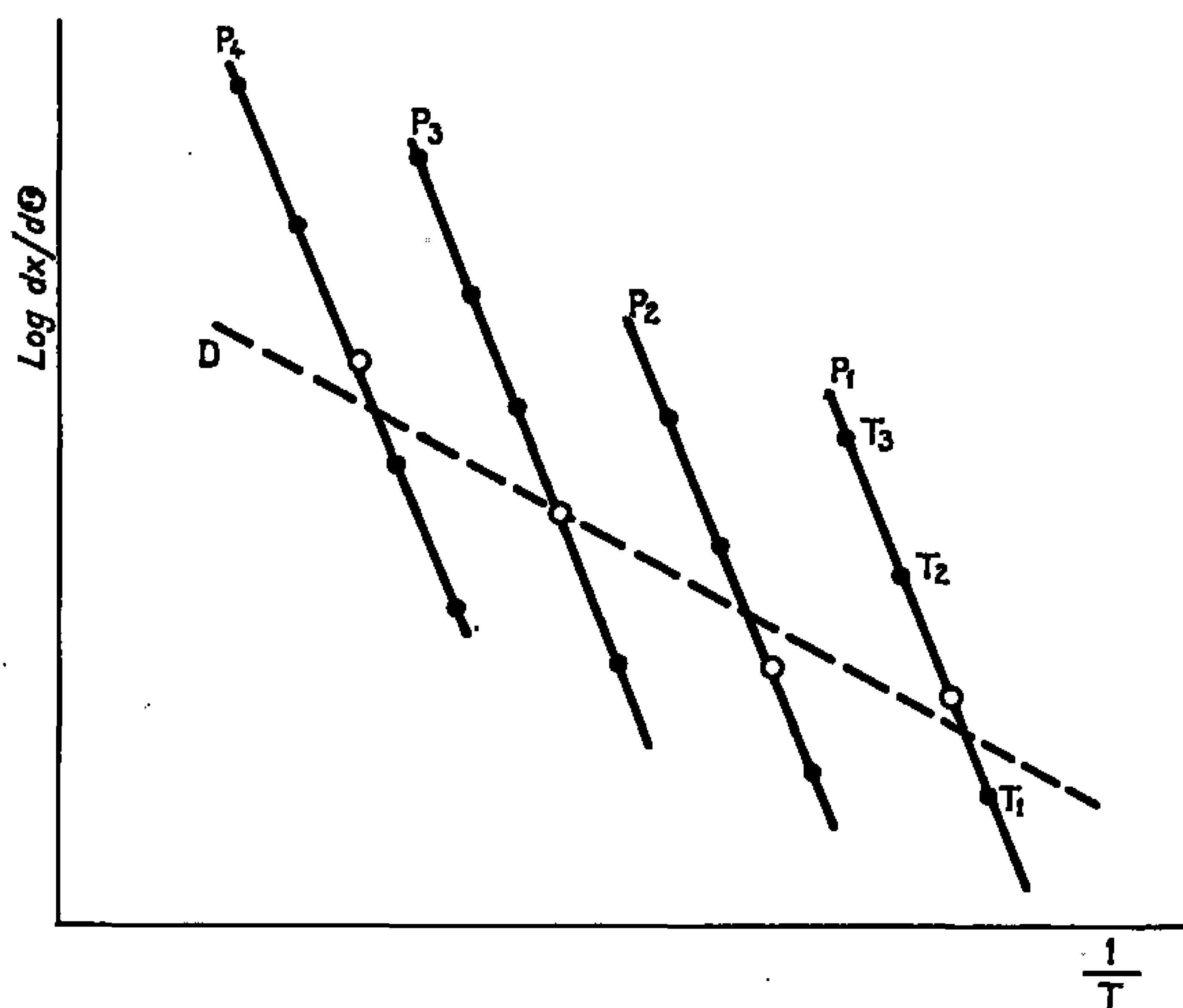


Fig. 2.

Ceci montre que ces déshydratations sont d'ordre zéro par rapport aux constituants solides.

Il s'ensuit que si l'on fixe la pression de vapeur d'eau au-dessus de l'échantillon de l'hydrate on peut en opérant à des vitesses de chauffage variant dans le domaine précité, obtenir une série de mesures de vitesses de dissociations isothermes et isobares.

En regroupant les mesures effectuées sous de mêmes pressions p_1, p_2, ..., allant de 10 à 700 mm de mercure, nous obtenons ([2]) des diagrammes dont l'allure est représentée par la figure 2.

Le fait que dans un plan log $dx/d\theta$ en fonction de $1/T$ (x étant la fraction dissociée, θ le temps et T la température Kelvin), les points correspondants à une même pression soient alignés, montre qu'il existe une énergie d'activation apparente dépendant de la pression.

Par conséquent, dans le cas général des réactions solide 1 $\rightleftharpoons$ solide 2 + gaz, l'équation d'Arrhenius ne peut être valablement utilisée que si l'on fixe la pression du gaz produit.

Dans le cas contraire on obtiendrait des points pris au hasard sur les droits p_1, p_2, ...

La droite D tracée d'après ces points aurait une pente très différente et ne mettrait pas en évidence l'influence de la pression.

(*) Séance du 6 février 1967.

(1) H. Mauras, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3101.

(2) S. Kaliaguine, *Thèse* (à paraître).

(*Laboratoire de Chimie physique et d'Électrochimie,*
Faculté des Sciences,
118, *route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la pyrolyse du carbonate de calcium en enceinte isotherme dans un courant de gaz carbonique.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Auffredic** et **Pierre Vallet**, présentée par M. Paul Pascal.

1. Mode opératoire. — Nous avons opéré comme dans les études précédentes [(1), (2)]. Nous avons réalisé simultanément deux séries d'expériences, l'une dans une thermobalance Chévenard à enregistrement graphique et l'autre dans un four indépendant. Pour obtenir la même durée totale de décomposition, nous avons dû utiliser des modes de chauffage strictement identiques.

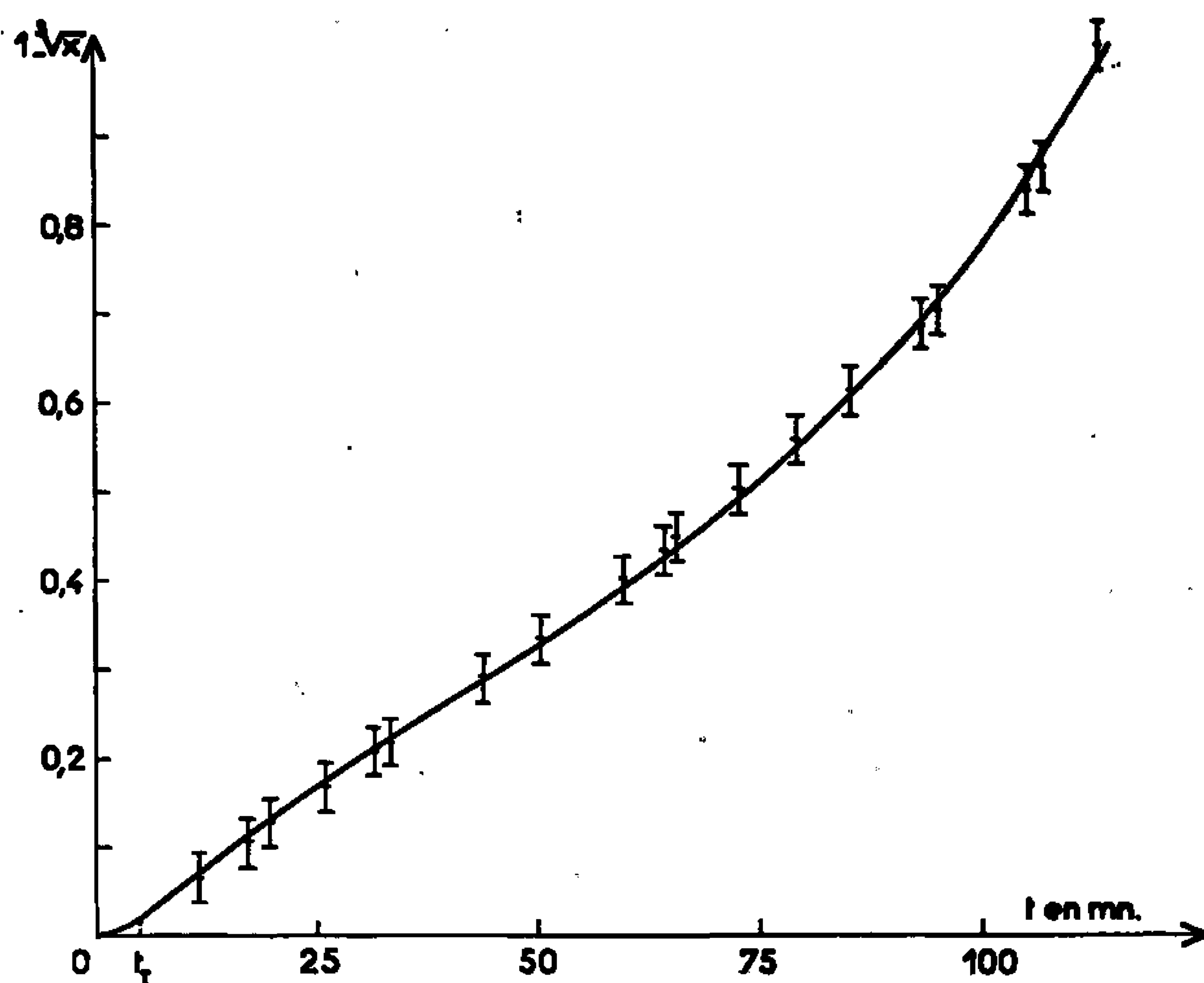


Fig. 1. — Variations de $1 - x^{1/3}$ en fonction du temps t.

Dans du marbre blanc très pur, de densité 2,666, nous avons taillé quatre cubes identiques A, B, C et D, d'arête $2a_0 = 17{,}94$ mm après polissage et de masse $m_0 = 15{,}400$ g. Chaque cube a été creusé de cinq cavités cylindriques de 0,7 mm de diamètre et de profondeur a_0, d'axe parallèle à une même arête. Ces cavités sont percées à diverses distances e_i d'une face du cube. Dans la seconde série d'essais, un thermocouple chromel-alumel gainé d'acier réfractaire a été introduit dans chacune des cavités pour mesurer les températures internes; un sixième thermocouple a été placé dans l'axe du four, tout près du cube. Pour les essais effectués en thermobalance, ces cavités ont été garnies de fils d'acier réfractaire

TABLEAU I.

	$2e_i$ (mm).	x_i.	$1-x_i^{\frac{1}{3}}$.	t_i (mn).	θ_i (°C).
Cube A.....	3,70	0,499 9	0,206 4	31,54	935,5
	5,20	0,357 9	0,290 0	43,81	934,5
	7,80	0,180 5	0,434 9	64,25	934,5
	10,00	0,086 6	0,557 5	79,36	938,2
	15,50	0,002 5	0,864 0	106,89	955,2
Cube B.....	2,20	0,675 0	0,122 8	19,75	934,7
	6,00	0,294 7	0,334 6	50,26	935,5
	9,00	0,123 7	0,501 8	72,79	939,5
	12,30	0,031 0	0,686 7	93,41	947,0
	15,00	0,004 4	0,836 2	105,41	955,7
Cube C.....	1,20	0,812 1	0,066 5	11,79	936,7
	3,00	0,577 3	0,167 3	25,98	935,5
	8,00	0,170 0	0,446 0	65,61	937,2
	11,00	0,057 9	0,613 2	85,48	944,2
	17,94	0,000 0	1,000 0	113,22	959,5
Cube D.....	1,90	0,714 3	0,106 1	17,39	938,0
	3,80	0,477 7	0,218 3	33,28	938,0
	7,20	0,214 5	0,401 4	59,70	936,5
	12,60	0,026 4	0,702 4	95,12	947,7
	17,94	0,000 0	1,000 0	113,22	961,0

de 0,5 mm de diamètre afin de reproduire la même disposition générale sans mesure de température.

Les pyrolyses ont été effectuées dans un courant de gaz carbonique, la température initiale du four étant $\theta_0 = 963$°C.

Chaque cube est préchauffé à une température légèrement inférieure au seuil de décomposition de 900°C jusqu'à ce que sa température soit uniforme. Il est alors amené brusquement dans la zone isotherme portée à θ_0. Il se décompose immédiatement, avant d'avoir atteint θ_0 : il en résulte une perturbation initiale d'autant plus brève que θ_0 est plus élevé, comme A. Richer l'a bien montré (3). Cette perturbation se manifeste toujours sur les thermogrammes par un point d'inflexion I où la vitesse de décomposition est maximale et, de façon plus irrégulière, sur les courbes de température enregistrées par un maximum déjà signalé (4) et assez peu marqué.

Après ce point d'inflexion I, les phénomènes ressemblent à ceux qu'on observe dans le vide entretenu (1) ou dans un courant d'azote (2) aussi est-il possible de les représenter par des équations de même type à partir de ce point d'inflexion. Dans tous nos essais, à l'instant initial $t = 0$ l'échantillon est porté à la température θ_0 et le point d'inflexion s'est produit à l'instant $t_I = 5$ mn.

2. PYROLYSE EFFECTUÉE EN THERMOBALANCE. — Si m désigne la masse de carbonate de calcium intact à l'instant t et $x = m/m_0$ la fraction

non décomposée à cet instant, dans tous nos essais, le point d'inflexion correspond à $x_I = 0{,}9423$ à l'instant t_I. A partir de ce point, le thermogramme satisfait à l'équation suivante :

$$1 - x^{\frac{1}{3}} - \left(1 - x_I^{\frac{1}{3}}\right) = \alpha (t - t_I) + \beta (t - t_I)^2 + \gamma (t - t_I)^3 \qquad (1)$$

dont les coefficients, déterminés par la méthode des moindres carrés, valent : $\alpha = 85{,}3810 . 10^{-4}$, $\beta = - 65{,}7370 . 10^{-6}$ et $\gamma = 63{,}6151 . 10^{-8}$. L'intervalle de confiance avec lequel $x^{1/3}$ peut être calculé au moyen de l'équation (1) vaut + 0,0272 au seuil de probabilité 0,05.

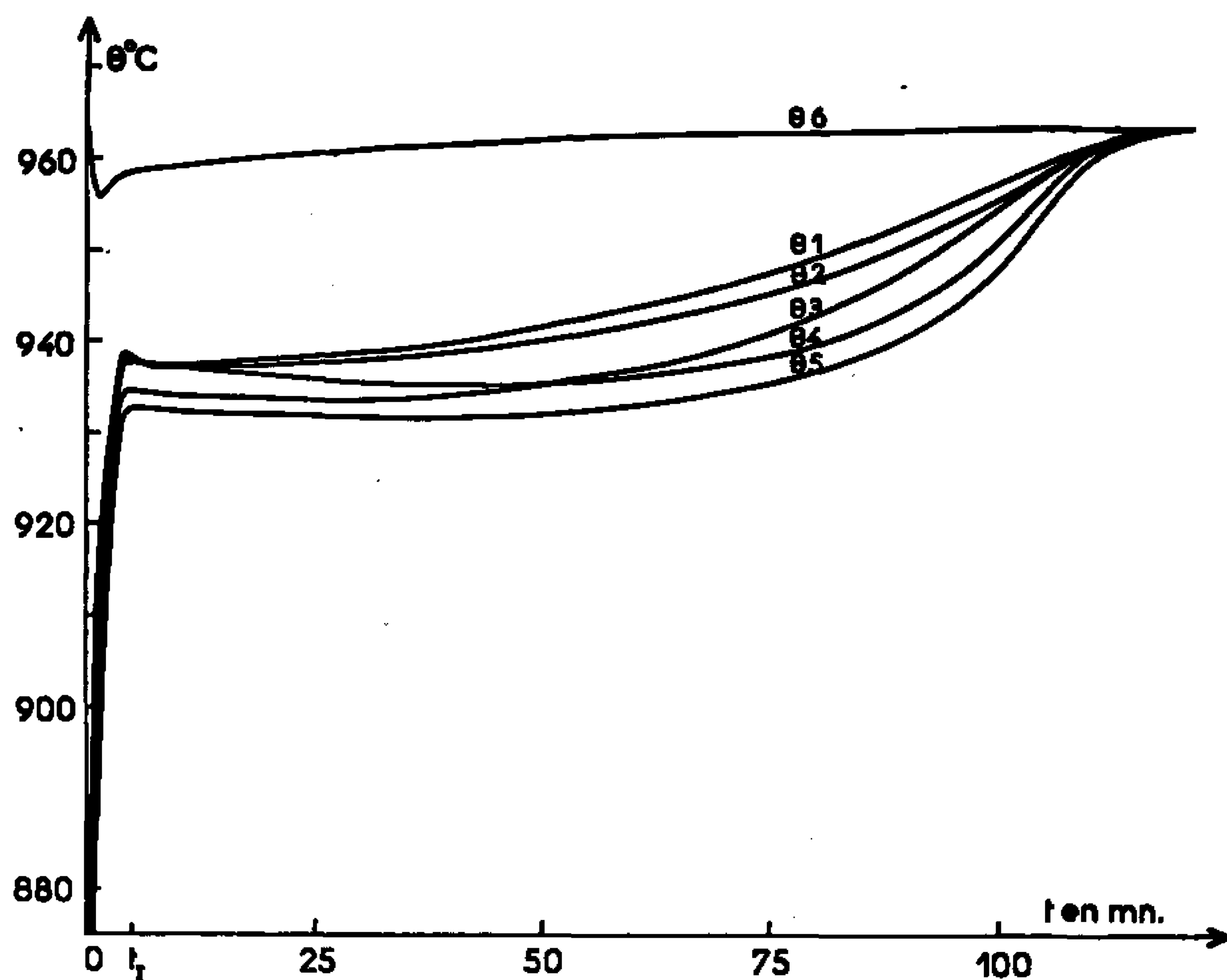


Fig. 2. — Variations de la température Celsius θ en fonction du temps *t* pour le cube D. Les températures θ_1, θ_2, θ_3, θ_4 et θ_5 correspondent respectivement aux distances $e_1 = 0{,}95$ mm, $e_2 = 1{,}90$ mm, $e_3 = 3{,}60$ mm, $e_4 = 6{,}30$ mm et $e_5 = 8{,}97$ mm. θ_6 désigne la température du four tout près du cube.

La figure 1 représente $1 - x^{1/3}$ en fonction de t. Les points figurés ont une ordonnée directement déduite du thermogramme : ce sont eux qui ont permis de calculer l'équation (1) (*cf.* Tableau I).

3. Évolution de la température en divers points d'un cube. — La figure 2 donne les variations de la température θ_i en fonction de t aux points définis par les distances e_i suivantes : $e_1 = 0{,}95$ mm, $e_2 = 1{,}90$ mm, $e_3 = 3{,}60$ mm, $e_4 = 6{,}30$ mm et $e_5 = 8{,}97$ mm (cube D)

Dès l'enfournement du cube, la température du four baisse de 7°C.

La température θ_i croît d'abord très vite et passe par un maximum vers la fin de la période initiale. Elle décroît ensuite très lentement, passe par un minimum, puis croît assez rapidement en fin de décomposition où elle rejoint la température du four.

4. TEMPÉRATURE AUX POINTS ATTEINTS PAR LA PYROLYSE. — Le tableau I donne la valeur de x_i, $1 - x_i^{1/3}$ et θ_i (l'indice i vaut 1, 2, 3, 4 ou 5) à l'instant t_i où la pyrolyse atteint le thermocouple i placé à la distance e_i d'une face du cube. Dans ce tableau I figurent les résultats obtenus avec les quatres cubes identiques. Pour chacun d'eux, $1 - x_i^{1/3}$ et θ_i sont déduits respectivement du thermogramme et des courbes analogues à celles de la figure 2 (relatives au cube D).

D'autre part, si l'on porte en ordonnée θ_i en fonction de t_i, on obtient la figure 3 où les points figuratifs se placent sur une parabole d'axe vertical

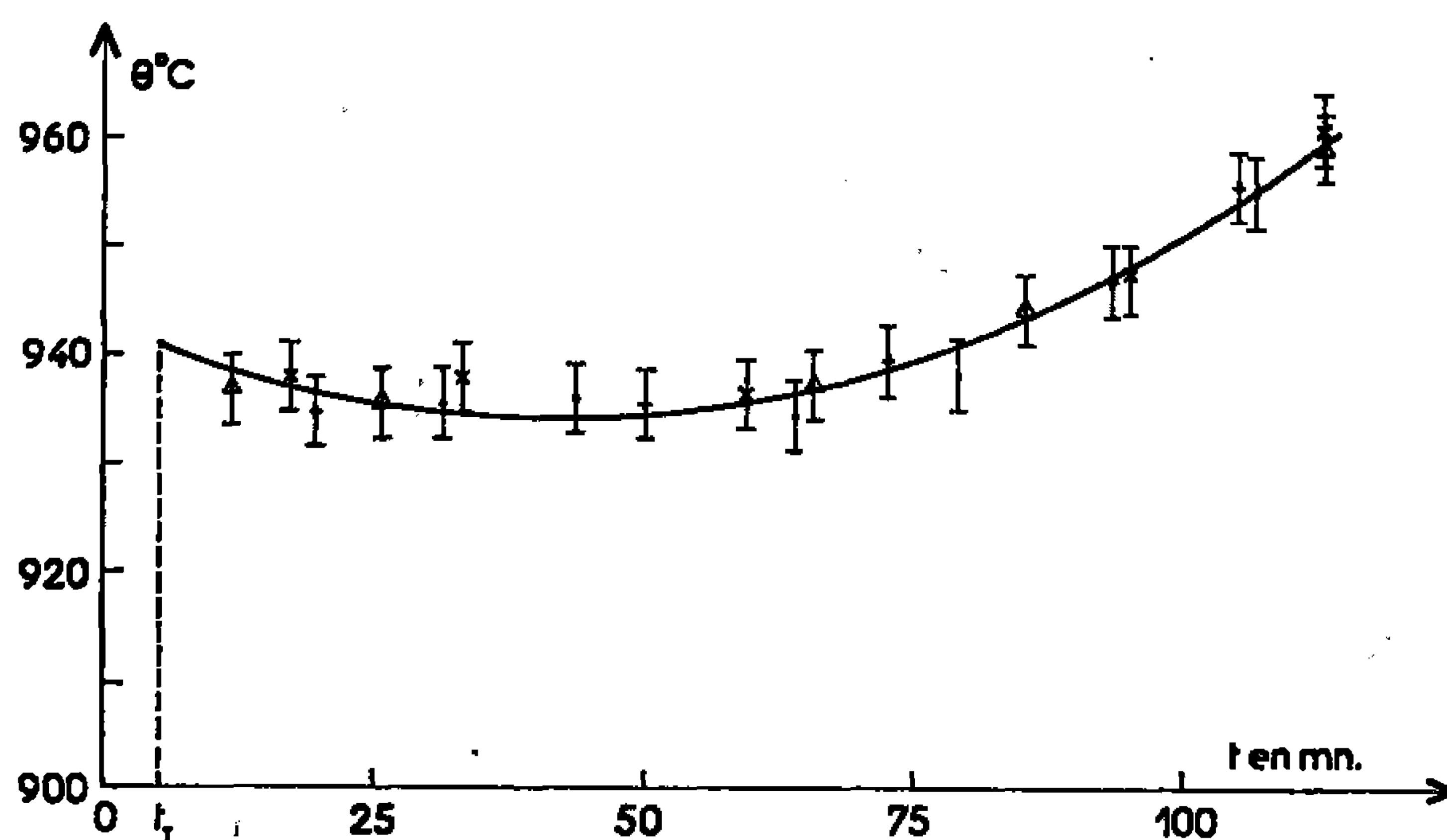


Fig. 3. — Variations de la température interne d'un cube sur la normale au centre d'une face en fonction de l'instant t où se produit la décomposition. Les points expérimentaux appartenant aux cubes A, B, C et D ont été indiqués par des signes différents.

pour les valeurs de t supérieures à $t_1 = 5$ mn et ayant pour équation :

$$\theta = A + B(t - t_1) + C(t - t_1)^2 \tag{2}$$

dont les coefficients calculés par la méthode des moindres carrés valent : A = 940,90, B = — 0,360 068 et C = 0,004 929 04. L'intervalle de confiance avec lequel θ peut être calculé au moyen de l'équation (2) vaut $\pm$ 3,30°C au seuil de probabilité 0,05.

Entre l'instant initial et l'instant t_1 où $\theta_1 = 940{,}90$°C selon l'équation (2), la température de pyrolyse croît rapidement suivant une loi que nous ne pouvons préciser.

(*) Séance du 20 février 1967.

(1) J.-P. AUFFREDIC et P. VALLET, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 457.
(2) J.-P. AUFFREDIC et P. VALLET, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 652.
(3) A. RICHER, *Publications I.R.S.I.D.*, série A, n° 187, 1960, p. 52.
(4) C. N. SATTERFIELD et F. FEAKES, *A.I.C.H.E.J.*, 5, n° 1, 1959, p. 115.

(Laboratoire de Chimie générale A, Faculté des Sciences, avenue du Général-Leclerc, Rennes-Beaulieu, Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Chaleur de transformation de l'oxyde ferrique γ en oxyde ferrique α.* Note (*) de M. **Albert Ferrier**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des oxydes ferriques synthétiques ont été étudiés au moyen de la calorimétrie de dissolution à 70°C. Il résulte de ces mesures que la transformation $\gamma\,Fe_2O_3 \rightarrow \alpha\,Fe_2O_3$ libère 3,3 kcal/mole si les deux oxydes ont une surface spécifique de 2 400 m²/mole.

On sait que l'oxyde ferrique Fe_2O_3 peut exister sous deux formes :

— l'oxyde α, rhomboédrique, stable à l'ambiante;

— l'oxyde γ, cubique, ferromagnétique, qui se transforme en oxyde α par chauffage, avec un brusque dégagement de chaleur [(1), (2)].

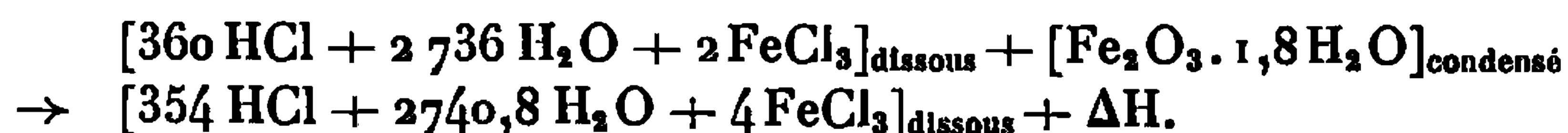
La stabilité de l'oxyde γ est fonction de la pureté du produit (3), sa transformation en oxyde α intervient entre 200 et 600°C et la mesure directe de la chaleur de la réaction ($\gamma\,Fe_2O_3 \rightarrow \alpha\,Fe_2O_3$) paraît peu réalisable.

La présente étude a été entreprise à l'instigation de M. Jacques Bénard, au moyen d'un calorimètre à dissolution dans les acides, déjà décrit (4), avec lequel nous avions mis en évidence l'influence de la surface spécifique de l'oxyde ferrique ($\alpha\,Fe_2O_3$) et de la goethite (α FeO OH) sur leurs chaleurs de réaction [(5), (6)].

Dans les mêmes conditions, nous avons dissous un produit synthétique très riche en oxyde ferrique γ (7). Cette préparation avait une teneur totale en fer de 67,5 % dont 0,02 % de fer ferreux, soit 96,5 % de Fe_2O_3. La perte de poids par calcination à 1000°C atteignant 2 %, la teneur en impuretés non volatiles était donc inférieure ou égale à 1,5 % et il a été décélé par spectrographie : Mn, Si, Mg, Al, Ca. L'examen aux rayons X par la méthode de Seeman-Bohlin révélait la présence des phases $\alpha\,Fe_2O_3$, β FeO OH, γ FeO OH, en plus de la phase principale $\gamma\,Fe_2O_3$. Les phases secondaires étaient intimement liées à l'oxyde γ et des essais d'enrichissement par voie magnétique se sont révélés inefficaces dans ce cas.

Une estimation de la teneur réelle en oxyde γ a été tentée par l'étude des propriétés magnétiques de cet échantillon (8). Dans un champ de 20 000 Oe, le moment magnétique par unité de masse était de 68 u.é.m./g à 20°C, alors que la valeur maximale connue pour l'oxyde stabilisé est de 75,5 u.é.m./g (9). Sur la base de cette dernière valeur, et en supposant l'absence d'interaction entre la phase γ et les autres phases, notre échantillon contiendrait 90 % de $\gamma\,Fe_2O_3$.

La surface spécifique de cet oxyde a été mesurée par adsorption d'argon et sa chaleur de dissolution a été mesurée à 70°C à l'aide de la réaction exothermique suivante :



$$[360\,HCl + 2\,736\,H_2O + 2\,FeCl_3]_{dissous} + [Fe_2O_3 . 1{,}8\,H_2O]_{condensé}$$
$$\rightarrow [354\,HCl + 2740{,}8\,H_2O + 4\,FeCl_3]_{dissous} + \Delta H.$$

Nous avons obtenu quatre valeurs de ΔH :

$$\left.\begin{matrix} 12{,}96 \\ 13{,}23 \\ 13{,}06 \\ 13{,}02 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} \text{Moyenne} = 13{,}07 \text{ kcal/mole} \\ \text{pour une surface de } 2\,420 \text{ m}^2\text{/mole.} \end{matrix}$$

Dans les mêmes conditions opératoires, la chaleur de dissolution de l'oxyde α Fe_2O_3 de même surface est de 10,12 kcal/mole, avec une incertitude expérimentale de $\pm 0{,}5$ kcal ([10]). L'ensemble de ces résultats signifie que la transformation 90 % γ $Fe_2O_3 \rightarrow$ 90 % α Fe_2O_3 est exothermique et libère $13{,}07 - 10{,}12 = 2{,}95$ kcal/mole. Dans un échantillon pur de même surface, la réaction libérerait donc : $2{,}95 \pm 0{,}5$ kcal/0,9 $= 3{,}3 \pm 0{,}6$ kcal par mole.

Les valeurs présentement mesurées sont sensiblement plus faibles que celles obtenues par R. Fricke et W. Zerrweck ([11]) : 6 kcal et J. M. Trautmann ([12]) : $4{,}65 \pm 2$ kcal. Les écarts observés peuvent avoir leur origine dans la méconnaissance de la pureté réelle de certains produits et dans l'effet d'enthalpie superficielle des échantillons très divisés; cet effet thermique de disparition d'une grande surface solide par dissolution est beaucoup plus important que celui mesurable par la seule immersion dans un liquide ([10]).

Les résultats communiqués dans la présente Note tiennent compte de la teneur effective en oxyde γ ferromagnétique et de la surface de réaction des produits. Ils sont valables pour des échantillons d'une surface spécifique de l'ordre de 2 420 m²/mole, ce qui serait la surface offerte par une mole d'oxyde ferrique constituée de 7.10^{16} cristallites cubiques identiques, d'une longueur d'arête de 760 Å.

(*) Séance du 27 février 1967.

(1) J. Huggett et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 186, 1928, p. 1617.
(2) A. Michel, *Thèse*, Paris, juillet 1937.
(3) J. Huggett, *Ann. Chim.*, [10], 11, 1929, p. 447.
(4) A. Ferrier, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5337.
(5) A. Ferrier, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3288.
(6) A. Ferrier, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 413.
(7) Préparé au Laboratoire de M. A. Michel (Faculté des Sciences d'Orsay).
(8) Étude faite par M. G. Villers, sous la direction de M. C. Guillaud, au Laboratoire du Magnétisme et de Physique des Solides (C. N. R. S., Bellevue).
(9) P. Weiss et R. Forrer, *Ann. Phys.*, [10], 12, 1929, p. 279.
(10) A. Ferrier, *Rev. Chim. Min.*, 3, 1966, p. 587.
(11) R. Fricke et W. Zerrweck, *Z. Elektrochemie*, 43, 1937, p. 52.
(12) J. M. Trautmann, *Bull. Soc. chim. Fr.*, [3], mars 1966, p. 992.

(Département Chimie physique,
Institut de Recherches de la Sidérurgie, I.R.S.I.D.,
Saint-Germain-en-Laye, Yvelines.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Spectre d'absorption infrarouge et structure de* HCl *cristallisé.* Note (*) de MM. **Louis-Claude Brunel** et **Maurice Peyron**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de l'absorption infrarouge à très basse température d'un monocristal de HCl, met en évidence trois fréquences fondamentales de vibration moléculaire. Cette nouvelle observation confirme la structure en chaîne déjà admise et montre définitivement que les chaînes ne sont pas planes. L'examen en lumière polarisée confirme cette conclusion.

La maille cristalline de HCl est connue depuis l'étude par diffraction X de Natta ([1]) qui a mis en évidence une phase cubique (haute température) et une phase orthorhombique face centrée (basse température), le point de transition se trouvant à 98,8°K. Ces résultats ne concernent évidemment que la position des atomes de chlore. Le spectre d'absorption infrarouge de la phase cubique haute température, analogue à celui du liquide, est composé d'une seule fréquence très large dans la région de la vibration fondamentale de HCl, résultant d'une orientation désordonnée des molécules dans le réseau. Le spectre infrarouge de la phase orthorhombique présente une structure due aux interactions moléculaires au sein du cristal qui apparaissent lorsque l'orientation des molécules est ordonnée. Il est, en principe, possible de relier le spectrè infrarouge et la disposition des molécules dans le réseau au moyen de la théorie générale des vibrations dans les cristaux. Le spectre Raman apporte évidemment des informations complémentaires indispensables. Il a été obtenu récemment avec une bonne résolution par Savoie et Anderson ([2]).

Toutes les études antérieures du spectre infrarouge de HCl cristallisé [([2]) à ([6])] portaient sur des échantillons préparés par condensation plus ou moins rapide du gaz sur une surface froide. Dans ces conditions, le matériau est polycristallin, avec une concentration de défauts relativement grande; les raies d'absorption sont alors larges et leur dénombrement incertain. De plus, la formation de phases métastables à certaines températures [([2]), ([6])] vient compliquer l'observation. Il était souhaitable qu'une étude soit entreprise à température très basse sur des échantillons préparés à partir de la phase liquide afin d'être placé dans les meilleures conditions possibles pour l'observation de la structure fine du spectre. L'emploi de la lumière polarisée pouvait, dans ces conditions, apporter des informations précieuses sur la symétrie des vibrations. Nous avons réalisé l'appareillage nécessaire et présentons ici les résultats relatifs à HCl.

Le cryostat pour l'hélium liquide utilisé est dans son principe analogue à celui décrit par Brunel et Peyron ([6]). Le coefficient d'absorption élevé des molécules fortement polaires HCl nous a amené à construire une

cellule fermée d'environ 1 μ d'épaisseur, vissée à la base du cryostat. Le cryostat est refroidi par circulation d'hélium gazeux froid prélevé dans un réservoir d'hélium liquide annexe. On peut, de cette façon, faire varier réversiblement la température de l'échantillon entre 20 et 300°K. Un système de contrôle automatique permet, en outre, de fixer une température quelconque dans cet intervalle avec une précision de ± 0°,5. Nous utilisons HCl commercial soigneusement purifié au laboratoire par les techniques habituelles de distillation (taux d'impureté inférieur à 0,1 %). Les fréquences, mesurées par interpolation à partir d'un enregistrement

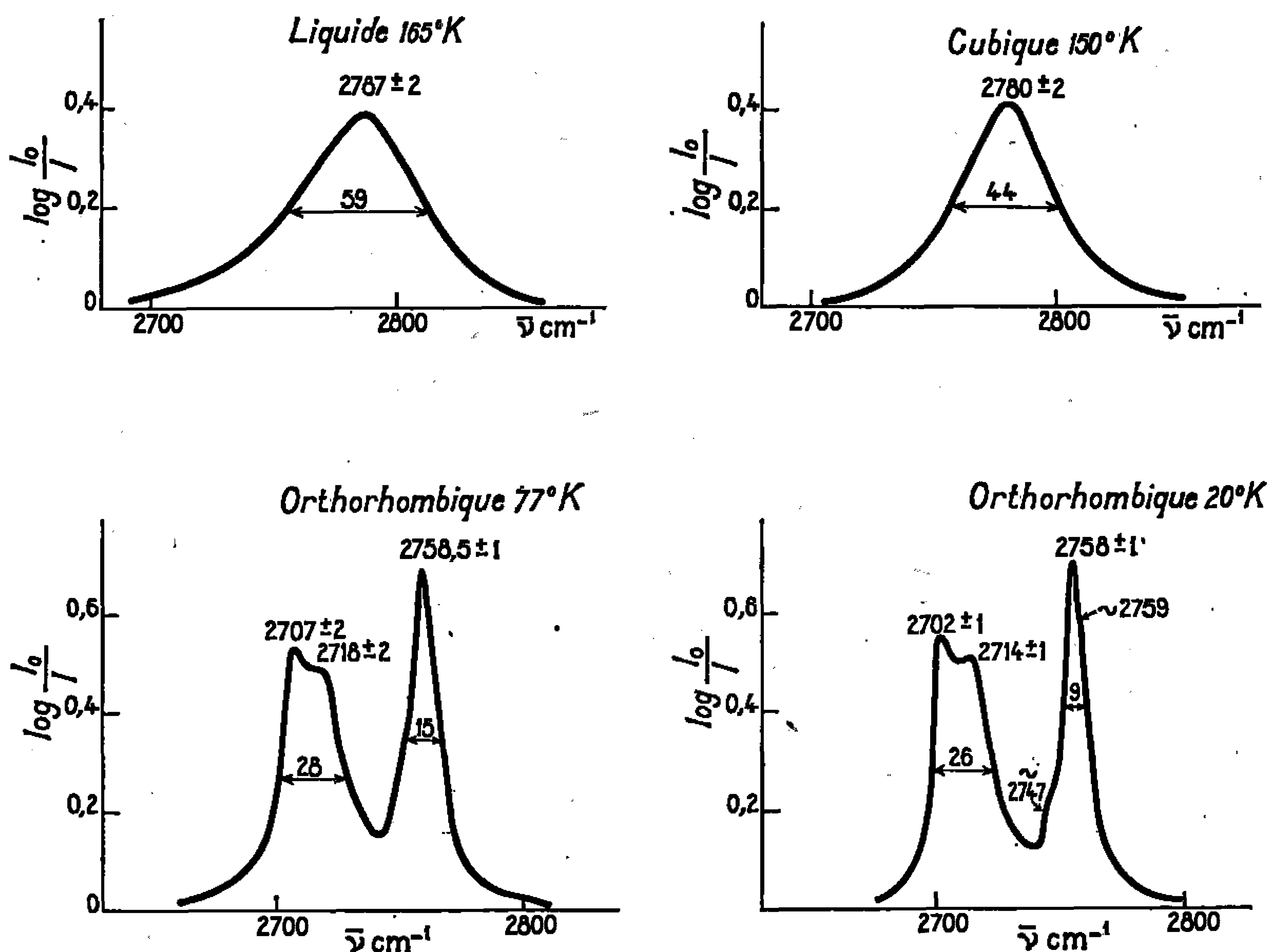


Fig. 1.

simultané des raies du gaz, sont correctes à ± 0,5 cm^{-1}. L'incertitude, de l'ordre de 1 à 2 cm^{-1} provient essentiellement de la largeur des raies. L'appareil est équipé d'un polariseur dont l'efficacité est environ 75 %. Les cristaux obtenus dans la cellule ont été observés en lumière polarisée visible. La phase orthorhombique est optiquement anisotrope. Les lignes neutres coïncident approximativement avec l'axe vertical et l'axe horizontal de la cellule. L'un des axes du cristal est donc nécessairement dans l'une de ces directions, les deux autres axes étant dans la direction perpendiculaire.

La figure 1 représente les spectres de HCl obtenus à diverses températures. Les caractères les plus remarquables de ces spectres sont : 1° l'augmentation notable du coefficient d'absorption lorsqu'on passe de la phase

liquide à la phase cubique; 2° l'existence de trois fréquences principales 2 702, 2 714 et 2 756 cm^{-1} (à 20°K) dans la phase orthorhombique. Des absorptions d'intensité plus faible apparaissent sous forme d'épaulements à 2 747 et 2 759 cm^{-1}; 3° la polarisation partielle de la lumière suivant l'axe vertical de la cellule éteint partiellement la radiation à 2 756 cm^{-1} (*fig.* 2 A); 4° la polarisation partielle de la lumière suivant l'axe horizontal éteint partiellement et simultanément les radiations à 2 702 à 2 714 cm^{-1} (*fig.* 2 B).

Le tableau ci-dessous rassemble les résultats de nos mesures des fréquences d'absorption infrarouge et les mesures des fréquences Raman [2]. Nos résultats permettent d'affirmer qu'il existe trois fréquences infrarouge principales qui, à la même température, coïncident avec trois des quatre fréquences Raman observées.

Infrarouge.		Raman [2].	Modes de vibration.		
20°K.	77°K.	77°K.	Groupe C_{2v}.	Groupe D_2.	Moment induit.
2 702 ± 1	2 707 ± 2	2 705 ± 2	B_1 ?	B_3 ?	M_y
2 714 ± 1	2 718 ± 2	2 720	B_2 ?	B_2 ?	M_x
–	–	2 748 ∓ 2	A_2	A_1	–
2 756 ± 1	2 756 ± 1	2 758	A_1 ?	B_1 ?	M_z

La cellule élémentaire compatible avec le système orthorhombique peut appartenir aux trois groupes ponctuels D_{2h}, C_{2v} et D_2. Une analyse des sites possibles pour une molécule diatomique, des modes de vibration correspondants et des activités infrarouge et Raman a été publiée par Anderson, Gebbie et Walmsley [7]. Ces résultats montrent que, puisque trois fréquences infrarouge et quatre fréquences Raman coïncidentes sont observées, les seules cellules élémentaires possibles sont C_{2v} et D_2 avec quatre molécules par cellule élémentaire sur des sites C_1. La cellule orthorhombique face centré du chlore est donc la cellule élémentaire vraie du réseau, dans laquelle le motif est composé de quatre molécules HCl. Le groupe spatial auquel appartient le réseau doit former un arrangement orthorhombique face centré des atomes de chlore. Les possibilités qui satisfont à cette condition sont : D_2^1, D_2^3, D_2^4, C_{2v}^3, C_{2v}^9 et C_{2v}^{10}. Parmi ces possibilités, seules D_2^4 et C_{2v}^9 forment un cristal maintenu par des liaisons hydrogène dans les trois directions. Ces deux types sont formés de chaînes en zigzag dans l'une des directions cristallographiques. Ces chaînes ne sont pas planes contrairement aux hypothèses de Hornig [3] puisque les molécules sont sur des sites C_1 sans symétrie; les chaînes sont parallèles dans C_{2v}^9 et anti-parallèles dans D_2^4.

L'attribution des fréquences principales observées aux modes de vibration de la cellule élémentaire prévus par la théorie des groupes [8] se trouve dans le tableau ci-dessus. La seule attribution certaine concerne la fréquence à 2 748 cm^{-1} inactive en infrarouge et active en Raman. Dans le groupe C_{2v},

l'attribution de la fréquence 2 758 cm^{-1} à A_1 repose uniquement sur le fait que les vibrations A_1 et A_2 symétriques doivent être de fréquence voisine; l'attribution des deux autres fréquences à B_1 et B_2 est arbitraire. Dans le groupe D_2, l'attribution a été faite de manière que les composantes de moment dipolaire M_x, M_y et M_z aient les mêmes directions que dans C_{2v}.

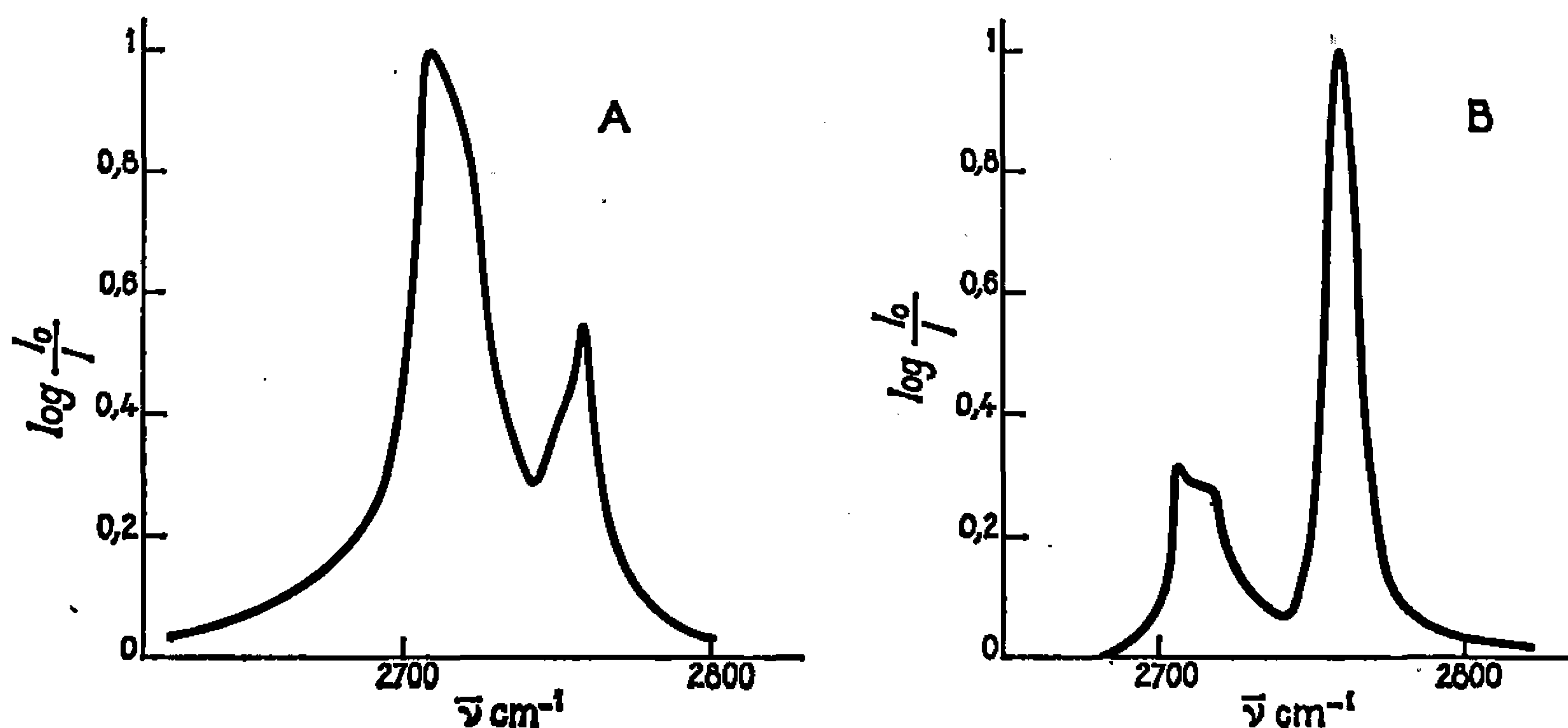


Fig. 2.

Les résultats obtenus en lumière polarisée confirment l'attribution des trois fréquences aux trois composantes de moment dipolaire suivant les trois directions cristallographiques et la non-planéité des chaînes. Il sera en principe possible, si une meilleure résolution est obtenue à température plus basse, d'obtenir les directions des axes des molécules à partir des mesures d'intensité des fréquences infrarouge.

(*) Séance du 13 février 1967.

(1) G. Natta, *Gazz. Chim. Ital.*, 63, 1933, p. 425.
(2) R. Savoie et A. Anderson, *J. Chem. Phys.*, 44, 1966, p. 548.
(3) D. F. Hornig et W. E. Osberg, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 662.
(4) G. L. Hiebert et D. F. Hornig, *J. Chem. Phys.*, 27, 1957, p. 1216.
(5) H. B. Friedrich et W. B. Person, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 811.
(6) L. C. Brunel et M. Peyron, *J. Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 181.
(7) A. Anderson, H. A. Gebbie, S. H. Walmsley, *Mol. Phys.*, 7, 1963, p. 401.
(8) J. P. Mathieu, *Spectre de vibration et symétrie des molécules et des cristaux*, Hermann et Cie, Paris, 1945.

(Laboratoire de Chimie physique,
Institut National des Sciences appliquées de Lyon,
20, *avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.)*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Les fréquences fondamentales de l'ion maléate acide en solution.* Note (*) de Mlle LUCETTE BARDET, MM. ROGER MARIGNAN et JACQUES MAILLOLS, présentée par M. René Lucas.

Dans la série de nos travaux sur les diacides aliphatiques [(1), (2)] nous nous sommes intéressés à l'acide maléique et à ses dérivés en portant une attention toute particulière au maléate acide de potassium.

En vue d'étudier par spectrographie Raman, la structure de ce sel à l'état cristallisé, nous avons été amenés à déterminer sur les solutions aqueuses, les vibrations fondamentales caractéristiques de l'ion maléate libre. D'autre part, l'état de polarisation des raies Raman a été déterminé en utilisant, soit un montage de dépolarisation classique, soit un montage dont la source lumineuse était une lampe hélicoïdale de type Toronto. Les valeurs des fréquences fondamentales ont pu être confirmées par les résultats obtenus sur un monocristal de maléate acide de potassium dans les six cas d'orientation possibles prévus théoriquement pour un cristal biaxe.

Les fréquences Raman obtenues avec le maléate acide de potassium et leur état de polarisation sont donnés dans le tableau suivant ainsi que celles trouvées avec les solutions aqueuses d'acide maléique et de maléate neutre de potassium, ces derniers résultats constituant une base fondamentale pour la discussion des attributions.

DISCUSSION DES RÉSULTATS ET ATTRIBUTION DES FRÉQUENCES. — Les résultats expérimentaux ont été discutés à la lumière des travaux de spectrographie X [(3), (4)] effectués sur le maléate acide de potassium.

L'ion maléate acide montre dans le cristal une structure plane annulaire avec une liaison hydrogène intramoléculaire très courte et symétrique. Cette structure correspond à une symétrie C_{2v} et la théorie prévoit pour cet ion 27 vibrations fondamentales qui, dans ce cas de symétrie, se répartissent de la façon suivante :

$$10A_1 + 4A_2 + 4B_1 + 9B_2.$$

L'attribution des raies de types A_1 et B_2 a pu être faite en s'appuyant sur le calcul théorique de fréquences donné par Nakamoto (5) ainsi que sur les travaux de Mirone (6) sur l'anhydride maléique.

En outre, les travaux antérieurs de spectrophotométrie *infrarouge* [(7), (8), (9)] et ceux que nous avons effectués nous ont aidés à la différenciation des raies de type A_2.

VIBRATIONS SYMÉTRIQUES DE TYPES A_1 ET A_2. — Dans le maléate acide de potassium en solution, les raies polarisées 3 054, 1701, 1625, 1445, 1393, 1214, 889, 577 et 295 cm^{-1} correspondent à des vibrations A_1 alors que les fréquences 1003 et 245 cm^{-1}, inactives en *infrarouge*, appartiennent au type A_2.

Le nombre d'onde 3 054 cm^{-1} correspond indiscutablement à la vibration ν(C—H); tous les composés étudiés présentent d'ailleurs des valeurs très voisines.

La raie 1701 cm^{-1} trouvée théoriquement à 1700 cm^{-1} correspond bien à la vibration δ(O—H—O). On la retrouve dans le monocristal (1716 cm^{-1}) et dans la solution d'acide maléique (1719 cm^{-1}). Par contre, comme prévu, elle disparaît dans le maléate neutre.

Solutions aqueuses saturées à 20°C. Fréquences Raman (cm^{-1}).					Monocristal de maléate acide de potassium.
Maléate acide de potassium.	Acide maléique.	Maléate neutre de potassium.	État de polarisation.	Types.	Fréquences (cm^{-1}).
245	260	263	DP	A_2	265
295	340	317	P	A_1	309
426	435	436	DP	B_2	443
577	530	547	P	A_1	588
—	722	714	DP	B_2	679
810	810	797	DP	B_2	814
847	847	847	DP	B_1	847
889	866	902	P	A_1	914
1 003	982	976	DP	A_2	957
1 078	1 070	1 047	DP	B_2	1 009
1 214	1 184	1 193	P	A_1	1 020
1 328	1 325	1 312	DP	B_2	1 225
1 393	1 394	1 403	P	A_1	1 320
1 445	1 447	1 440	P	A_1	1 391
1 577	1 587	1 592	DP	B_2	1 592
1 625	1 652	1 653	P	A_1	1 625
1 701	1 719	—	P	A_1	1 716
3 054	3 060	3 059	P	A_1	3 074

D'après Nakamoto, la vibration 1625 cm^{-1} doit être attribuée à l'ensemble des vibrations ν(C=C), ν(O—H—O) et δ(C=O). On la retrouve dans le monocristal, dans la solution d'acide maléique (1652 cm^{-1}) et pour le maléate neutre à 1653 cm^{-1}. Néanmoins, dans ce dernier cas son intensité plus faible s'explique par l'absence de la contribution δ(O—H—O).

La combinaison des tensions C=O, C—C et C=C se traduit par la fréquence 1445 cm^{-1}. Par contre, la résultante des vibrations ν(C—C) + ν(C—O) + ν(C=O) fait apparaître une raie à 1393 cm^{-1}, légèrement déplacée dans le monocristal (1391 cm^{-1}) et dans l'acide maléique (1394 cm^{-1}). L'écart est plus important dans le maléate neutre (1403 cm^{-1}) qui voit ses liaisons C—O et C=O devenir à peu près équivalentes.

L'oscillation symétrique δ(C—H) correspond au nombre d'onde 1214 cm^{-1} alors que la raie 889 cm^{-1} rend compte principalement de l'oscillation symétrique ν(C—C) et d'après le calcul théorique, en partie de la tension ν(C=C).

La fréquence 577 cm^{-1} (588 cm^{-1} dans le monocristal) résulte de la vibration $\delta(C=O)$, couplée à une déformation annulaire.

Enfin le couplage $\nu(O-H-O)$, $\delta(C=O)$ peut justifier la fréquence 295 cm^{-1}.

Vibrations antisymétriques B_1 et B_2. — Parmi les quatre oscillations fondamentales hors du plan (B_1) prévues par la théorie, nous n'avons pu déterminer que la fréquence 847 cm^{-1}.

Nakamoto pense qu'il y aurait également une vibration B_1 (flexion O—H—O) vers 1025 cm^{-1} mais que cette fréquence pourrait être masquée par la vibration 1078 cm^{-1}. C'est uniquement dans le cristal que nous avons trouvé une raie dans cette région à 1020 cm^{-1}.

En ce qui concerne enfin les vibrations du type B_2 nous avons pu dénombrer six fréquences : 1577, 1328, 1078, 810, 722 et 426 cm^{-1}.

La fréquence 1577 cm^{-1} est due à une vibration couplée entre les modes de tensions antisymétriques $\nu_{as}(C=O)$ et $\nu_{as}(C-O)$.

La raie 1328 cm^{-1} relève de deux contributions sensiblement égales : flexion $\delta(C-H)$ et tension $\nu(C=O)$.

La vibration 1078 cm^{-1} résulte du couplage $\nu_{as}(C=O)$-déformation annulaire. On retrouve 1070 cm^{-1} dans l'acide maléique qui peut encore posséder une structure de cycle, mais on constate dans le maléate neutre un abaissement à 1047 cm^{-1}.

La raie 810 cm^{-1} correspond sans ambiguïté à la vibration antisymétrique $\nu_{as}(C-C)$.

Nous attribuerons enfin la fréquence 722 cm^{-1} de l'acide maléique (714 cm^{-1} dans le maléate neutre) à une flexion $\delta(C=O)$ tandis que la vibration 426 cm^{-1} pourrait être attribuée à une déformation annulaire comme l'a prévu Nakamoto; une telle attribution ne saurait pourtant expliquer la raie 436 cm^{-1} dans le maléate neutre.

Conclusion. — Nos résultats expérimentaux nous permettent, d'une part de discuter et d'établir l'attribution des vibrations fondamentales caractéristiques de l'ion en solution, d'autre part de conclure que l'ion maléate libre possède la symétrie C_{2v}. L'interprétation des résultats obtenus sur le monocristal nous permettra de préciser ultérieurement l'influence de l'édifice cristallin sur cette symétrie.

(*) Séance du 20 février 1967.

(1) R. Marignan, *Thèse Doctorat ès Sciences physiques*, Paris, 1947.
(2) L. Bardet, *Thèse Doctorat ès Sciences physiques*, Paris, 1952.
(3) S. F. Darlow et W. Cochran, *Act. Cryst.*, 14, n° 12, 1961, p. 1250-1257.
(4) S. F. Darlow, *Act. Cryst.*, 14, n° 12, 1961, p. 1257-1259.
(5) K. Nakamoto, Y. A. Sarma et G. T. Behnke, *J. Chem. Phys.*, 42, n° 5, 1965, p. 1662-1667.
(6) P. Mirone et P. Chiorboli, *Spectrochim. Act.*, 18, 1962, p. 1425-1432.
(7) M. St. C. Flett, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 962-967.
(8) M. K. Hargreaves et E. A. Stevinson, *Spectrochim. Act.*, 21, n° 9, 1965, p. 1681-1689.
(9) D. Hadzi et A. Novak, *Spectrochim. Act.*, 18, 1962, p. 1059-1064.

(Laboratoires de Physique et de Physique industrielle pharmaceutique, Faculté de Pharmacie, avenue Charles Flahault, Montpellier, Hérault.)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Hydrolyse du diborane au contact d'un catalyseur silice-alumine. Mise en évidence et étude d'une réaction secondaire.* Note (*) de MM. **Jean Bandiera, Claude Naccache, Boris Imelik** et **Marcel Prettre**, Correspondant de l'Académie.

La réaction d'hydrolyse du diborane par l'eau superficielle de constitution des silices, des alumines et des silices-alumines a fait l'objet de nombreuses études [(1) à (4)]. Les résultats ont montré que, dans certaines conditions opératoires, cette réaction peut constituer une méthode de dosage de l'eau superficielle des solides. Mais son mécanisme est souvent différemment interprété. D'autre part, il a été signalé que, dans certains cas, se produit simultanément une réaction secondaire libérant aussi de l'hydrogène [(5), (6)].

Sur des échantillons d'une silice-alumine industrielle (Ketjen 13 %) traités sous vide à différentes températures, la réaction du diborane a été effectuée à 50°C pendant 24 h sous une pression de ce gaz variant de 300 à 100 torr au cours de la réaction. Dans ces conditions, la quantité d'eau dosée par le diborane en 24 h est toujours inférieure à la teneur totale en eau des échantillons. De plus, si, après avoir éliminé l'hydrogène dégagé, la silice-alumine est remise en contact avec B_2H_6 sous une pression de 100 torr, le volume d'hydrogène dégagé en 12 h est négligeable. Il semble donc que 24 h soient suffisantes pour que toute l'eau accessible ait réagi avec le diborane. Par contre, si, après 24 h de réaction, on maintient une pression de diborane supérieure à 350 torr, le dégagement d'hydrogène se poursuit dans le temps contrairement à ce que devrait impliquer la seule réaction d'hydrolyse.

L'objet des travaux résumés dans la présente Note est de mettre en évidence que, parallèlement à l'hydrolyse, se développe une réaction secondaire, d'étudier la cinétique de cette réaction et de tenter de définir les conditions expérimentales qui permettraient un dosage plus précis de l'eau superficielle de certains solides divisés.

Nous avons soumis des échantillons de silice-alumine à l'action prolongée du diborane. Chaque échantillon est traité au préalable à 350°C sous une tension de vapeur d'eau de $2 \cdot 10^{-2}$ torr. Il est mis en contact à 50°C avec B_2H_6 sous une pression initiale de 400 torr. Après 24 h, le diborane restant est condensé dans un piège maintenu 4 h à —196°C et une première mesure est effectuée. On détermine ainsi les volumes d'hydrogène dégagé et de diborane consommé. L'hydrogène est éliminé et l'échantillon remis sous une pression de diborane de l'ordre de 400 torr. Ces opérations ont été

répétées plusieurs fois à intervalles de temps réguliers et ont permis de tracer la courbe (*fig.* 1) du volume d'hydrogène dégagé en fonction du temps.

Cette courbe montre que la vitesse de dégagement de l'hydrogène décroît d'abord pour devenir constante après 24 h. De plus, la quantité d'eau qui correspondrait au volume dégagé après 165 h de réaction devrait être, si seule l'hydrolyse était en cause, de 73 mg/g de solide, alors que l'échantillon n'en contient que 40 mg. Le fait qu'au bout de 24 h le volume

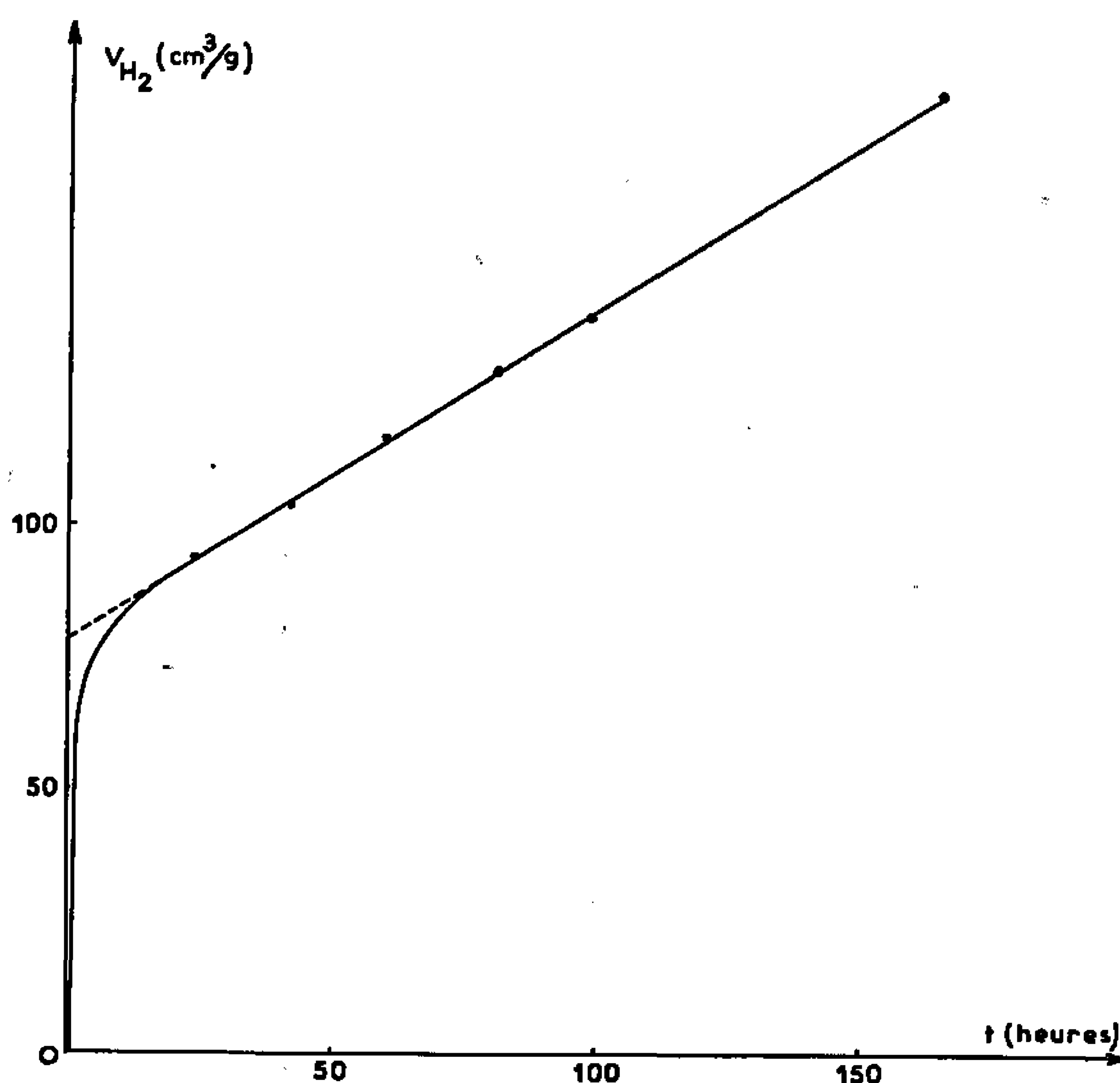


Fig. 1.

d'hydrogène libéré augmente linéairement dans le temps, laisse supposer que, dans les conditions opératoires choisies, la réaction d'hydrolyse est terminée et que la réaction secondaire est alors seule à se poursuivre à vitesse constante, ce qui permet d'en étudier les caractères cinétiques.

Le mode opératoire est le même que précédemment, à ceci près que la pression de diborane est rétablie sensiblement à sa valeur initiale après chaque mesure. La valeur constante de la vitesse de la réaction secondaire peut être exprimée par le volume d'hydrogène dégagé en 18 h et rapporté à 1 g de solide. La courbe de la figure 2 montre l'influence de la pression de diborane sur cette vitesse. Elle a l'allure d'une courbe de Langmuir, ce qui signifie que l'adsorption de diborane est l'étape déterminant la vitesse de la réaction.

Cette vitesse étant pratiquement constante quand la pression est supérieure à 300 torr (la réaction étant donc alors d'ordre nul), ses variations

avec la température fournissent l'énergie d'activation. Sous une pression de plus de 400 torr, les volumes d'hydrogène dégagé en 18 h à 30, 40 et 50°C sont de 2,09, 5,14 et 12,43 cm^3/g ce qui fournit pour valeur de l'énergie d'activation : 17 kcal.mole^{-1}, valeur supérieure à celle trouvée par Fripiat et Van Tongelen [7] pour la réaction d'hydrolyse. Un tel écart est en faveur de l'existence d'une réaction secondaire.

Hydrolyse et réaction secondaire provoquent un dégagement d'hydrogène. Soient $(H_2)_1$ et $(H_2)_2$ les quantités d'hydrogène libéré au temps t par chacune de ces réactions. $(H_2)_1$ tend nécessairement vers une

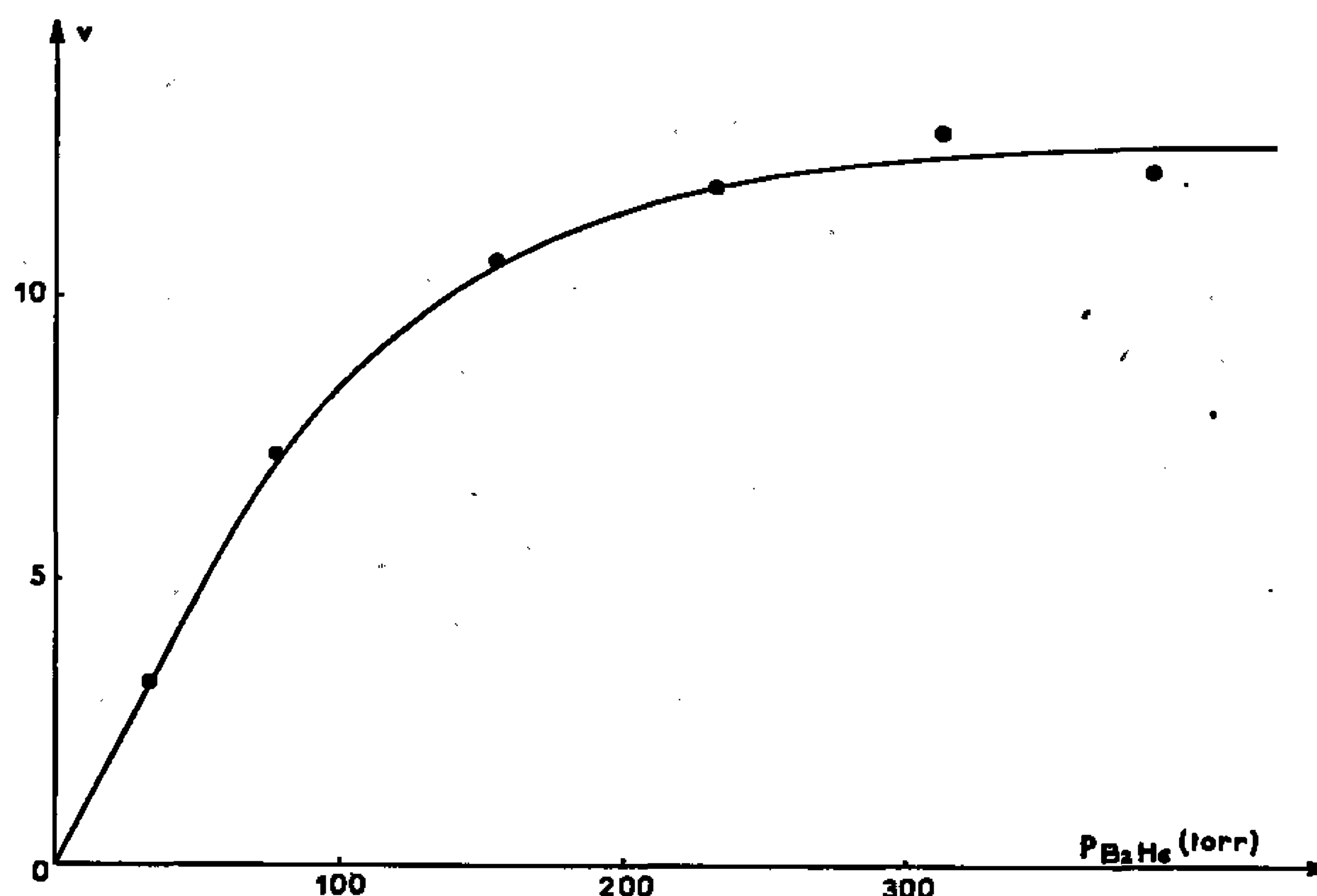


Fig. 2.

limite $(H_2)_l$ qui correspond à la quantité d'eau accessible au diborane. Quand la réaction d'hydrolyse est pratiquement terminée, la quantité totale d'hydrogène dégagé au temps t est

$$(H_2) = (H_2)_l + k_2 p (N) t,$$

où p est la pression de diborane et (N) le nombre de sites induisant la réaction secondaire. La courbe expérimentale de la figure 1 est en accord avec cette conclusion. Après 24 h, le volume d'hydrogène dégagé est une fonction linéaire du temps. L'ordonnée à l'origine de la droite prolongeant la partie rectiligne de cette courbe donne la valeur de $(H_2)_l$. Le pourcentage en eau qui correspond à cette valeur est de 3,13 %, valeur inférieure à la teneur totale en eau de l'échantillon (4 %).

Les travaux résumés ci-dessus et leur analyse cinétique montrent que, dans certaines conditions expérimentales, à la réaction d'hydrolyse du diborane par l'eau superficielle de constitution d'une silice-alumine se superpose une réaction secondaire libérant elle aussi de l'hydrogène. L'énergie d'activation de cette seconde réaction étant supérieure à celle de la réaction d'hydrolyse, celle-ci devrait être étudiée de préférence à

température aussi basse que possible et sous une pression modérée de diborane. Mais ce n'est que si l'ordonnée à l'origine de la droite prolongeant la partie rectiligne des courbes telles que celle de la figure 1 ne dépend pas de la température, que l'hydrolyse du diborane pourra constituer sans ambiguïté une méthode de dosage de l'eau superficielle. Remarquons enfin que la comparaison des valeurs de la constante $k_2 p(N)$ obtenues pour différents échantillons pourra fournir des informations supplémentaires sur les propriétés superficielles du solide étudié.

(*) Séance du 27 février 1967.

(1) I. Shapiro et H. G. Weiss, *J. Phys. Chem.*, 57, 1953, p. 219; H. G. Weiss et I. Shapiro, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 3195; H. G. Weiss, J. Knight et I. Shapiro, *Ibid.*, 81, 1959, p. 1823 et 82, 1960, p. 1262.

(2) C. Naccache et B. Imelik, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2019; C. Naccache, J. François-Rosetti et B. Imelik, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 404; C. Naccache et B. Imelik, *Ibid.*, 1961, p. 553; M. V. Mathieu et B. Imelik, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 1189.

(3) J. J. Fripiat et M. C. Gastuche, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1958, p. 626; M. Van Tongelen, J. Uytterhoeven et J. J. Fripiat, *Ibid.*, 1965, p. 2318.

(4) M. Baverez et J. Bastick, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 3226.

(5) M. V. Mathieu, *Angew. Chem.*, 75, 1963, p. 728.

(6) J. Rouquerol, *Thèse*, Paris, 1964.

(7) J. J. Fripiat et M. Van Tongelen, *J. of Catalysis*, 5, 1966, p. 158.

(Institut de Recherches sur la Catalyse, C. N. R. S., 39, boulevard du 11-Novembre 1918, Villeurbanne, Rhône.)

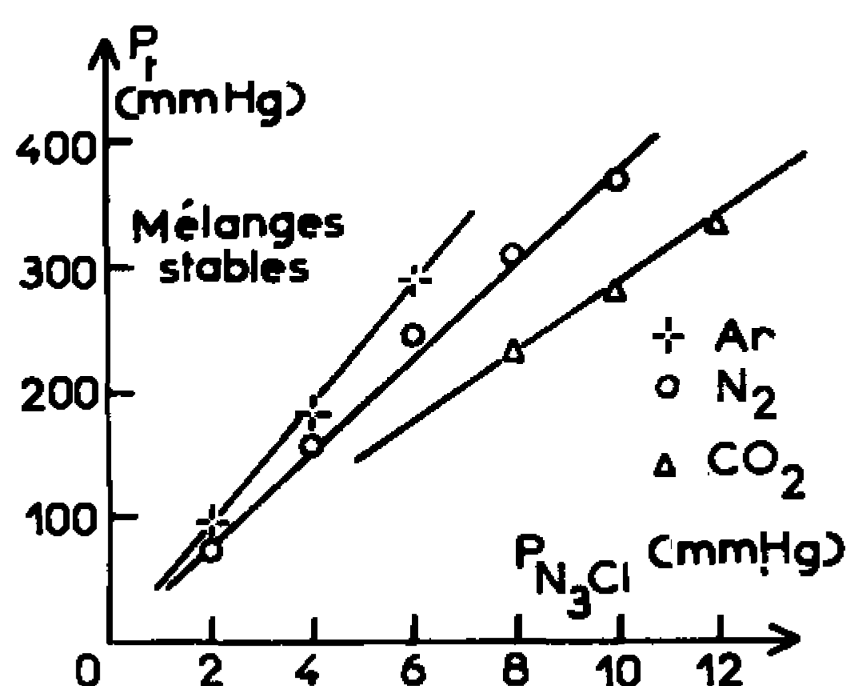
CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Caractères généraux de la flamme de décomposition de l'azoture de chlore.* Note (*) de MM. CLAUDE PAILLARD, RAYMOND MOREAU, JEAN COMBOURIEU et PAUL LAFFITTE, présentée par M. Georges Chaudron.

Les limites d'inflammabilité de N_3Cl avec une étincelle électrique ne sont atteintes qu'à des pressions très basses avec des teneurs très importantes de gaz inerte. Les vitesses de flamme dans une bombe sphérique sont particulièrement élevées. Les diamètres critiques d'extinction sont très faibles. Ces caractéristiques sont comparées avec celles des flammes de décomposition de HN_3 et de ClO_2.

L'azoture de chlore est susceptible de produire une flamme par simple décomposition, de même que l'azoture d'hydrogène ou acide azothydrique précédemment étudié [(1), (2)]. La comparaison des propriétés explosives de ces deux azotures gazeux peut présenter un grand intérêt pour la compréhension du mécanisme réactionnel de leur décomposition sous forme de flamme. En particulier, les radicaux H paraissent jouer un rôle important dans la propagation de la flamme de HN_3. Il est donc intéressant d'observer les effets produits par le remplacement de H par Cl dans la molécule d'azoture. N_3Cl est un composé assez mal connu et dont l'étude est rendue délicate du fait de sa grande instabilité, de l'extrême violence avec laquelle il explose et de sa forte réactivité chimique. La méthode de Raschig [(3), (4)] a été choisie pour sa préparation : action d'une solution saturée d'azoture de sodium dans de l'hypochlorite de sodium (47-50° chlorométrique) sur de l'acide borique cristallisé et dessiccation du gaz sur une colonne de chlorure de calcium. Par décomposition à volume constant, la pression double en accord avec la réaction $N_3Cl \rightarrow 3/2\,N_2 + 1/2\,Cl_2$. Le gaz obtenu pourrait néanmoins contenir une faible quantité de HN_3. Une graisse fluorée est utilisée pour les robinets et le mercure du manomètre est protégé par une garde d'acide sulfurique.

LIMITES D'INFLAMMABILITÉ. — Nous les avons déterminées dans un ballon en verre de 1 l avec inflammation centrale. Un train d'étincelles est produit par une bobine d'induction entre deux électrodes en tungstène gainées de verre et distantes de 8 mm. Nous avons vérifié que N_3Cl est décomposable à 2 mm de mercure avec production d'une flamme blanc bleuâtre (5). Au-dessous de 1 mm de mercure la lueur due à l'explosion et le bruit caractéristique deviennent trop faibles pour être perçus. Nous avons déterminé les pressions limites d'inflammabilité de N_3Cl dilué par trois gaz inertes : Ar, N_2 et CO_2. Pour des mélanges très dilués, la flamme, au lieu d'être blanc bleuâtre devient rouge pourpre. Dans un domaine étroit, proche de la limite d'inflammabilité, il arrive que le front de flamme, au lieu de se propager de façon sphérique, se propage en nappe ondulante avec une vitesse de l'ordre du cm/s. Les courbes de la figure 1 donnent la pression minimale d'explosion (N_3Cl + gaz diluant) en fonction

de la pression de N_3Cl introduit dans le mélange. On voit que ces courbes sont très sensiblement des droites passant par l'origine pour le domaine de pression étudié (45 à 400 mm de mercure). Pour un diluant donné le pourcentage de N_3Cl à la limite d'inflammabilité est donc constant et indépendant de la pression totale, soit : 2 % avec Ar, 2,5 % avec N_2 et 3,5 % avec CO_2. Ces valeurs particulièrement faibles sont dans l'ordre des capacités calorifiques de ces trois gaz. On est donc conduit à supposer que, dans le cas de N_3Cl, les températures des flammes limites doivent être très faibles ([6]). Ceci impliquerait une énergie d'activation globale peu élevée comme dans le cas de la flamme de décomposition de ClO_2 [([7]), ([8])] où les pourcentages limites sont à peine supérieurs : 3 % avec Ar, 3,6 % avec N_2 et 4,3 % avec CO_2, avec $E = 8$ kcal/mole. Par contre avec HN_3 où $E = 30$ kcal/mole ([2]), les valeurs limites sont nettement plus élevées :



Limites d'inflammabilité de N_3Cl.

20 % avec Ar et 23 % avec N_2 à 50 mm de mercure ([9]). D'autre part, les très faibles valeurs trouvées pour les limites d'inflammabilité dans le cas de N_3Cl peuvent s'expliquer en partie par l'endothermicité très grande de ce composé (une estimation approchée nous a donné 94 kcal/mole au lieu de 71,66 pour HN_3) ([10]).

Diamètres critiques d'extinction. — Nous avons déterminé la pression limite P_c au-dessous de laquelle la flamme ne peut plus se propager dans un tube capillaire de diamètre donné d_c. On opère à pression constante en mettant en communication, juste avant l'explosion, le tube d'inflammation avec une réserve de grand volume, remplie d'azote à la même pression que le mélange explosif. Les vibrations sont amorties dans le tube de combustion à l'aide d'un diaphragme ([11]).

Pour des mélanges :

50 % N_3Cl-50 % N_2 :

$d_c = 1{,}20$ et $1{,}99$ mm, $P_c = 7{,}5$ et 5 mm de mercure;

50 % N_3Cl-50 % He :

$d_c = 1{,}20$ et $1{,}99$ mm, $P_c = 9$ et $6{,}5$ mm de mercure.

Pour une dilution de 50 %, les pressions critiques et les diamètres critiques sont les plus faibles connus (la précision est de l'ordre de 6 %). Pour les mélanges moins dilués, la reproductibilité des résultats devient mauvaise. La flamme de N_3Cl est donc particulièrement difficile à éteindre. Pour une dilution à 50 % dans l'azote, on avait obtenu.

avec HN_3 :

$$d_c = 2{,}2 \text{ mm}, \qquad P_c = 70 \text{ mm de mercure} \quad (^1);$$

avec ClO_2 :

$$d_c = 1{,}99 \text{ mm}, \qquad P_c = 47 \text{ mm de mercure} \quad (^{11}).$$

c'est-à-dire des valeurs nettement plus grandes.

Pour des mélanges N_3Cl-He, P_c est supérieure à celle obtenue avec l'azote comme diluant pour une dilution et un tube de diamètre donnés. Ceci s'accorde avec la théorie thermique ([12]) qui considère qu'une flamme est éteinte dès que les pertes aux parois dépassent une certaine fraction de la chaleur dégagée par la réaction. Les pertes sont beaucoup plus grandes avec les mélanges à l'hélium, dont la conductibilité thermique est beaucoup plus élevée qu'avec l'azote. d_c varie environ comme $P_c^{-1,4}$. Cependant pour en tirer l'ordre global de réaction, il sera nécessaire de calculer de façon précise la variation de la température de la flamme avec la pression (en négligeant cette variation on obtient un ordre de 2,8).

Propagation de la flamme. — Une bombe sphérique de 6 l a été utilisée avec une inflammation centrale par étincelle. La vitesse spatiale V_s du front de flamme sphérique a été mesurée sur des enregistrements obtenus en lumière directe à l'aide d'une caméra à tambour tournant ([1]). Les mélanges à 50 % donnent seuls des traces suffisamment intenses. Les valeurs de V_s sont extrêmement élevées :

50 % N_3Cl-50 % He :

$$V_s = 270 \text{ m/s à } 20 \text{ mm de mercure};$$

50 % N_3Cl-50 % N_2 :

$$V_s = 150 \text{ m/s à } 25 \text{ mm de mercure},$$
$$\text{» } 142 \text{ » à } 20 \text{ » »}$$

soit 3 fois plus fortes que HN_3 et 10 fois plus que pour ClO_2 dilués également à 50 % par les mêmes gaz inertes. D'autre part, les valeurs de V_s sont voisines des valeurs de la vitesse du son dans les gaz frais. Pour des teneurs plus fortes en N_3Cl il est donc possible que la flamme tende vers le régime de détonation. Nous développons cette étude en complétant les mesures de vitesse de flamme à l'aide d'autres méthodes et en déter-

minant avec précision la chaleur de décomposition de N_3Cl. Il sera alors possible de calculer les températures maximales de flamme puis de déduire les vitesses normales de déflagration et, d'autre part, de calculer les célérités de détonation.

(*) Séance du 27 février 1967.

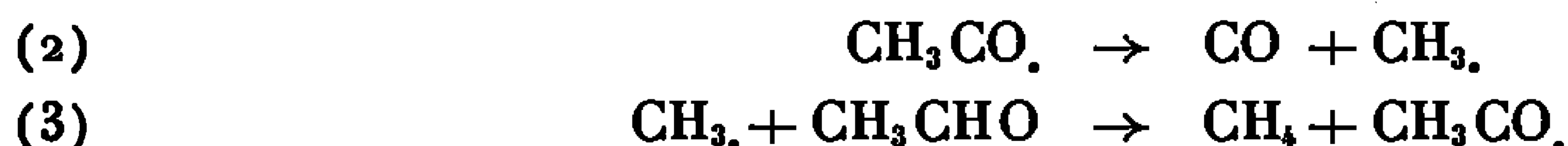
(1) P. LAFFITTE, I. HAJAL et J. COMBOURIEU, 10th *Symposium on Combustion* (The Combustion Institute), 1965, p. 79.
(2) I. HAJAL et J. COMBOURIEU, *J. Chim. Phys.*, 1966, p. 899.
(3) F. RASCHIG, *Chem. Ber.*, 41, 1908, p. 4194.
(4) G. PANNETIER, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 168.
(5) G. PANNETIER et M. LECAMP, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1954, p. 1068.
(6) A. C. EGERTON et J. POWLING, *Proc. Roy. Soc.*, 193 A, 1948, p. 172.
(7) P. LAFFITTE, J. COMBOURIEU, I. HAJAL, M. BEN CAÏD et R. MOREAU, 11*th Symposium on Combustion* (The Combustion Institute), Berkeley, 1966 (à paraître).
(8) G. PANNETIER et M. BEN CAÏD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1893.
(9) H. GUÉNEBAUT, *Thèse*, Paris, 1959.
(10) P. GRAY et T. C. WADDINGTON, *Proc. Roy. Soc.*, 235, A, 1956, p. 106.
(11) R. MOREAU, *Thèse* 3e *cycle*, 1965.
(12) A. E. POTTER et A. L. BERLAD, N. A. C. A., Rep. 1264, 1950.

(*Laboratoire de Chimie générale,*
Faculté des Sciences de Paris,
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e
et *Laboratoire de Chimie générale I,*
Faculté des Sciences d'Orléans, Orléans-la-Source, Loiret.)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Sur le mécanisme de pyrolyse de l'éthanal à l'instant initial.* Note (*) de MM. **Guy-Marie Côme**, **René Martin** et **Michel Niclause**, présentée par M. Maurice Letort.

On compare les résultats d'études récentes de la pyrolyse de l'éthanal (vers 500°C et entre 50 et 400 mm de mercure) et l'on discute les schémas cinétiques proposés pour représenter cette réaction à l'instant initial. On montre que, compte tenu d'autres observations, le mécanisme le plus probable est celui dans lequel les chaînes sont essentiellement initiées par un processus d'ordre proche de 1 et terminées par la combinaison, d'ordre voisin de 2, de deux radicaux libres $CH_3.$.

La pyrolyse de l'éthanal, vers 500°C, est une réaction radicalaire en chaînes longues, *propagées* par les processus [1] :



(2) $CH_3CO. \rightarrow CO + CH_3.$

(3) $CH_3. + CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CH_3CO.$

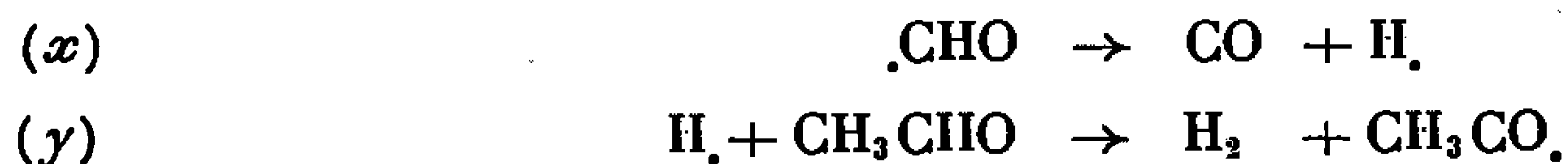
Dans le symbolisme de Goldfinger, Letort et Niclause [2], les porteurs de chaînes CH_3 et $CH_3CO.$ sont des radicaux libres des types β et μ respectivement.

1. Jusqu'à ces dernières années, on considérait généralement [[3], [4], [5]] qu'aux pressions habituellement explorées, les chaînes étaient *initiées* par le processus d'*ordre* 1 :



(1) $CH_3CHO \rightarrow CH_3. + .CHO$

suivi de



(x) $.CHO \rightarrow CO + H.$

(y) $H. + CH_3CHO \rightarrow H_2 + CH_3CO.$

et que la *terminaison* des chaînes relevait du processus d'*ordre* 2 :

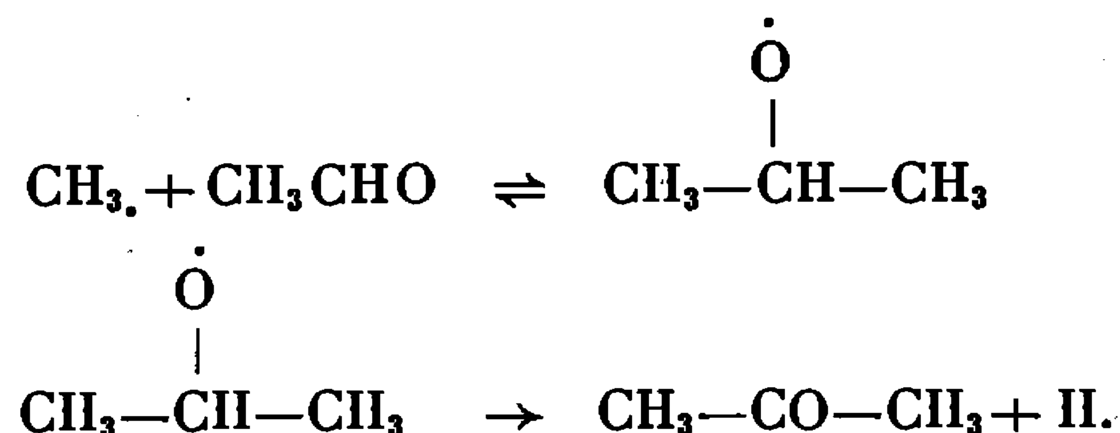


(ββ) $2CH_3. \rightarrow C_2H_6$

Ainsi, on rendait compte de l'ordre initial global $n_0 = 3/2$ déterminé expérimentalement à l'aide de la méthode manométrique [4]. La pyrolyse de l'éthanal vers 500°C impliquerait alors les mêmes processus de propagation et de terminaison que la décomposition induite ou photochimique de cet aldéhyde entre 200 et 480°C environ [5].

Récemment, nous avons étudié, par chromatographie gazeuse, la cinétique de formation de CH_4 et de traces de H_2 et de C_2H_6 lors de la pyrolyse de l'éthanal vers 500°C et entre 50 et 400 mm de mercure. Nos résultats expérimentaux [6] sont compatibles avec une *initiation d'ordre proche de* 1 et une *terminaison* (ββ) d'*ordre voisin de* 2. Mais ils conduisent à penser qu'il

apparaît des atomes libres H. non seulement dans le processus (x), mais aussi et surtout dans des processus « accessoires », comme par exemple :



Nous avons ainsi expliqué les faits suivants ([6]) :

— les ordres initiaux (par rapport à CH_3CHO) de formation de C_2H_6 et de H_2 sont d'environ 1,2 et 1,35 respectivement, celui d'apparition de CH_4 étant égal à 3/2;

— la vitesse initiale de formation de H_2 est très supérieure à celle de C_2H_6;

— il apparaît aussi des traces d'acétone.

2. Au contraire, d'après Trenwith ([7]), la vitesse de formation des traces de H_2 (502-536°C, 100-300 mm de mercure) serait d'ordre 2 (par rapport à CH_3CHO) et la pyrolyse de l'éthanal serait *initiée* par un processus d'*ordre* 2.

Cette suggestion a été faite également par Eusuf et Laidler ([8]), car, d'après ces auteurs, la vitesse initiale de formation des traces de C_2H_6 (525°C, 50-246 mm de mercure) serait aussi d'ordre 2 (par rapport à CH_3CHO).

Alors, pour que le mécanisme rende encore compte de l'ordre initial global $n_0 = 3/2$, il faudrait [([2]), ([5])] que la *terminaison* des chaînes relève du processus d'ordre 3 :



($\beta\beta$M) $$2\,CH_3. + M \rightarrow C_2H_6 + M$$

ou du processus d'ordre 2 :



($\beta\mu$) $$CH_3. + CH_3CO. \rightarrow CH_3COCH_3$$

Eusuf et Laidler ([8]) proposent le processus ($\beta\beta$ M). Dexter et Trenwith ([9]) pensent que la terminaison des chaînes implique principalement le processus ($\beta\mu$) et, accessoirement, le processus ($\beta\beta$ M), du fait que la vitesse initiale de formation de petites quantités d'acétone serait bien supérieure à celle d'apparition des traces d'éthane ([9]).

Les observations et conclusions de ces auteurs [([7]), ([8]), ([9])] sont donc notablement différentes des nôtres ([6]).

Notons aussi que, contrairement à ce que nous avons observé ([6]), les courbes (H_2) = f (temps) de Trenwith ([7]) ont une forme en S (à période d'induction), qui est difficile à expliquer et qui a conduit cet auteur à considérer la vitesse maximale — et non initiale — de formation de H_2.

3. Mais, contrairement au mécanisme vu au paragraphe 1, les schémas proposés par Eusuf et Laidler ([8]) et par Dexter et Trenwith ([9]) pour représenter la pyrolyse de l'éthanal paraissent difficiles à concilier avec d'autres observations. En effet, l'étude cinétique de la formation de traces de CH_4 lors de la pyrolyse de l'éthane (520-600°C) montre qu'au-delà de 100 mm de mercure environ, la dissociation thermique de C_2H_6 en 2 $CH_3.$ est pratiquement d'ordre 1 [([10]) à ([13])]; en vertu du principe de microréversibilité, la combinaison de deux radicaux libres $CH_3.$ doit alors être d'un ordre voisin de 2 (et non de 3). D'autre part, si dans la pyrolyse de l'éthanal vers 500°C, la terminaison des chaînes n'impliquait pas essentiellement la combinaison, d'ordre voisin de 2, de deux radicaux $CH_3.$, il serait très difficile d'expliquer l'ordre initial voisin de 1 (par rapport à CH_3CHO) de la décomposition induite ou photochimique de l'éthanal entre 200 et 480°C environ ([5]).

Compte tenu des observations précitées, les résultats expérimentaux de Trenwith et Dexter [([7]), ([9])] et de Eusuf et Laidler ([8]) paraissent difficiles à interpréter. On peut dès lors se demander si leurs expériences n'ont pas été perturbées par la présence d'impuretés ou si leurs mesures ne sont pas entachées d'erreurs systématiques (en particulier dans le dosage délicat des traces de C_2H_6 et de H_2 formées).

N. B. — Dans une Communication privée, le Professeur Laidler (Université d'Ottawa) vient de nous informer que, d'après les nouveaux résultats de son laboratoire, il apparaît maintenant qu'aux pressions généralement explorées, la pyrolyse de l'éthanal *pur* est initiée par un processus d'ordre pratiquement égal à 1 et terminée essentiellement par la combinaison, d'ordre voisin de 2, de deux radicaux $CH_3.$, en accord avec nos propres conclusions ([6]). Nous remercions le Professeur Laidler de son information.

(*) Séance du 27 février 1967.

([1]) *Cf.* par exemple : E. W. R. Steacie, *Atomic and free radical reactions*, Reinhold Publ. Corp., New York, 2e éd., 1954; S. W. Benson, *The foundations of chemical kinetics*, Mc Graw-Hill Book Co, New-York, 1960.

([2]) P. Goldfinger, M. Letort et M. Niclause, *Volume commémoratif Victor Henri*, Desoer, Liège, 1948, p. 283.

([3]) F. O. Rice et K. F. Herzfeld, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 284.

([4]) M. Letort, *J. Chim. phys.*, 34, 1937, p. 265 et 355.

([5]) M. Niclause, *Rev. Inst. franç. Pétrole*, 9, 1954, p. 327 et 419.

([6]) G. M. Côme, M. Dzierzynski, R. Martin et M. Niclause, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 548.

([7]) A. B. Trenwith, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 4426.

([8]) M. Eusuf et K. J. Laidler, *Canad. J. Chem.*, 42, 1964, p. 1851.

([9]) R. W. Dexter et A. B. Trenwith, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 5459.

([10]) C. P. Quinn, *Proc. Roy. Soc.* (London), A, 275, 1963, p. 190.

([11]) A. S. Gordon, Communication au Symposium *The kinetics of pyrolytic reactions*, Ottawa (Canada), 9-11 septembre 1964.

([12]) M. C. Lin et M. H. Back, *Canad. J. Chem.*, 44, 1966, p. 505.

([13]) A. B. Trenwith, *Trans. Faraday Soc.*, 62, 1966, p. 1538.

(E.N.S.I.C. et Faculté des Sciences, 1, rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

CATALYSE. — *Relations entre la structure de catalyseurs silice-alumine et les différentes étapes mises en évidence dans leur déshydratation.* Note (*) de Mlles **Denise Barthomeuf** et **Danielle Ballivet**, transmise par M. Marcel Prettre.

Des catalyseurs obtenus par extraction progressive de l'alumine de silices-alumines ont été étudiés par thermogravimétrie. Cette technique permet de déceler trois étapes successives dans leur déshydratation. L'étude de la perte de poids entre les températures intermédiaires de 175 et 275° qui limitent un de ces domaines, fait apparaître des états d'hydratation différents attribués à des formes chimiques mises en évidence dans ces catalyseurs par le traitement chimique.

La préparation de silices-alumines par extraction progressive de l'alumine d'un catalyseur à 13,5 % d'alumine nous a conduits à des solides dont les propriétés diffèrent profondément selon qu'ils contiennent plus ou moins des 20 % de l'alumine initiale de la masse de contact [([1]) à ([4])].

En particulier, l'étude de la déshydratation par chauffage en montée linéaire de température de 5°/mn, a mis en évidence pour les solides contenant moins de 2,65 % d'alumine, un accident dans les courbes de thermogravimétrie ([3]). L'allure générale des courbes pour de tels catalyseurs est reportée sur la figure 1. L'apparition vers 200° d'une partie rectiligne de plus en plus prononcée au fur et à mesure que diminue la teneur en alumine, nous a amenés à déterminer trois zones de températures: 25-175, 175-275 et 275-800°, les températures de 175 et 275° étant apparues comme les plus caractéristiques de l'effet observé. La limite inférieure de 175° semble correspondre, dans nos conditions de chauffage, à la fin de la désorption de l'eau adsorbée physiquement.

Nous avons déjà mis en évidence, d'une part la diminution importante de la perte de poids entre 175 et 275° et d'autre part, la constance de la perte de poids au-delà de 275°, pour les échantillons contenant moins de 2,65 % d'alumine ([3]).

Afin de préciser l'influence de la teneur en alumine, l'étude thermogravimétrique de toute une série de catalyseurs a été entreprise. Les solides ont été obtenus par des traitements avec des solutions aqueuses chlorhydriques ou avec des solutions d'acétylacétone dans le benzène ou le tétrachlorure de carbone.

Les résultats sont reportés dans la figure 2. Ils ont été calculés par rapport aux poids à 800°. La courbe 1 représente, en fonction de la teneur en alumine, la perte de poids pour-cent entre 175 et 275° et la courbe 2 est relative à la perte entre 275 et 800°. Nous avons montré par ailleurs que la nature du réactif d'attaque est sans influence sur les propriétés acides, catalytiques ou texturales observées ([4]). Cette observation est

confirmée ici par l'homogénéité des résultats, quel que soit le mode de traitement chimique.

Les points expérimentaux se répartissent très différemment sur chacune des deux courbes. Ceux de la courbe 2 sont dispersés autour d'une valeur moyenne de 4,9 % avec des écarts qui sont indépendants de la teneur en alumine. La déshydratation de tous les catalyseurs au-delà de 275° pourrait donc concerner un nombre de sites voisin pour tous les solides.

Par contre, l'alignement des points sur les trois segments de droite de la courbe 1 montre que la perte de poids entre 175 et 275° est représen-

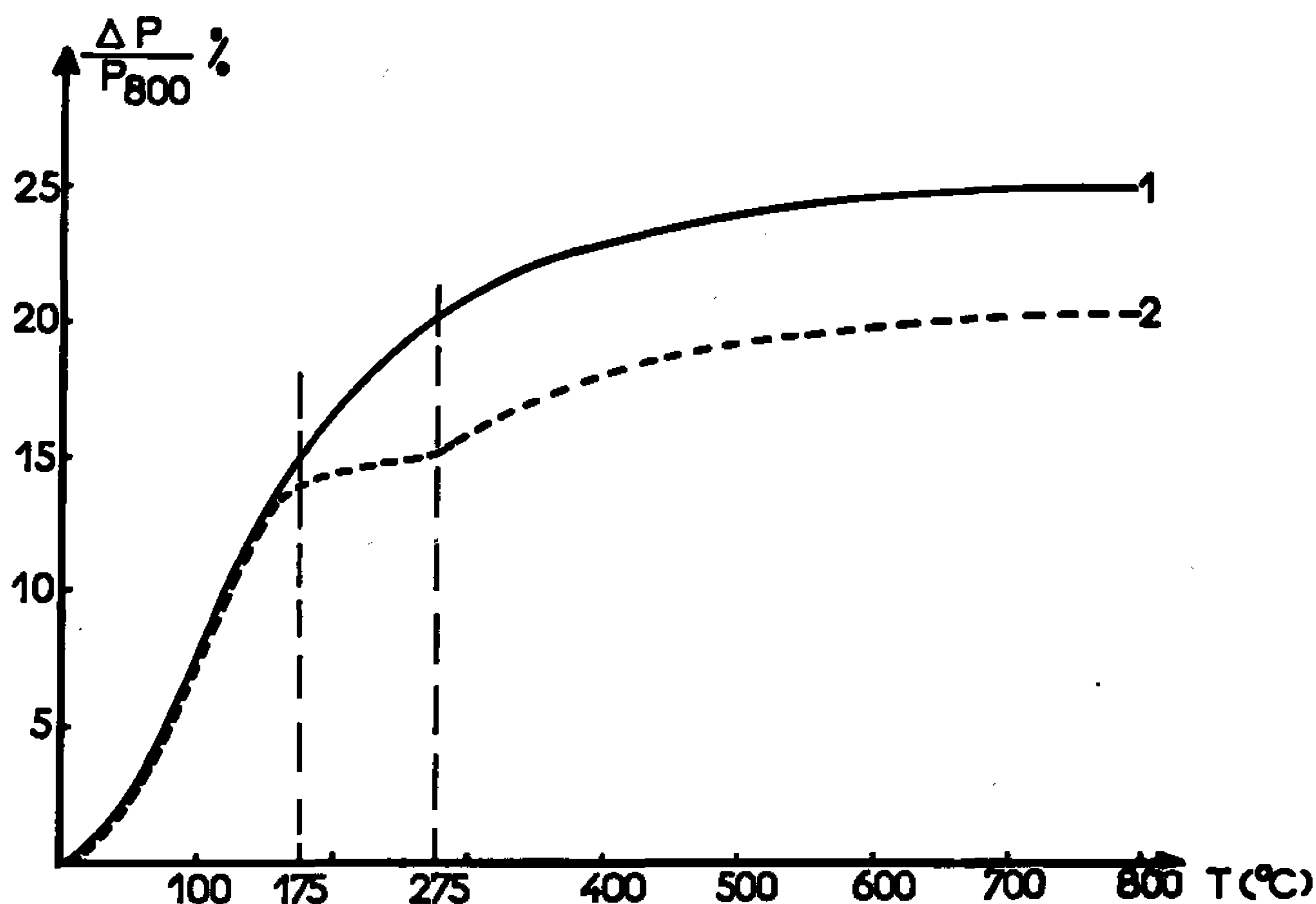


Fig. 1. — Thermogravimétrie en montée linéaire de température (5°/mn).
1 : silice-alumine non traitée chimiquement;
2 : silice-alumine ayant perdu plus de 80 % de ses atomes d'aluminium.

tative d'une propriété caractéristique de nos solides et que cette propriété est liée de façon étroite à la teneur en alumine selon des lois qui diffèrent pour trois domaines de composition. Un des changements de pente se situe au voisinage de l'abscisse 2,4 %. C'est précisément pour des teneurs en alumine décroissant à partir de cette valeur que les propriétés acides et catalytiques diminuent progressivement [(1), (4)]. Ces dernières étant liées à une structure chimique superficielle bien déterminée, leur diminution est due à la destruction de la structure active et acide. Les variations observées dans la perte de poids entre 175 et 275° peuvent alors être reliées aux changements de l'état chimique de surface et les différentes parties de la courbe 1 sont à considérer comme caractérisant les états d'hydratation de surfaces qui diffèrent dans chacun des domaines de composition.

Ces conclusions n'impliquent aucune hypothèse quant à un caractère partiellement acide de l'eau éliminée du solide entre les deux températures considérées. Ses propriétés permettent de la rapprocher d'une

eau d'hydratation, intermédiaire entre l'eau adsorbée physiquement et l'eau de constitution. Elle semble correspondre à « l'eau résiduelle » de certains aluminosilicates [(5), (6)]. Au-delà de 275° (dans nos conditions opératoires), il est probable que se produit le départ de l'eau de constitution depuis les sites précédemment déshydratés.

La distinction, sur les silico-aluminates, entre les trois sortes d'eau : d'adsorption physique, d'hydratation, de constitution, est généralement très délicate et d'une détermination quantitative peu précise. Les solides

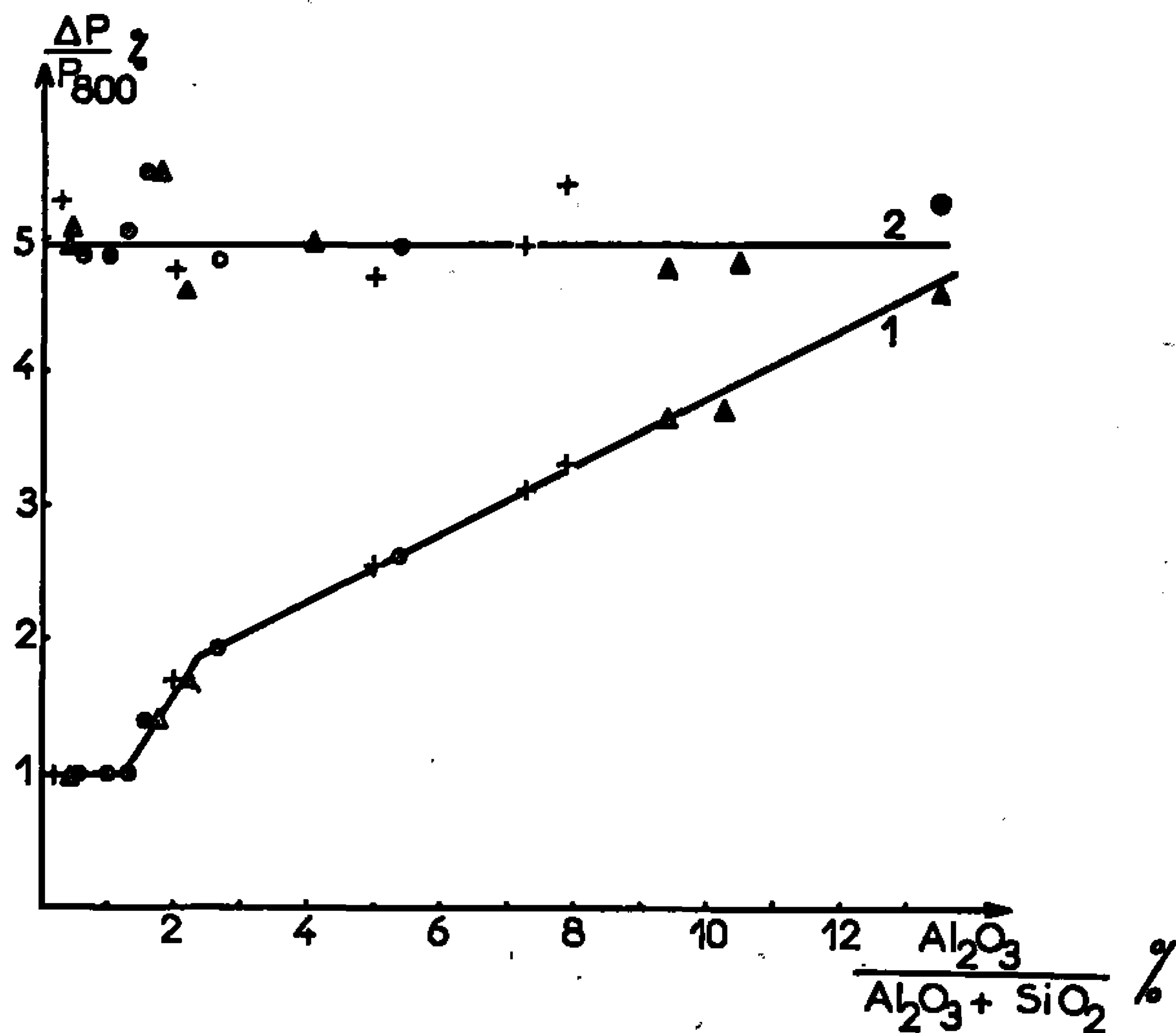


Fig. 2.

Traitement avec :
△ solutions aqueuses chlorhydriques;
+ » benzéniques d'acétylacétone;
⊙ » d'acétylacétone dans CCl_4.

désaluminés que nous avons préparés permettent cette différentiation de façon d'autant plus nette qu'ils contiennent moins d'alumine. Cette importante propriété nous a conduits à la possibilité de calculer les quantités d'eau qui relèvent de chacune de ces formes (*fig.* 2).

Il est possible d'évaluer à partir des pentes de la courbe 1 (*fig.* 2), la diminution de perte de poids entre 175 et 275° consécutive à l'extraction de l'alumine. Le tableau I donne la quantité d'eau, exprimée en moles, qui disparaît de la surface du solide chaque fois qu'une mole d'alumine est éliminée.

TABLEAU I.

$\frac{Al_2O_3}{Al_2O_3 + SiO_2}$ (%)	0-1,3	1,3-2,4	2,4-13,5
$\frac{x \text{ moles } H_2O}{1 \text{ mole } Al_2O_3 \text{ éliminée}}$	0	4,45	1,45

Aux faibles teneurs, la forme d'alumine qui est extraite, n'est pas liée à de l'eau qui désorbe entre 175 et 275°. Pour les autres solides, les valeurs de 4,45 et 1,45 moles d'eau expriment un effet global et de ce fait ne permettent pas de choisir entre plusieurs formules chimiques. Par exemple, dans la zone de composition 2,4-13,5 % plusieurs combinaisons telles que : Al_2O_3, 1,45 H_2O; Al_2O_3+ Al_2O_3, 2,9 H_2O, ... peuvent rendre compte du rapport 1,45 mesuré.

S'il n'est donc pas encore possible de décrire avec précision l'état d'hydratation des structures qui existent dans chacun de ces deux domaines de composition, les valeurs obtenues (tableau I) sont néanmoins significatives. En effet, leur rapport 4,45/1,45 voisin de 3 permet d'établir un rapprochement avec les résultats des mesures de l'acidité des mêmes solides. Celle-ci, déterminée par dosage avec la *n*-butylamine en présence d'indicateurs colorés (Hammett ou arylméthanols), décroît avec la teneur en alumine, les points expérimentaux s'alignant sur deux segments de droite dont le rapport des pentes est voisin de 3 et qui se coupent à l'abscisse 2,5 % d'alumine (4). Cette concordance laisse prévoir une liaison très étroite entre l'acidité et la teneur en eau telle que nous l'avons déterminée pour les solides désaluminés.

En conclusion, l'étude de la déshydratation de catalyseurs silice-alumine dont l'alumine est progressivement extraite permet de caractériser plusieurs phases hydratées qui apparaissent successivement quand diminue la teneur en alumine. L'eau d'hydratation qui a été définie, est liée aux sites acides superficiels mais elle ne possède pas nécessairement un caractère acide. L'ensemble de ces résultats étaye l'hypothèse déjà formulée selon laquelle l'élimination progressive de l'alumine agit comme un révélateur des différentes phases qui constituent ces oxydes mixtes.

(*) Séance du 20 février 1967.

(1) D. Barthomeuf, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3520.
(2) D. Barthomeuf, M. Perrin, Y. Trambouze et M. Prettre, *Kin. i Kat.* (à paraître).
(3) D. Barthomeuf et R. Devaux, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 659.
(4) D. Barthomeuf, D. Ballivet, R. Devaux et Y. Trambouze, *Bull. Soc. chim Fr.* (à paraître).
(5) M. M. Mortland, J. J. Fripiat, J. Chaussidon et J. Uytterhoeven, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 248.
(6) J. J. Fripiat, A. Jelli, G. Poncelet et J. André, *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 2185.

(Laboratoire de Chimie industrielle de la Faculté des Sciences de Lyon et Institut de Recherches sur la Catalyse du C.N.R.S., 39, boulevard du Onze-Novembre 1918, Villeurbanne, Rhône.)

CHIMIE DES HAUTES TEMPÉRATURES. — *Production de pyrocarbone au four solaire.* Note (*) de MM. **Félix Trombe** et **Michel Ducarroir**, présentée par M. Georges Chaudron.

Sur une surface solide, portée à 1 700-2 000°C au foyer d'un « four solaire », ou encore d'un four à « image » les auteurs obtiennent la dissociation régulière de divers mélanges méthane-hydrogène et le développement continu de pyrocarbone compact et orienté.

Cette opération est susceptible d'être généralisée à de nombreux types de réactions entre un gaz et une surface portée à haute température par intervention d'un rayonnement convergent.

Dans des publications antérieures [(1), (2), (3)] ont été décrits divers types de réactions chimiques qui peuvent être obtenues entre un gaz et une surface solide ou liquide, cette dernière étant chauffée par concentration de rayonnements, en particulier de rayonnement solaire, au foyer d'un miroir parabolique. La surface chauffée, appelée « *front chaud* » en raison de la localisation superficielle de l'apport énergétique, peut atteindre des températures très élevées, limitées surtout par la volatilisation des substances qui la constituent.

Le *front chaud* n'a de contact qu'avec son support et le gaz ambiant avec lequel il peut éventuellement réagir. On peut donc, le plus souvent sans contamination et dans un domaine de température très étendu, réaliser, entre la phase condensée (*front chaud*) et la phase gazeuse, des échanges thermiques ou des réactions de types extrêmement variés.

Une des réactions les plus caractéristiques et qui présente l'avantage de s'effectuer d'une manière continue, consiste à obtenir sur le *front chaud* un dépôt solide par dissociation de la phase gazeuse ambiante. Un tel processus s'apparente à la méthode Van Arkel, bien connue des métallurgistes, mais il présente avec celles-ci de notables différences. Tout d'abord, et c'est un inconvénient, le dépôt sur *front chaud* solaire n'est pas uniformisé, comme le dépôt Van Arkel, par passage d'un courant électrique. Par contre, le dépôt « *front chaud* » est d'une application très générale. On peut obtenir la formation de phases solides conductrices ou non conductrices de l'électricité, de phases stratifiées ou dispersées.

Nous nous sommes proposés dans ce travail d'étudier la dissociation, sous la pression atmosphérique, du méthane, pur ou dilué dans l'hydrogène, au contact d'un *front chaud* solide, constitué de carbone ou d'un métal réfractaire.

Le dispositif opératoire est schématisé sur la figure 1. Le rayonnement solaire issu d'un miroir parabolique, lui-même éclairé par un héliostat à axe vertical, est réfléchi vers le haut (image renversée) par un miroir plan métallique (1); le rayonnement converge à un foyer F′ où se trouve l'extrémité de la tige de graphite 5 constituant le *front chaud.* Le support de cette tige 5, animée d'un mouvement de rotation (1 tr/s) par le moteur 7,

est refroidi par un serpentin 6. L'ensemble est contenu dans un ballon de pyrex 4, où circule par les tubulures 8 et 9 le mélange méthane-hydrogène.

La mise au point en hauteur du foyer F′ sur le *front chaud*, qui se développe sur la baguette 5 et tend à sortir de la zone focale, est obtenue par déplacement vertical très lent du miroir réflecteur 1, entraîné par le moteur 2 et le réducteur 3. Les déplacements latéraux de l'ensemble du dispositif se font sur les rails 10 et des glissières perpendiculaires non représentées sur la figure 1.

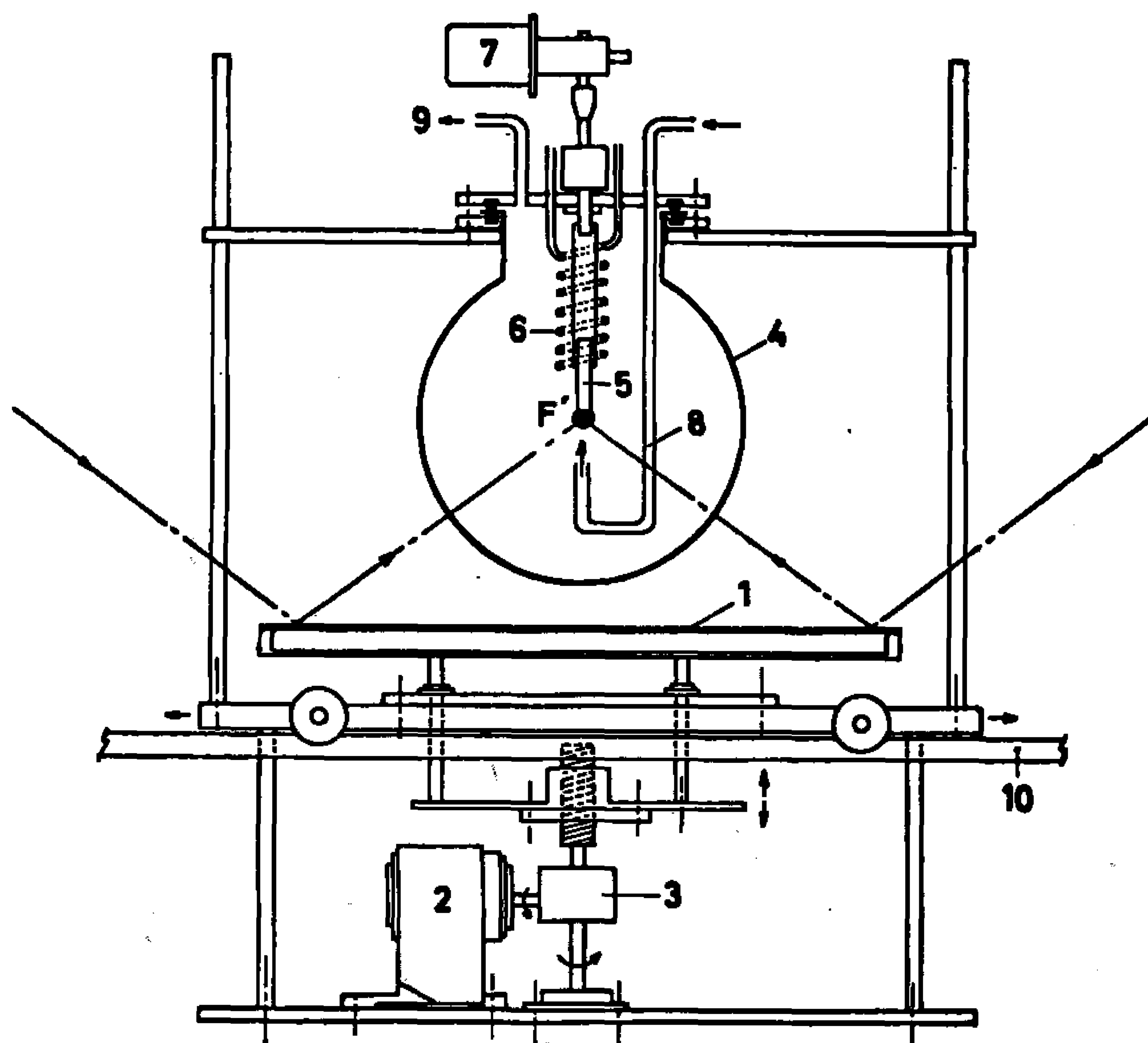


Fig. 1.

La disposition en *image renversée*, représentée sur la figure 1, permet d'attaquer le *front chaud* de bas en haut et de faire coïncider le sens du courant de gaz avec les courants de convection naturelle. De plus, les gaz entraînant dans certains cas des fumées, ce sont les parties hautes du ballon qui deviennent obscures. Les parties inférieures restent claires et par conséquent transparentes pour le rayonnement solaire.

Dans nos essais, le miroir plan métallique étant assez imparfait, la dispersion du rayonnement n'a pas permis d'opérer au-dessus de 2 000°C, la puissance mise en jeu au foyer F′ étant de l'ordre de 1000 W.

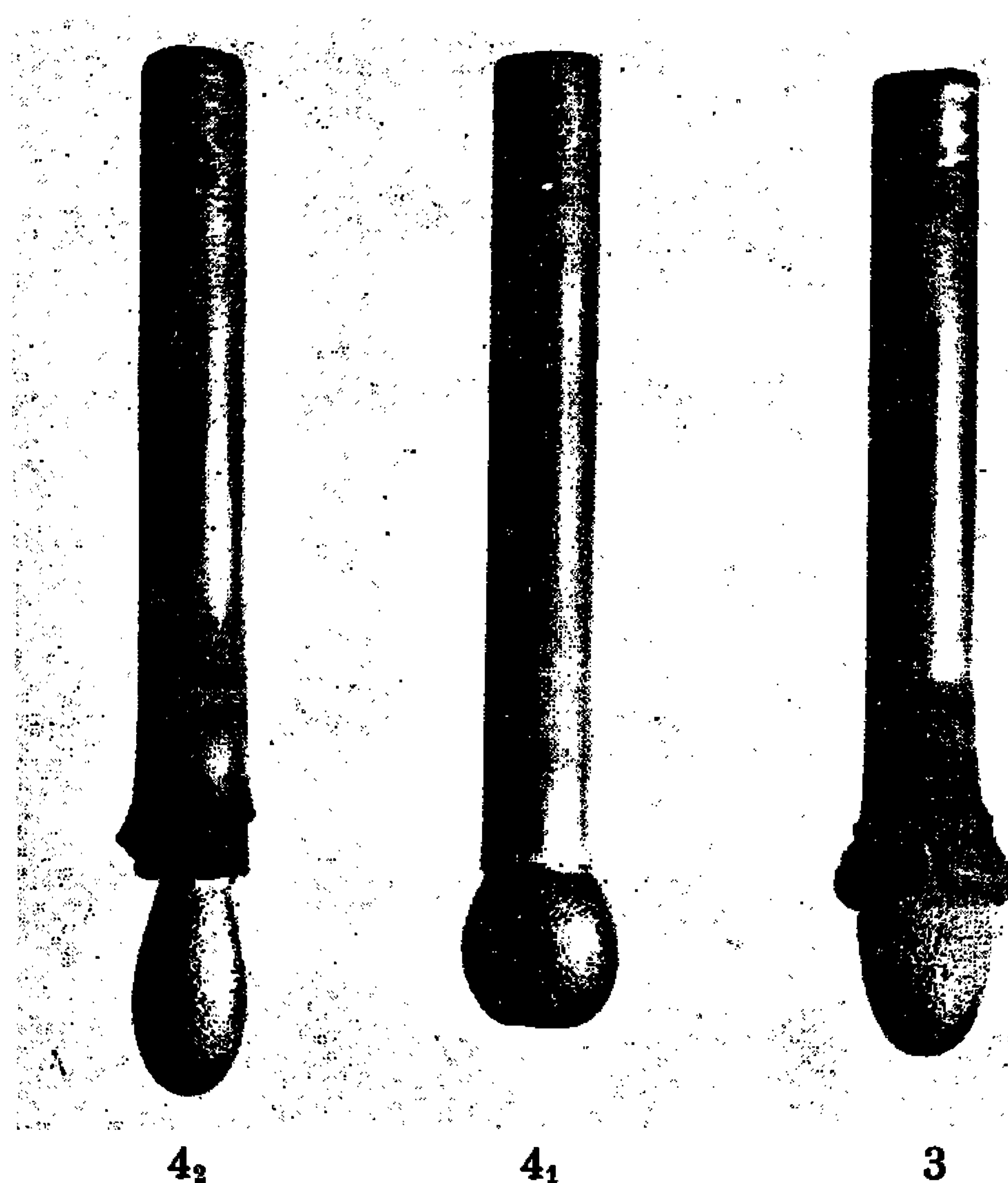
Le débit du mélange $CH_4 . H_2$, constant pour toutes les opérations, est de 1350 cm^3.mn.

Nous avons essayé, en plus du méthane pur, les compositions suivantes de la phase gazeuse, chacune d'elles correspondant à plusieurs essais.

TABLEAU I.

	Composition n°							
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
CH_4 (%).........	63	56,5	47,5	41,5	32	26	20,5	10,5
H_2 (%)..........	37	43,5	52,5	58,5	68	74	79,5	89,5

La quantité de noir de carbone formé est très importante pour le méthane pur; elle diminue considérablement lorsque la proportion d'hydrogène est suffisante. Si la pression partielle du méthane est inférieure à 0,4 atm, il n'y a plus de formation de noir; le ballon reste clair en totalité. Le dépôt est constitué par du pyrocarbone présentant une orientation en forme de



4_2 4_1 3

Fig. 2.

gerbe renversée, l'axe sénaire du graphite restant parallèle à la direction moyenne du rayonnement convergent en chaque point de l'échantillon.

Nous donnons sur la figure 2 les photographies de quelques échantillons de pyrocarbone (compositions 3 et 4 du tableau I). Les échantillons 4_1 et 4_2 sont obtenus avec des phases gazeuses de même composition, mais le foyer F′ a été déplacé plus rapidement pour l'échantillon 4_2 que pour l'échantillon 4_1.

La densité des échantillons varie suivant les essais de 1,3 à plus de 2. Les densités élevées correspondent à des titres en CH_4 de la phase gazeuse inférieure à 25 %; les densités les plus faibles, à des titres voisins de 50 %. En l'absence de mesures précises de la température de surface des échantillons et en nous référant à des expériences antérieures [4], nous estimons

que les opérations donnant des densités faibles ont été réalisées entre 1600 et 1700°C et celles donnant des densités fortes au voisinage de 2 000°C. Par ailleurs, la vitesse de croissance décroît en même temps que le titre en CH_4. On a de l'ordre de 800 mg/cm²/h pour une pression partielle de 0,5 atm de méthane et de 100 à 200 mg/cm²/h pour 0,1 atm.

D'après les essais précédents, les températures de traitement sont un peu insuffisantes pour obtenir régulièrement une densité élevée (> 2), du dépôt de pyrocarbone. Par ailleurs, la masse thermique du système étant très faible et la surface rayonnante importante, la température superficielle varie au cours d'un même essai.

Nous nous proposons, pour remédier à ces inconvénients, d'opérer dans des *fours solaires à cavité*, à faible perte d'énergie et dont la surface interne, qui deviendrait la surface de dissociation, est relativement beaucoup plus grande que la surface chauffée directement au foyer.

(*) Séance du 20 février 1967.

(1) F. Trombe, M. Foëx et Ch. Henry la Blanchetais, *Colloque international du C.N.R.S.*, n° 85, 1961, p. 377-382.
(2) F. Trombe et M. Foëx, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 44.
(3) F. Trombe et M. Foëx, *Colloque international du C.N.R.S.*, n° 85, 1961, p. 343-365.
(4) Groupe d'Étude Français du Carbone, *Les Carbones*, II, Masson, Paris, 1965. p. 819.

(*Laboratoire de l'Energie Solaire du C. N. R. S.,
Montlouis (Pyr.-Orientales).*

ÉLECTROCHIMIE. — *Détermination de pK de monoacides par mesures de f. é. m. de piles avec jonction liquide.* Note (*) de M. **Jean-Charles Pariaud**, Mlle **Josette Dumas** et M. **Roger Mauger**, présentée par M. Georges Champetier.

On peut obtenir les *p*K de monoacides grâce aux f. é. m. de piles avec jonction liquide. On emploie une électrode au calomel (KCl saturé). Avec une électrode à hydrogène, on aboutit à une quantité Σ assimilable à un potentiel normal. Avec une électrode de verre, la quantité Σ′, analogue à Σ, dépend de l'emploi d'un électrolyte de référence; l'utilisation en potentiel de cette pile évite l'obligation d'établir une échelle de pH.

Une pile avec jonction liquide permet, en général, la détermination des pH. Dans le cas d'un milieu hydroorganique, il serait nécessaire d'établir une échelle de pH. Pour éviter cette difficulté, on utilise la f. é. m. de la pile avec jonction liquide en milieu hydroorganique.

Il est possible de remplacer l'électrode à hydrogène par une électrode de verre ([1]).

La f. é. m. de la pile (I) définie par le schéma suivant :

(I) Pt, H_2 | RH(m_1), RK(m_2), KCl(m_3) solvant X, eau Y ¦ KCl saturé aqueux | Hg_2Cl_2—Hg

s'exprime par

$$E = E^0_{Hg} - k\log a_{Cl^-} - k\log a_{H^+} + E_j,$$

soit

$$E = E^{0'}_{Hg} - k\log a_{H^+} + E_j, \tag{A}$$

$E^{0'}_{Hg}$ est la somme du potentiel normal de l'électrode au calomel et du terme $-k\log(a_{Cl^-})_{KCl\,sat.}$ constant. E_j est le potentiel de jonction liquide entre KCl saturé aqueux et l'électrolyte dans le milieu solvant.

La constante de dissociation de RH est

$$K = a_{H^+}\frac{a_{R^-}}{a_{RH}} = m_{H^+}\frac{m_{R^-}}{m_{RH}}\gamma_{H^+}\frac{\gamma_{R^-}}{\gamma_{RH}}. \tag{B}$$

Elle est introduite sous forme de *p*K dans la relation (A) :

$$\frac{E - E^{0'}_{Hg}}{k} + \log\frac{m_{RH}}{m_{R^-}} = pK - \log\frac{\gamma_{RH}}{\gamma_{R^-}} + \frac{E_j}{k}. \tag{C}$$

Par soustraction d'un terme E^0_j/k aux deux membres de cette égalité, on obtient

$$\frac{E - E^{0'}_{Hg} - E^0_j}{k} + \log\frac{m_{RH}}{m_{R^-}} = pK - \log\frac{\gamma_{RH}}{\gamma_{R^-}} + \frac{E_j - E^0_j}{k} \equiv pK', \tag{D}$$

E^0_j serait le potentiel de jonction liquide entre KCl saturé aqueux et une solution de force ionique nulle, dans le milieu hydroorganique considéré.

L'équation (D) se prête à la détermination de pK : Quand la force ionique μ tend vers zéro, les coefficients d'activité γ_{RH} et γ_{R-} tendent vers 1, E_j vers E_j^0, et le membre de gauche de l'équation (D) vers pK.

Le terme $\Sigma \equiv E_{Hg}^{0'} + E_j^0$ est indépendant de l'électrolyte et assimilable à un potentiel normal. Il est déterminé comme tel [2] par mesures de f. é. m. de la pile (I) dans laquelle on a remplacé l'électrolyte par des solutions de HCl de molalité m variable : l'équation (A) exprimant la f. é. m. de la pile (I) devient

$$\text{(E)} \qquad E + E(m) = E_{Hg}^{0'} + E_j - kB' m_{HCl},$$

avec

$$\log\gamma_{H+} = \log\gamma_{Cl-} = \log\gamma_{\pm HCl} = -S'\sqrt{m_{HCl}} + B' m_{HCl},$$

$$E(m) \equiv k \log m_{HCl} - kS'\sqrt{m_{HCl}},$$

$E(m)$ est une quantité calculable. Quand m_{HCl} tend vers zéro, E_j tend vers la valeur E_j^0. L'ordonnée à l'origine de la courbe représentant

$$E + E(m) = f(m_{HCl})$$

fournit le terme Σ.

On connaît $m_{RH} = m_1$ et $m_{R-} = m_2$ dans le cas où l'acide est suffisamment faible pour négliger m_{H+} devant les autres concentrations. Dans le cas contraire, $m_{RH} = m_1 - m_{H+}$ et $m_{R-} = m_2 + m_{H+}$. On procède comme Harned et ses collaborateurs [3], au calcul de m_{H+} par approximations successives. La première valeur de m_{H+} est zéro et les autres valeurs sont obtenues par

$$(m_{H+})_n = K'_n \frac{m_1 - (m_{H+})_{n-1}}{m_2 + (m_{H+})_{n-1}}.$$

Quand la force de l'acide est telle que le nombre d'approximations sur le calcul de m_{H+} est grand, on peut encore adopter une méthode de Harned [3] :

A partir de la relation (A) :

$$\frac{E - E_{Hg}^{0'} - E_j^0}{k} - \frac{E_j - E_j^0}{k} + \log\gamma_{H+} = -\log m_{H+},$$

on écrit

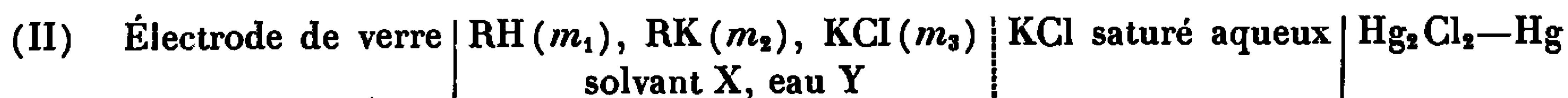
$$\log m'_{H+} = -\frac{E - E_{Hg}^{0'} - E_j^0}{k} + S'\sqrt{\mu}$$

et

$$pK' = \frac{E - E_{Hg}^{0'} - E_j^0}{k} + \log\frac{m_1 - m'_{H+}}{m_2 + m'_{H+}}.$$

Les valeurs de pK' obtenues sont toujours extrapolées, de façon habituelle, à force ionique nulle, pour conduire à pK.

Dans le cas où l'électrode à hydrogène est remplacée par une électrode de verre, la nouvelle pile



(II) Électrode de verre | RH (m_1), RK (m_2), KCl (m_3) solvant X, eau Y ¦ KCl saturé aqueux | Hg_2Cl_2—Hg

a une f. é. m.

$$\text{(F)} \qquad E' = -E^{0'}_{Hg} - E_j + E^0_v + k' \log a_{H^+}.$$

Le terme E^0_v, analogue à un potentiel normal pour l'électrode de verre, peut être éliminé en prenant un électrolyte de référence, tel une solution de HCl de molalité définie. Ainsi apparaissent les termes E_R et E'_R de référence, dans la relation entre E et E' ([1]), que nous appliquons à tous les acides :

$$\text{(G)} \qquad E = \alpha(E' - E'_R) + E_R + \beta_j - \beta_{j R} \quad (^1);$$

$$\alpha \equiv -\frac{k}{k'} \qquad \text{et} \qquad \beta_j \equiv (\alpha + 1) E_j.$$

Cette valeur de E est introduite dans l'équation (C). Dans cette nouvelle forme, on ajoute à chaque membre de l'égalité la quantité $\alpha(E^0_j/k)$ et on obtient

$$\text{(H)} \qquad \frac{\alpha(E' - E'_R) + E_R - E^{0'}_{Hg} - \beta_{j R} + \alpha E^0_j}{k} + \log\frac{m_{RH}}{m_{R^-}} = pK - \log\frac{\gamma_{RH}}{\gamma_{R^-}} + \alpha\frac{E^0_j - E_j}{k}.$$

La quantité

$$\Sigma' \equiv E^{0'}_{Hg} - E_R - \alpha E^0_j + \beta_{j R}$$

joue un rôle identique pour la détermination de pK à celui de Σ. Elle est aussi obtenue de la même façon :

la relation (E) modifiée par la relation (H) devient

$$\text{(I)} \qquad \alpha(E' - E'_R) + E(m) = E^{0'}_{Hg} - \alpha E_j - E_R + \beta_{j R} - kB' m_{HCl};$$

l'ordonnée à l'origine de la fonction $\alpha(E' - E'_R) + E(m) = f(m_{HCl})$ est Σ'.

Le terme Σ' dépend de E_R et $\beta_{j R}$, donc de la molalité de l'acide chlorhydrique de référence. On peut calculer ou déterminer expérimentalement E_R, mais $\beta_{j R}$ est inconnu. La présence de $\beta_{j R}$ signifie l'obligation d'avoir la même solution HCl de référence pour déterminer Σ' et pour l'appliquer à la détermination de pK. Cet inconvénient est propre au couple électrode de verre-électrode au calomel (KCl saturé) et n'est pas le fait de l'électrode de verre seule ([4]). On l'évitera en déterminant au préalable les valeurs de Σ' pour différentes molalités m_R de solutions chlorhydriques.

Les termes $\beta_{j R}$ et E^0_j étant totalement inconnus, seule l'expérience pouvait montrer si l'extrapolation de la fonction

$$\alpha(E' - E'_R) + E(m) = f(m_{HCl})$$

était graphiquement possible.

Cette extrapolation est possible en milieu aqueux :

$$\alpha_W = -1\ (^1) \qquad \text{et} \qquad \Sigma'_W = E^{0'}_{Hg} + E^0_j - E_R, \qquad \text{car} \qquad \beta_{jR} \text{ est nul } (^1).$$

Avec $10^{-3} < m_{HCl} < 10^{-2}$ et $m_R = m/10$, nous avons obtenu :

$$\Sigma'_W = -61{,}7\ \text{mV}.$$

Si l'extrapolation est possible en milieu hydroorganique, on pourra déterminer Σ'_S, en connaissant préalablement α_S.

Les mesures de f. é. m. de piles avec jonction liquide peuvent donc conduire à une détermination de pK de monoacides. De plus, par la pile (II), il ne semble pas plus difficile de mesurer des f. é. m. que des pH. L'emploi de f. é. m. en milieu hydroorganique élimine certains des problèmes posés par l'emploi des pH.

(*) Séance du 20 février 1967.

(1) J.-C. PARIAUD, J. DUMAS et R. MAUGER, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 155.

(2) D. J. G. IVES et G. J. JANZ, *References Electrodes Theory and Practice*, Academic Press Publishers, 1961, chap. I.

(3) H. S. HARNED et B. B. OWEN, *The Physical chemistry of electrolytic solutions*, Reinhold Publishing Corporation, 3e éd., 1958, chap. 15, paragr. 4.

(4) J.-P. MOREL, P. SEGUELA et J.-C. PARIAUD, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1326.

(*Laboratoire de Chimie physique,*
Faculté des Sciences de l'université Mohammed V,
avenue Moulay-Chérif, Rabat, Maroc.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur la mobilité électrophorétique de particules en suspension assimilées à de « gros ions ».* Note (*) de MM. **Jean Guastalla** et **Alexandre Gouskov**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans l'équilibre entre suspension (poudre de silice) et solution, on fait intervenir la présence autour de la particule d'un feuillet électrique constitué par une assise de molécules d'eau orientées; on attribue une capacité à la particule. La charge de la particule, très faible et traitée comme si elle était rassemblée en son centre, permet de l'assimiler à un gros ion. Présomptions numériques.

Les théories couramment admises (couche ionique diffuse), concernant la charge électrique des particules colloïdales et leur mobilité électrophorétique, rendent compte difficilement de certains faits expérimentaux ([1]). On tentera ici d'imaginer un modèle de particule colloïdale dont les propriétés s'expliqueront sans qu'on fàsse appel à la couche diffuse; la particule sera traitée comme un « gros ion » à peu près complètement dépourvu d'interactions avec les ions compensateurs, et l'on appliquera la loi de Stokes pour évaluer sa mobilité. Le fait que le rayon de la particule s'élimine dans l'expression de la mobilité, et certaines concordances d'ordre de grandeur entre les résultats approximatifs du calcul et les résultats expérimentaux, paraissent apporter des présomptions en faveur des hypothèses formulées.

Les résultats expérimentaux auxquels on se reportera (obtenus par A. Gouskov) sont relatifs à des mesures sous microscope des mobilités de grains de poudre de silice fondue en suspension dans diverses solutions aqueuses, et à certaines mesures analogues effectuées sur une poudre de verre. Le dispositif utilisé (cellules et électrodes) ([2]) permettait d'étudier l'électrophorèse de particules en suspension dans des solutions acides ou salines relativement concentrées.

L'exemple choisi pour étayer les considérations ci-dessous sera celui de particules de silice en suspension dans l'eau ou dans des solutions de HCl.

On admettra que chaque grain de silice, au contact de la solution, s'entourera essentiellement de molécules d'eau dont la première assise au moins prendra une orientation préférentielle par rapport à la surface de la particule (ici pôle positif du dipôle tourné vers la particule), et constituera un *feuillet électrique*. Soit ΔV la différence de potentiel au passage de ce feuillet.

Par ailleurs, la présence d'eau créera à la surface du grain de silice des groupes acides capables de perdre ou d'échanger des protons.

Sous l'effet de cette différence de potentiel ΔV et des différences de potentiel chimique des protons entre la solution et la surface de la silice, la particule, au contact de l'eau ou de la solution, va tendre à perdre (ou à gagner) des protons, et à acquérir une charge électrique Q, laquelle

va modifier son potentiel électrique de $\Delta V'$ par rapport à celui de la solution. Les protons s'échangeront statistiquement entre particule et solution, de sorte que les sites chargés négativement présenteront un caractère *mouvant* qui nous autorise à traiter la particule comme si sa surface était conductrice, et à lui affecter une *capacité*; pour un grain éloigné de toute paroi, et grossièrement assimilable à une sphère de rayon r, cette capacité C sera approximativement égale à $r\varepsilon$, si ε est la constante diélectrique du liquide environnant. Ainsi la charge électrique Q de la particule sera

$$Q = C\Delta V' \sim r\varepsilon\Delta V'. \tag{1}$$

L'équilibre électrochimique des protons entre solution (indices 1) et particules (indices 2) pourra s'écrire

$$kT \ln\frac{f_2 c_2}{f_1 c_1} + \frac{(\Delta\mu_0)_1^2}{\mathcal{N}} + e_+(\Delta V)_1^2 + e_+(\Delta V')_1^2 = 0 \tag{2}$$

ou, en remplaçant $\Delta V'$ par $Q/r\varepsilon$ (1) :

$$kT \ln\frac{f_2 c_2}{f_1 c_1} + \frac{(\Delta\mu_0)_1^2}{\mathcal{N}} + e_+(\Delta V)_1^2 + e_+\frac{Q}{r\varepsilon} = 0 \tag{3}$$

où $f_1 c_1$ et $f_2 c_2$ sont les activités des protons, respectivement dans la solution et dans la zone superficielle de la particule; $(\Delta\mu_0)_1^2$, la différence de potentiel chimique standard du proton entre solution et zone superficielle de la particule; $\mathcal{N}$, le nombre d'Avogadro; e_+, la charge élémentaire positive.

On en tire la charge de la particule à l'équilibre

$$Q = \frac{-r\varepsilon}{e_+}\left[kT \ln\frac{f_2 c_2}{f_1 c_1} + \frac{(\Delta\mu_0)_1^2}{\mathcal{N}} + e_+(\Delta V)_1^2\right]. \tag{4}$$

Tentons d'évaluer très grossièrement l'ordre de grandeur de $(\Delta V)_1^2$. Parmi diverses hypothèses sur la structure de la première assise de molécules d'eau, choisissons une hypothèse moyenne (densité superficielle des molécules d'eau de la première assise : 10^{15} par centimètre carré; dipôles inclinés de 30° sur la surface de la particule). La différence de potentiel de passage du feuillet, dans le vide, serait alors approximativement égale à 0,01 u. é. s. C. G. S. (ou 3 V). Mais le feuillet est interposé entre la particule et une solution aqueuse, et les sites capables de perdre des protons se trouvent peut-être au niveau même du feuillet. On tiendra compte de ces particularités en écrivant $\Delta V = \Delta V_{(\text{vide})}/\varepsilon'$, où ε' est une constante diélectrique fictive dont il est difficile de préciser si elle est supérieure ou inférieure à celle de l'eau. Dans notre recherche d'un grossier ordre de grandeur de Q, nous attribuerons à ε' la même valeur qu'à ε, soit 80, d'où $\Delta V \sim 1{,}2.10^{-4}$ u. é. s. C. G. S. Dans ces conditions la valeur de $e_+\Delta V$, soit environ 6.10^{-14} ergs, est tout à fait du même ordre de grandeur que kT aux températures habituelles (4.10^{-14} ergs). Ainsi la somme des termes entre crochets dans la relation (4) se maintiendra vraisemblablement dans

le même domaine d'ordres de grandeur. Pour poursuivre nos évaluations très grossières, supposons nulle la somme des termes d'équilibre chimique. On écrira alors $Q \sim - r . 10^{-2}$ u. é. s. C. G. S.; soit, pour une particule de 1 μ de rayon : $Q \sim - 10^{-6}$ u. é. s. C. G. S., ce qui correspond à 2 000 charges élémentaires. Ce nombre est *extrêmement faible;* il signifierait qu'à la surface de la particule, à l'équilibre, un site seulement aura perdu un proton, sur 10 000 sites environ qui auraient pu en perdre un.

Le caractère statistique des sites superficiels chargés nous amène à traiter la charge de la particule comme si elle était rassemblée en son centre. Or les ions compensateurs en solution ne peuvent pas s'approcher très près du centre, porteur d'une charge qui par ailleurs n'est pas très élevée. Le travail à fournir pour éloigner à l'infini un ion compensateur proche de la surface de la particule est de l'ordre de kT [3], ce qui paraît nous autoriser à considérer la particule comme un gros ion à peu près complètement indépendant et à calculer sa mobilité dans un champ $E_0 = 1$ V (ou 1/300 u. é. s. C. G. S) en appliquant la loi de Stokes :

$$(5) \qquad v = \frac{-QE_0}{6\pi\eta r} = \frac{E_0 \varepsilon}{6\pi\eta e_+}\left[kT \ln \frac{f_2 c_2}{f_1 c_1} + \frac{(\Delta\mu_0)_1^2}{\mathcal{N}} + e_+ (\Delta V)_1^2\right].$$

On voit tout d'abord que *le rayon de la particule s'élimine*, ce qui est en accord avec un fait expérimental bien connu.

Évaluons grossièrement l'ordre de grandeur de la mobilité v dans les mêmes hypothèses simplificatrices que ci-dessus. Le calcul donne $v \sim 2\ \mu$/s. Or les mobilités mesurées par Gouskov (et celles qu'on trouve dans la littérature) sont en général de quelques microns par seconde dans un champ de 1 V/cm.

Sur les courbes établies expérimentalement par Gouskov (mobilités en fonction des logarithmes des concentrations en HCl, NaCl, etc. des diverses solutions), on constate ce qui suit. Pour la silice dans des solutions de HCl, les mobilités restent constantes dans un certain domaine de concentrations, puis décroissent. Gouskov lie le palier de mobilité à la solubilité de la silice dans l'eau (pour des particules de verre dans des solutions de NaCl, le palier est plus long, du fait de la plus grande solubilité du verre dans l'eau). Pour la silice dans des solutions de KCl ou NaCl, la mobilité commence par croître, puis décroît; la croissance du début pourrait être liée à des échanges entre cations alcalins et protons à la surface de la particule.

Pour interpréter les portions décroissantes des courbes, dans le cadre de nos hypothèses, écrivons la relation (5) en groupant les termes qu'on peut considérer comme constants (au moins dans le cas qui nous occupe), puis dérivons par rapport à $\log f_1 c_1$:

$$(6) \qquad \frac{dv}{d \log f_1 c_1} = \frac{-2{,}3\, kTE_0 \varepsilon}{6\pi\eta e_+} \sim -2{,}7 . 10^{-4}.$$

Or, sur les courbes de Gouskov, dans le domaine où les mobilités décroissent linéairement avec log c_1, la mobilité diminue de 2 à 2,5 μ/s lorsque la concentration croît dans la proportion de 1 à 10.

(*) Séance du 27 février 1967.

(1) *Cf.* en particulier E. Keh, Cl. Gavach et J. Guastalla, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1488.

(2) *Cf.* A. Gouskov, *Thèse de Spécialité*, Montpellier, 18 juin 1966.

(3) C'est tout à fait l'ordre de grandeur du travail à fournir pour écarter un ion K^+ d'un ion Cl^-, en solution aqueuse, à partir de leur distance minimale jusqu'à l'infini.

(*Département de Physicochimie colloïdale du C. N. R. S.*, B. P. n° 1018, *Montpellier, Hérault.*)

ÉLECTROCHIMIE APPLIQUÉE. — *Influence de la pureté de l'alcool propargylique sur son aptitude à l'inhibition de la corrosion du fer en milieu acide.* Note (*) de MM. **Michel Mabile** et **Jean Talbot**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les travaux de S. Jeannin [(1), (3)], Cappelaere et G. Montel [(2), (3)] ont montré que l'action inhibitrice de l'alcool propargylique sur la corrosion du fer en milieu acide dépendait de la pureté de l'alcool. Ainsi, la fraction « queue de distillation » possède un pouvoir inhibiteur beaucoup plus élevé que la fraction « cœur de distillation ».

Dans ce travail, nous nous sommes proposé de déterminer la nature de l'impureté inhibitrice contenue dans l'alcool propargylique. Pour cela, nous avons tout d'abord étudié les fractions d'alcool de pureté différente par chromatographie en phase vapeur (*fig.* 1). Les échantillons sont obtenus par distillation fractionnée sur colonne à bande tournante, ce qui permet d'obtenir un distillat formé d'alcool propargylique pur, et une fraction concentrée en impuretés qui reste dans le ballon. Parallèlement à l'étude en chromatographie analytique, nous avons déterminé l'action inhibitrice de chaque fraction (tableau I) en mesurant par la méthode potentiocinétique l'intensité du courant de corrosion, dans des solutions avec ou sans inhibiteur. Les essais sont effectués avec du fer Armco immergé dans une solution aqueuse de chlorure de sodium à 3 %, pH 1. Le taux d'inhibition est défini par la relation $\tau = [(i_0 - i_c)/i_0] \times 100$; i_c et i_0 sont les intensités du courant de corrosion dans les solutions avec et sans inhibiteur.

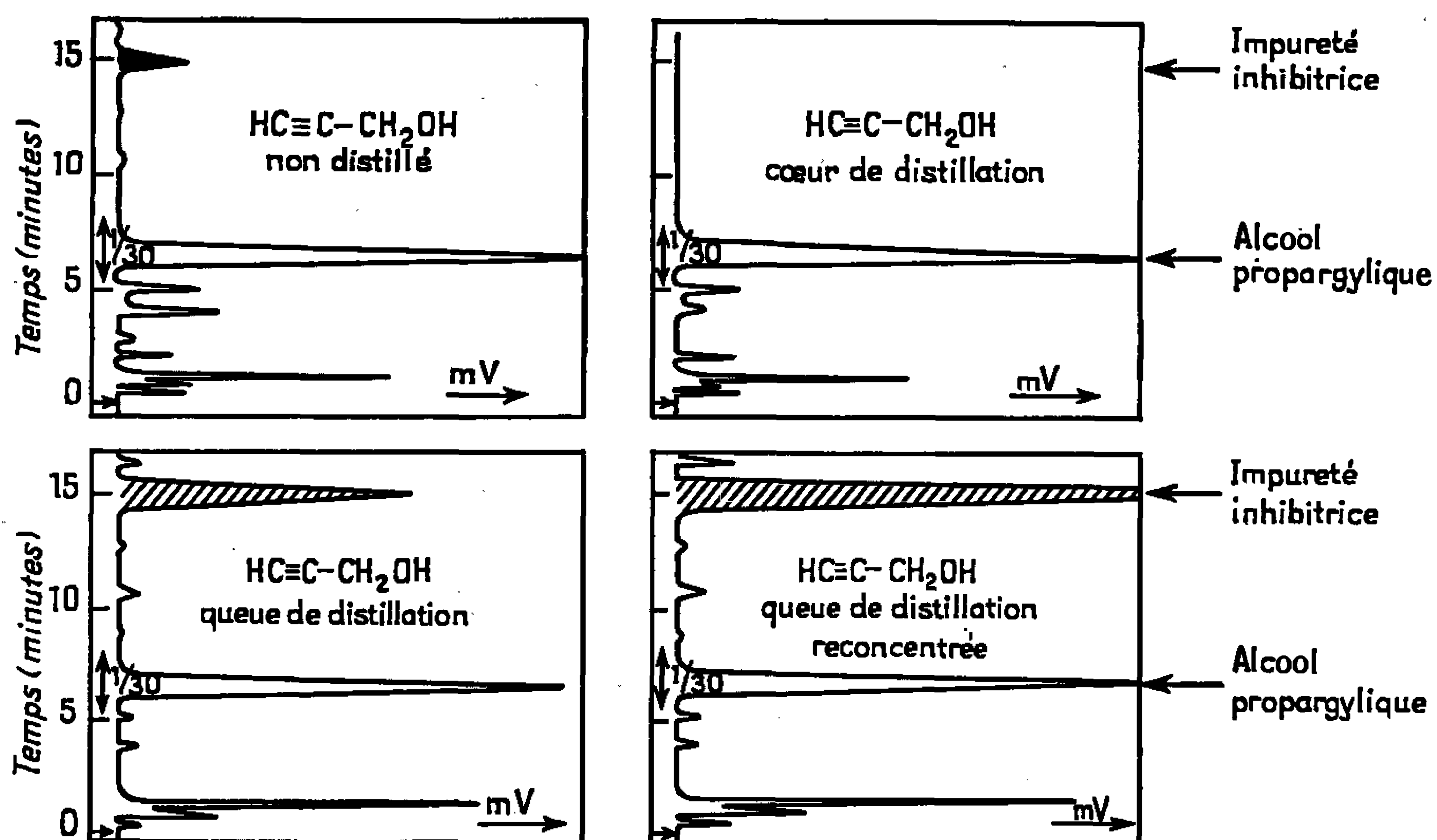
TABLEAU I.

Fraction étudiée.	Taux d'inhibition (%).
Cœur de distillation	0
Alcool non distillé	24
Queue de distillation	39
» » reconcentrée	52

La comparaison des résultats apportés par les deux méthodes d'étude nous permet d'observer que l'activité inhibitrice de chaque fraction d'alcool est en étroite relation avec la concentration de l'impureté principale dans la fraction considérée; cette impureté apparaît pour un temps de rétention de 15 mn dans les conditions de travail que nous nous étions fixées. On constate en effet (*fig.* 1) que le chromatogramme relatif à la fraction « cœur de distillation », dont l'activité inhibitrice est nulle, ne présente pas le pic de l'impureté. Par contre, la surface de ce pic est petite

sur le chromatogramme correspondant au produit non distillé, dont l'activité inhibitrice est moyenne, et beaucoup plus importante sur les chromatogrammes relatifs aux fractions « queue de distillation » dont l'effet inhibiteur est élevé.

Nous avons extrait ce composé actif par chromatographie préparative en phase vapeur à partir de la fraction « queue de distillation » reconcentrée en impuretés, puis nous avons soumis le produit extrait à différentes analyses physicochimiques.



Étude par chromatographie en phase vapeur, des fractions d'alcool propargylique de pureté différente.

Les pourcentages obtenus par *l'analyse centésimale* (C = 72,80 %; H = 7,67 %; O = 19,53 %) nous ont permis d'attribuer au composé la formule brute : $(C_5H_6O)_n$.

L'étude du produit en *spectroscopie infrarouge* a mis en évidence les groupements fonctionnels suivants :

$\nu = 3\,400$ cm^{-1}	→	fonction	OH
$\nu = 3\,300$	→	»	H—C≡
$\nu = 2\,120$	→	»	—C≡C—
$\nu = 1\,620$	→	»	>C=C<
$\nu = 1\,050$	→	»	CH_2—OH

L'existence d'une bande à 3 400 cm^{-1} laisse supposer que le produit est soumis à une forte association par liaisons hydrogène, puisque dans le cas contraire, la fonction alcool libre apparaît à 3 600 cm^{-1}. D'autre part,

la liaison éthylénique est mise en évidence à 1620 cm^{-1}, alors qu'elle est située généralement vers de plus hautes fréquences : 1650-1680 cm^{-1}. Ce déplacement de la bande d'absorption est caractéristique de la conjugaison d'une liaison éthylénique avec un système insaturé.

Les résultats fournis par l'étude des *spectres de résonance magnétique nucléaire* sont groupés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Déplacement chimique δ (10^{-6}).	Fonctions.	Nombre de protons.	Multiplicité des pics.	Constante de couplage J (c/s).
$2,93 \pm 0,02$.........	Acétylénique H—C≡	1	8	0,3
$3,75 \pm 0,02$.........	Alcool —OH	1	1	–
$4,06 \pm 0,02$.........	Méthylène —CH_2—	2	3	1,6
$5,55 \mp 0,02$.........	Vinylique $CH_2=C<$	2	24	–

On constate qu'ils sont en bon accord avec ceux apportés par la spectroscopie infrarouge.

(*) Séance du 6 février 1967.

(1) S. JEANNIN, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 376.
(2) M. CAPPELAERE et G. MONTEL, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 379.
(3) M. CAPPELAERE, S. JEANNIN et G. MONTEL, 1er *Symposium européen sur les Inhibiteurs de Corrosion*, Ferrare (*Annali dell' Universita di Ferrara*, 1961, p. 359).

(*Laboratoire de Génie chimique,*
École Nationale Supérieure de Chimie de Paris,
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Diffusion dans le système cobalt-nickel.* Note (*) de MM. **Michel Badia** et **Alain Vignes**, présentée par M. Georges Chaudron.

Par analyse ponctuelle au microanalyseur à sonde électronique, on a déterminé les coefficients d'hétérodiffusion et d'interdiffusion du système cobalt-nickel, leurs variations avec la température et la composition.

La détermination du coefficient d'interdiffusion $\mathcal{D}_{AB}$ d'un alliage binaire s'effectue à partir de couples de métaux purs, constitués par deux pastilles soudées. Après recuit de diffusion, les courbes « concentration-pénétration » de chaque élément sont généralement déterminées à l'aide du microanalyseur à sonde électronique. Ces courbes permettent de calculer,

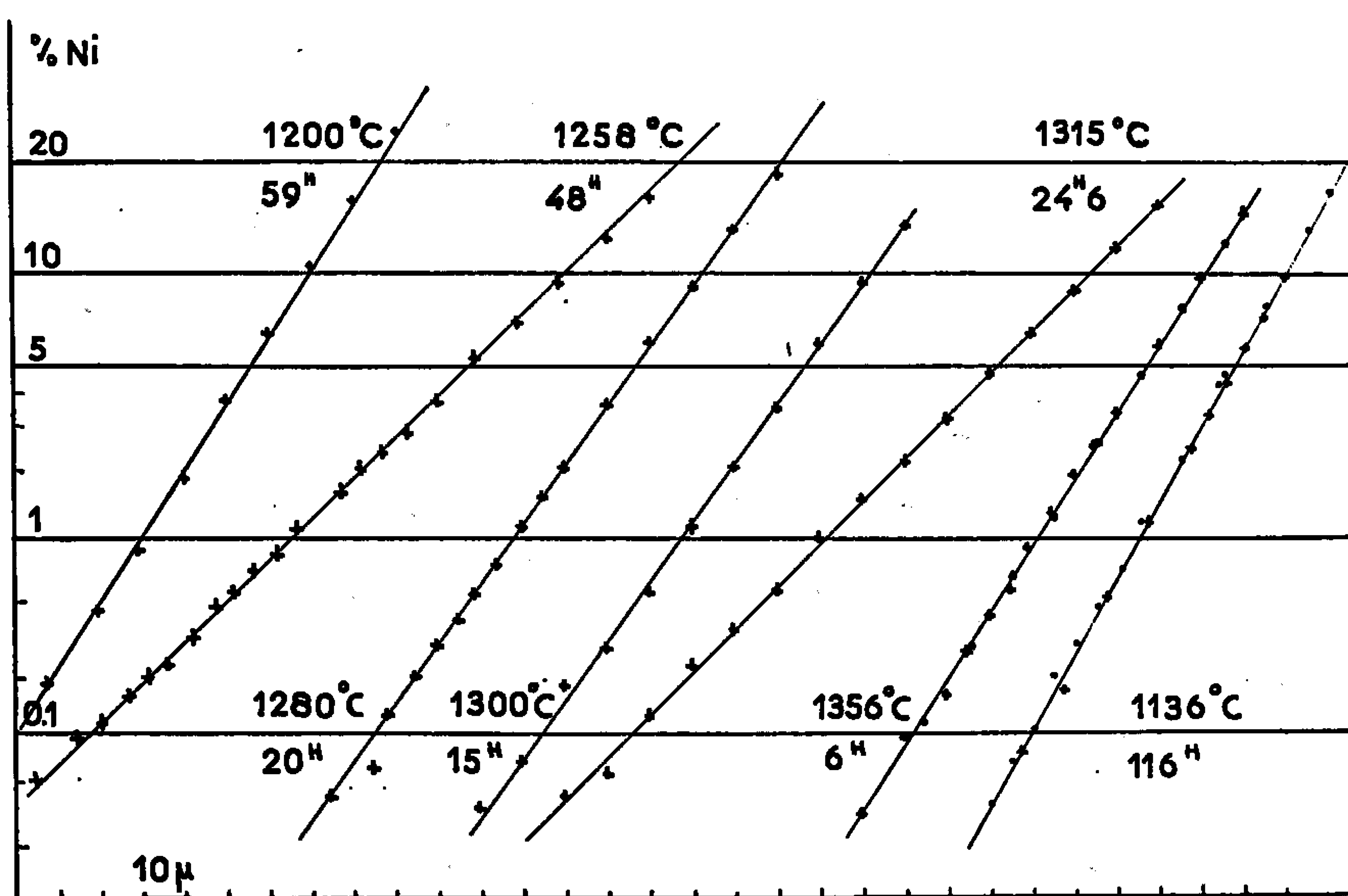


Fig. 1. — « Droites de Hall » pour l'hétérodiffusion du nickel dans le cobalt.

par la méthode de Matano, la valeur du coefficient d'interdiffusion pour chaque composition.

La détermination des coefficients de diffusion de traces d'un élément A dans un métal pur B, s'effectue en général à partir de couples constitués par un dépôt mince d'un isotope de l'élément A sur une pastille de métal B. Après recuit de diffusion, par des mesures d'activité des sections du couple, on évalue le coefficient d'hétérodiffusion.

A l'aide d'un microanalyseur « C.A.M.E.C.A. » et à partir de couples (semi-infinis) de métaux purs, on a déterminé simultanément les valeurs des coefficients d'hétérodiffusion et d'interdiffusion du système cobalt-nickel.

Plusieurs déterminations par radiotraceurs des coefficients d'hétérodiffusion du cobalt dans le nickel [(2), (3), (4)] et du nickel dans le cobalt [(4), (5), (6)], ont été effectuées. On constate des divergences très nettes entre les résultats (*fig.* 2). Quant au coefficient d'interdiffusion,

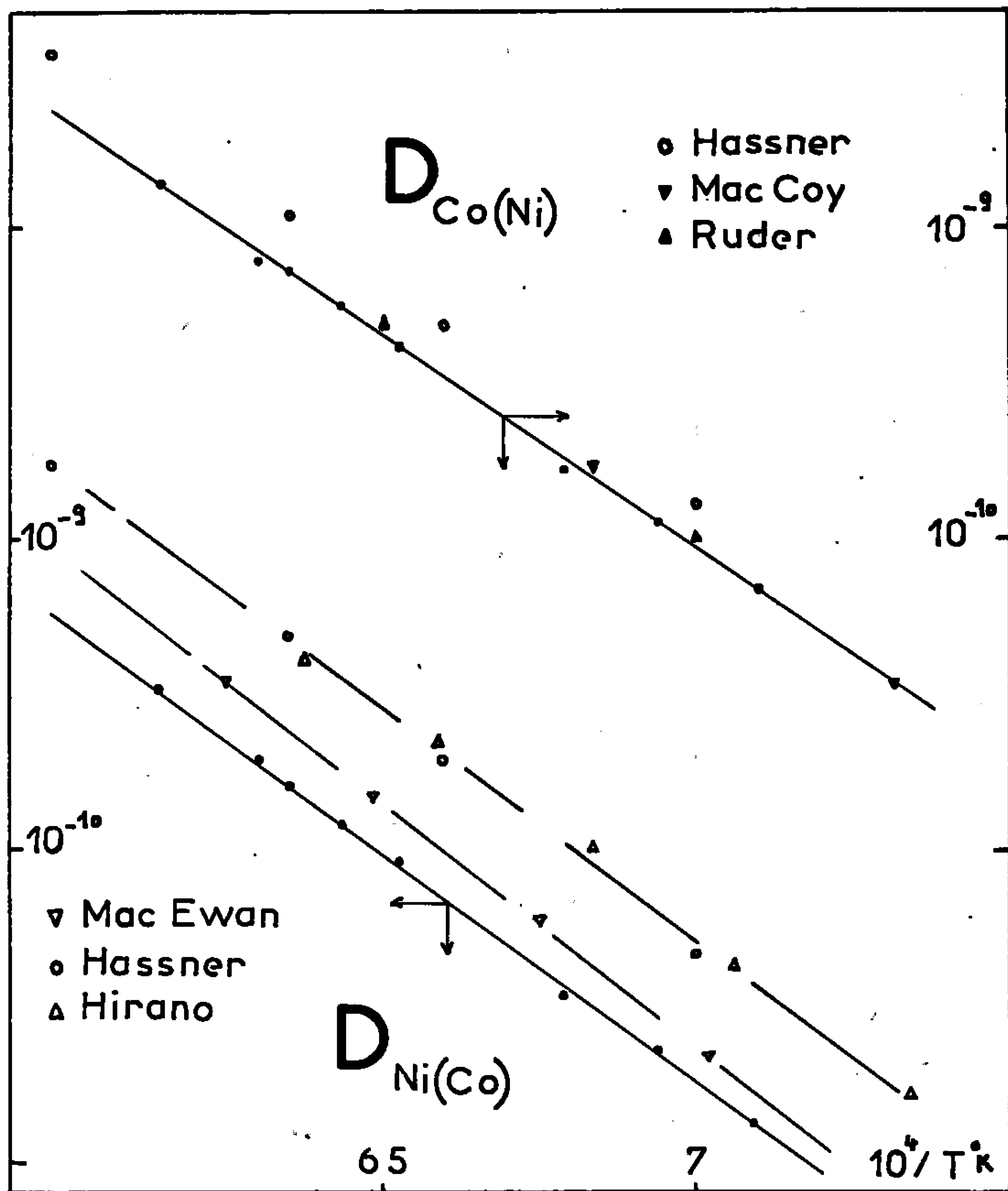


Fig. 2. — Variation des coefficients d'hétérodiffusion avec la température.

on ne dispose que des résultats de Heumann à trois températures, obtenus par analyse chimique de sections du couple. Les métaux utilisés, dans cette étude, fournis par Johnson-Matthey, sont d'une pureté de 99,99. Les couples de diffusion ont été préparés suivant la méthode classique. Les recuits de diffusion ont été effectués à des températures comprises entre 1136 et 1356°C. Les courbes « concentration-pénétration » de chaque élément ont été établies simultanément par analyse ponctuelle au moyen du microanalyseur en utilisant les raies K_{α_1} du nickel et K_{α_1} du cobalt.

Aux extrémités de la zone de diffusion, les mesures des faibles concentrations du nickel dans le cobalt et du cobalt dans le nickel ont été faites

très soigneusement pour obtenir une grande précision. Chaque valeur de l'intensité relative du rayonnement X de chaque élément représente la moyenne de cinq comptages en cinq points voisins de 50 s chacun. On obtient ainsi une très bonne précision jusqu'à des concentrations

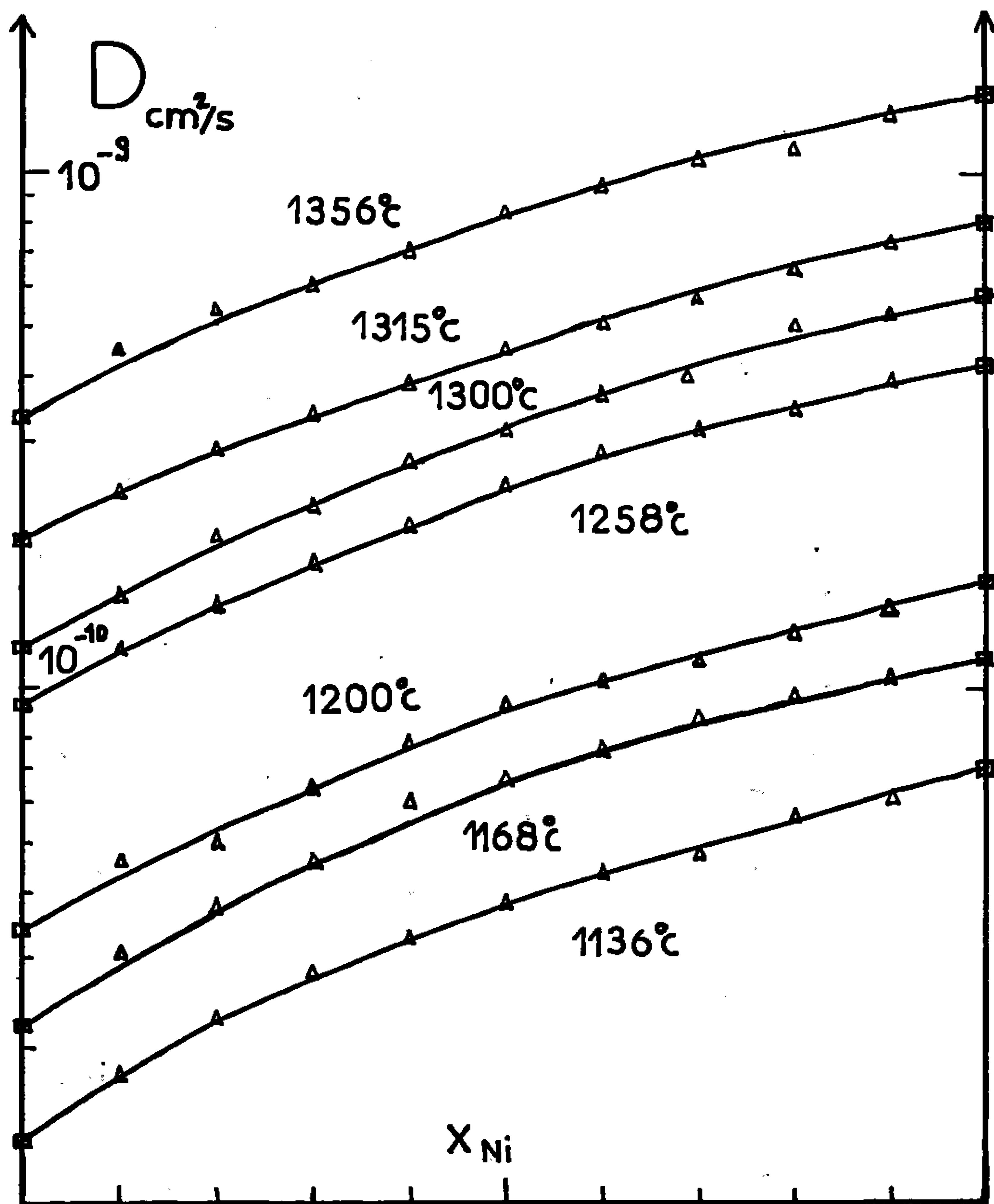


Fig. 3. — Variation du coefficient d'interdiffusion avec la température et la concentration.

de 5.10^{-4}. (Les corrections permettant de passer de l'intensité relative à la concentration de chaque élément ont été effectuées à partir de courbes de correction établies à l'aide d'alliages témoins.)

A partir de ces résultats, les coefficients d'hétérodiffusion ont été déterminés par la méthode de Hall. (Selon cette méthode en portant en coordonnées gausso-arithmétiques les courbes « concentration-pénétration », aux extrémités de la zone de diffusion, on obtient des droites dont la pente est liée au coefficient d'hétérodiffusion par la relation $D = 1/4\ p^2$.) On a reproduit, sur la figure 1, les « droites de Hall » obtenues pour l'hétéro-

diffusion du nickel dans le cobalt. Comme le montre cette figure, la méthode utilisée est bien satisfaisante pour la détermination des coefficients d'hétérodiffusion. Ceux-ci varient en fonction de la température suivant une loi du type Arrhenius. Cette loi est bien vérifiée (*fig.* 2) par nos résultats, qui peuvent être représentés par les relations

$$D^0_{Co(Ni)} = 0,16 \exp\left(-\frac{60\,200 \pm 1000}{RT}\right) \text{cm}^2/\text{s},$$

$$D^0_{Ni(Co)} = 0,128 \exp\left(-\frac{64\,500 \pm 1000}{RT}\right) \text{cm}^2/\text{s}.$$

On constate un très bon accord pour la diffusion du cobalt dans le nickel entre nos résultats et ceux de Me Coy (2) et de Ruder et Birchenall (3). En ce qui concerne la diffusion du nickel dans le cobalt, nos résultats sont nettement différents de ceux des auteurs [(4), (5), (6)]. Cette divergence peut être attribuée à la pureté inférieure des métaux utilisés par ces auteurs (99,5 %).

La méthode de Matano a été utilisée pour la détermination du coefficient d'interdiffusion. Les courbes de variation, avec la composition de ce coefficient, obtenues pour différentes températures, sont reproduites sur la figure 3. Des mesures de déplacement de repères initialement placés à l'interface permettent de déceler un effet Kirkendall très faible, mais non mesurable.

(*) Séance du 27 février 1967.

(1) V. T. Heumann et A. Kottman, *Z. Metallkde*, 44, 1953, p. 139.
(2) H. E. Mac Coy et J. F. Murdock, *Trans. A. S. M.*, 56, 1963, p. 11.
(3) R. C. Ruder et C. E. Birchenall, *J. Metals*, 191, 1951, p. 143.
(4) A. Hässner et W. Lange, *Phys. Stat. Sol.*, 8, 1965, p. 77.
(5) K. Hirano, R. P. Agarwala, B. L. Averbach et M. Cohen, *J. Appl. Phys.*, 33, 1962, p. 3049.
(6) J. R. Mac Ewan, J. U. Mac Ewan et L. Yaffe, *Can. J. Chem.*, 37, 1959, p. 1629.

(*École Nationale Supérieure
de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines de Nancy,
parc de Saurupt, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur les variations des paramètres cristallins des solutions solides* $(FeNi)_2B$ *et* $(FeNi)_3B$. Note (*) de MM. **Gilbert Monnier**, **Raymond Rivière** et **Michel Ayel**, transmise par M. Marcel Prettre.

Par analyse radiocristallographique, nous confirmons l'existence de la solution solide $(Fe_xNi_{1-x})_2B$ pour toutes valeurs de $x \leq 1$, nous donnons les variations de ses paramètres cristallins en fonction de x. Nous mettons par ailleurs en évidence une phase nouvelle $(FeNi)_3B$ dérivée du borure Ni_3B dans lequel nous pouvons substituer jusqu'à 70 % des atomes de nickel par des atomes de fer; nous donnons la variation des paramètres en fonction du taux de substitution du fer dans le nickel.

L'étude de l'adhérence des couches de borures obtenues par cémentation gazeuse sur le fer et les alliages fer-nickel nous a conduits à déterminer avec précision les valeurs des paramètres cristallins des phases mixtes fer-nickel-bore dans l'intervalle 0-33,3 % atomique de bore.

L'étude de la liaison bore-métal dans les systèmes Fe-Mn-B, Co-Mn-B, Co-Fe-B entre 33 et 50 % atomique de bore ([1]), la mesure des points de Curie et des moments magnétiques des borures $(M_1, M_2)_2B$ ([2]), suggèrent l'existence d'une solution solide $(Fe_xNi_{1-x})_2B$ entre les deux borures isomorphes Fe_2B et Ni_2B. L'examen des diagrammes binaires fer-bore ([3]), et nickel-bore ([4]) montre que le borure Ni_3B n'a pas son équivalent dans le diagramme fer-bore. L'existence d'un carboborure de fer, de formule limite $Fe_3B_{0,8}C_{0,2}$ [([5]), ([6])] isomorphe de Ni_3B nous permet d'envisager la présence d'une phase nouvelle $(Fe_xNi_{1-x})_3B$ pour certaines valeurs de x.

Nous préparons deux séries d'échantillons, correspondant aux formules que nous suggèrent nos précédentes remarques. Les mélanges sont préparés par pesée précise de poudres de fer carbonyle (99,5 % de pureté), de bore électrolytique (99 % de pureté) et de nickel pur (99,5 % de pureté). Les mélanges sont placés sous vide, en ampoule de silice transparente à 850°C dans un four régulé durant 200 h. Broyés et homogénéisés à nouveau ces mélanges sont replacés sous vide à 850°C pendant 50 h. Nous utilisons pour l'étude radiocristallographique des différents alliages, un diffractomètre à compteur « CGR », équipé d'un monochromateur à cristal courbe et d'un goniomètre « Berthold ». Nous utilisons le rayonnement K_{α_1} du cobalt qui n'excite pas la fluorescence des constituants des alliages.

1. *La solution solide* $(FeNi)_2B$. — Nous présentons sous forme de courbes (*fig.* 1) les variations des paramètres a et c de la solution solide $(Fe_xNi_{1-x})_2B$ (réseau quadratique, groupe d'espace I $4/m\,cm$), en fonction de la concentration atomique du fer dans le mélange fer-nickel.

Les diagrammes qui nous ont permis de déterminer ces paramètres sont monophasés quel que soit x et présentent le même aspect que les diagrammes des borures Fe_2B et Ni_2B. Les intensités relatives des raies de diffraction identiques à celles des borures extrêmes Fe_2B et Ni_2B

laissent penser que le fer et le nickel s'échangent par substitution, les positions des atomes métalliques restant les mêmes. Nous constatons que le paramètre *a* varie uniformément; le paramètre *c* passe par un minimum mais sa variation est très faible devant celle du paramètre *a*. L'examen d'un modèle atomique du borure Fe_2B nous montre que les plans métalliques les plus denses sont les plans (001); le rayon atomique du nickel est plus petit que celui du fer, et le paramètre *a*, mesuré dans les plans (001) décroît au fur et à mesure que nous substituons des atomes de nickel aux atomes de fer.

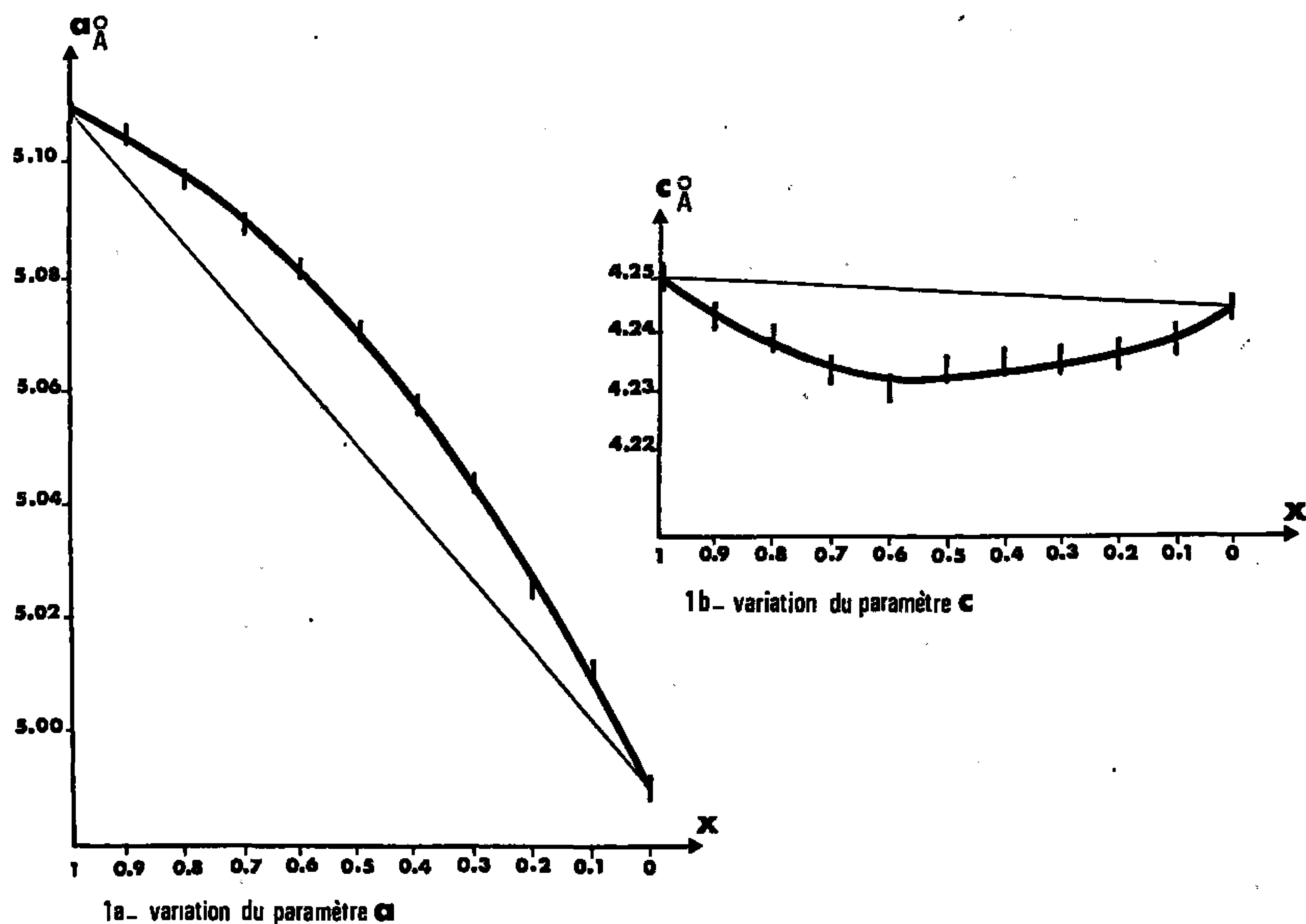


Fig. 1. — Variations des paramètres *a* et *c* de la phase $(Fe_xNi_{1-x})_2B$ en fonction des teneurs atomiques en fer et en nickel.

2. *La solution solide* $(FeNi)_3B$. — L'examen des phases en présence dans les mélanges de poudres de composition $(Fe_xNi_{1-x})_3B$ nous montre qu'il existe, pour des valeurs de x comprises entre 0 et 0,7, une phase orthorhombique présentant un diagramme de diffraction semblable à celui du borure Ni_3B (réseau orthorhombique, groupe d'espace P *bnm*) [7]. Les intensités relatives des raies sont conservées, tendant à prouver que le fer se substitue au nickel. Au-delà de $x = 0,7$, les raies de diffraction attribuées à $(FeNi)_3B$ cessent d'apparaître, nous obtenons un mélange de deux phases : $(FeNi)_2B$ et une solution solide fer-nickel.

Des diagrammes de contrôle effectués en cours de diffusion montrent que dans un premier temps fer et bore réagissent pour former le borure Fe_2B, dans un second temps le nickel diffuse dans le borure qui se transforme

en $(FeNi)_2B$ puis en $(FeNi)_3B$ lorsque cette dernière phase est stable. La formation de $(FeNi)_3B$ est d'autant plus lente que le mélange est pauvre en nickel. Les courbes de la figure 2 représentent les variations des paramètres du borure mixte $(Fe_xNi_{1-x})_3B$ en fonction de x.

Nous constatons que ce borure cesse d'être stable quand x est voisin de 0,7. Selon R. Fruchart ([8]) les composés du type cémentite sont formés de prismes à bases triangulaires comprenant six atomes métalliques. Certains prismes sont droits et contiennent en leur centre un atome non métallique, les autres prismes sont obliques. Le prisme droit, élément

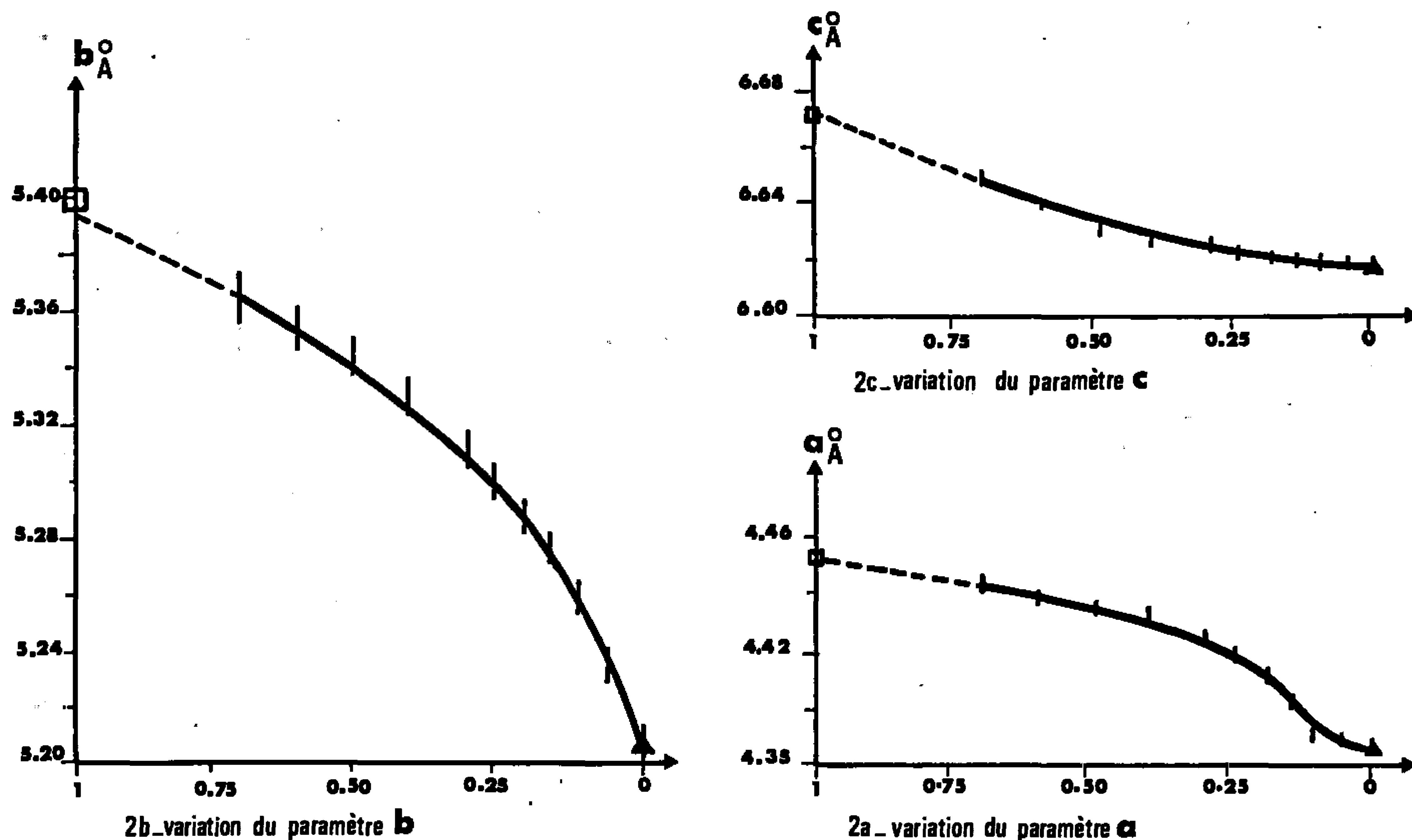


Fig. 2. — Variations des paramètres a, b et c de la solution solide $(Fe_xNi_{1-x})_3B$ en fonction des teneurs atomiques en fer et en nickel.

▲ données de R. Fruchart ([7]);

□ données extrapolées pour Fe_3B hypothétique de M. E. Nicholson ([6]).

fondamental de la structure cémentite, doit sa cohésion aux forces de liaison métal-métalloïde. Le rapport de la hauteur de ce prisme droit à la hauteur du triangle de base s'exprime par le rapport b/a des paramètres de la maille type cémentite. Le relâchement des liaisons métal-métalloïde se traduit par une augmentation de ce rapport. Le rapport b/a vaut 1,124 pour le carbure Fe_3C et 1,202 pour le borure $Fe_3B_{0,8}C_{0,2}$ qui est à la limite de stabilité. Or, nous trouvons pour notre borure limite $(Fe_{0,7}Ni_{0,3})_3B$ un rapport b/a valant 1,206 qui semble confirmer que b/a aux environs de 1,205 constitue une limite de stabilité de la structure cémentite de ces composés. D'autre part, l'extrapolation des paramètres de la phase $(Fe_xNi_{1-x})_3B$ pour un pourcentage de nickel nul doit nous conduire à une valeur de la maille du borure hypothétique « Fe_3B » cohérente avec

celle résultant de l'extrapolation des paramètres de la phase $Fe_3B_xC_{1-x}$ pour un pourcentage de carbone nul (6). Nous obtenons

$$a = 4{,}45\ \text{Å}; \quad b = 5{,}39\ \text{Å}; \quad c = 6{,}67\ \text{Å} \quad (fig.\ 2)$$

et, d'après M. E. Nicholson (6) :

$$a = 4{,}45\ \text{Å}; \quad b = 5{,}40\ \text{Å}; \quad c = 6{,}67\ \text{Å}.$$

(*) Séance du 20 février 1967.

(1) G. Hagg et R. Kiesling, *J. Inst. Met.*, 81, 1952, p. 57-60.
(2) M. D. Cadeville, A. J. P. Meyer, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3391.
(3) F. Wever et A. Mueller, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 192, 1930, p. 317.
(4) H. H. Stadelmaïer, *Z. Metallk.*, 56, n° 12, 1965, p. 856-859.
(5) R. Fruchart, A. Michel, *Congrès International sur la réactivité dans l'état solide*, Madrid, avril 1956.
(6) M. E. Nicholson, *J. Metals*, 9, 1957, p. 1-7.
(7) R. Fruchart, A. Michel, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 168.
(8) R. Fruchart, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2652-2658.

(*Laboratoires de Chimie des Métaux et de Cristallographie,*
Institut National des Sciences appliquées,
20, *avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.*)

RADIOMÉTALLOGRAPHIE. — *Structure des trichites de cuivre. Mise en évidence des boucles de dislocation.* Note (*) de M. **Henri-Jean Latière**, transmise par M. Louis Néel.

On avait observé, dans certaines trichites, des paires de dislocations vis de sens opposés. D'autres auteurs avaient montré par ailleurs que des dislocations ainsi disposées, susceptibles de s'enrouler en hélice, donnent naissance lorsque les conditions sont favorables, à des boucles de dislocations. De telles boucles de dislocation doivent donc se trouver dans quelques types de trichites. C'est ce qu'on a pu mettre en évidence à l'aide de la méthode classique de Lang.

En 1953, Müller (1) a utilisé un microscope ionique de grande résolution pour observer des trichites de fer amincies jusqu'à 1000 Å. Sur le diagramme ainsi obtenu, la forme en fer à cheval de la courbe centrale permet de préciser que les trichites de fer orientées suivant $\langle 001 \rangle$ contiennent une paire de dislocations distantes de 100 Å, très voisines de l'axe, à caractère vis et de vecteurs de Burgers dans l'axe $\langle 001 \rangle$, de signes opposés.

On a (2) aussi observé des alignements parallèles de défauts dans les trichites de cuivre.

Or, en 1956, S. Amelinckx, W. Bontinck, W. Dekeyser et F. Seitz (3) avaient montré que deux dislocations vis voisines, parallèles, de sens opposés, susceptibles de s'enrouler en hélice, peuvent se rencontrer à mesure que croissent leurs diamètres. Les régions alors en contact interagissent et les composantes vis s'annihilent. Il en résulte des boucles de dislocation prismatiques.

Donc, on doit trouver des boucles de dislocation à l'intérieur de certaines trichites de cuivre.

Étudions tout d'abord, dans quel plan cristallographique peuvent se trouver ces boucles de dislocation.

Kroupa (4), en 1966 a calculé les positions d'équilibre de ces boucles : le champ de tensions de ces dislocations est compliqué et doit être vu sous trois dimensions. De plus la position du plan d'une boucle est influencée fortement par le plan d'origine des disques de défauts ponctuels et par le glissement des dislocations sur ce plan. Et même, la rotation de la boucle sur le cylindre de glissement peut être empêchée par une tension critique très grande sur les faces prismatiques sans qu'il soit nécessaire qu'elles soient des plans de glissement habituels. Enfin, les interactions entre les différentes portions d'une même boucle de petit diamètre peuvent affecter d'une façon très significative, l'énergie élastique totale. C'est ainsi que Makin et Hudson (5) ont trouvé que la position

d'équilibre de très petites boucles (1000 Å de diamètre) se trouve sur un plan {012}.

Toutefois, lorsque le diamètre est suffisamment grand (50 μ environ) comme dans le cas du fluorure de calcium ([6]) ou comme dans le cas qui nous occupe, on peut négliger les interactions du contour sur lui-même et une estimation très simple de l'énergie de ligne indique que la boucle a un minimum d'énergie élastique quand elle se trouve dans un plan

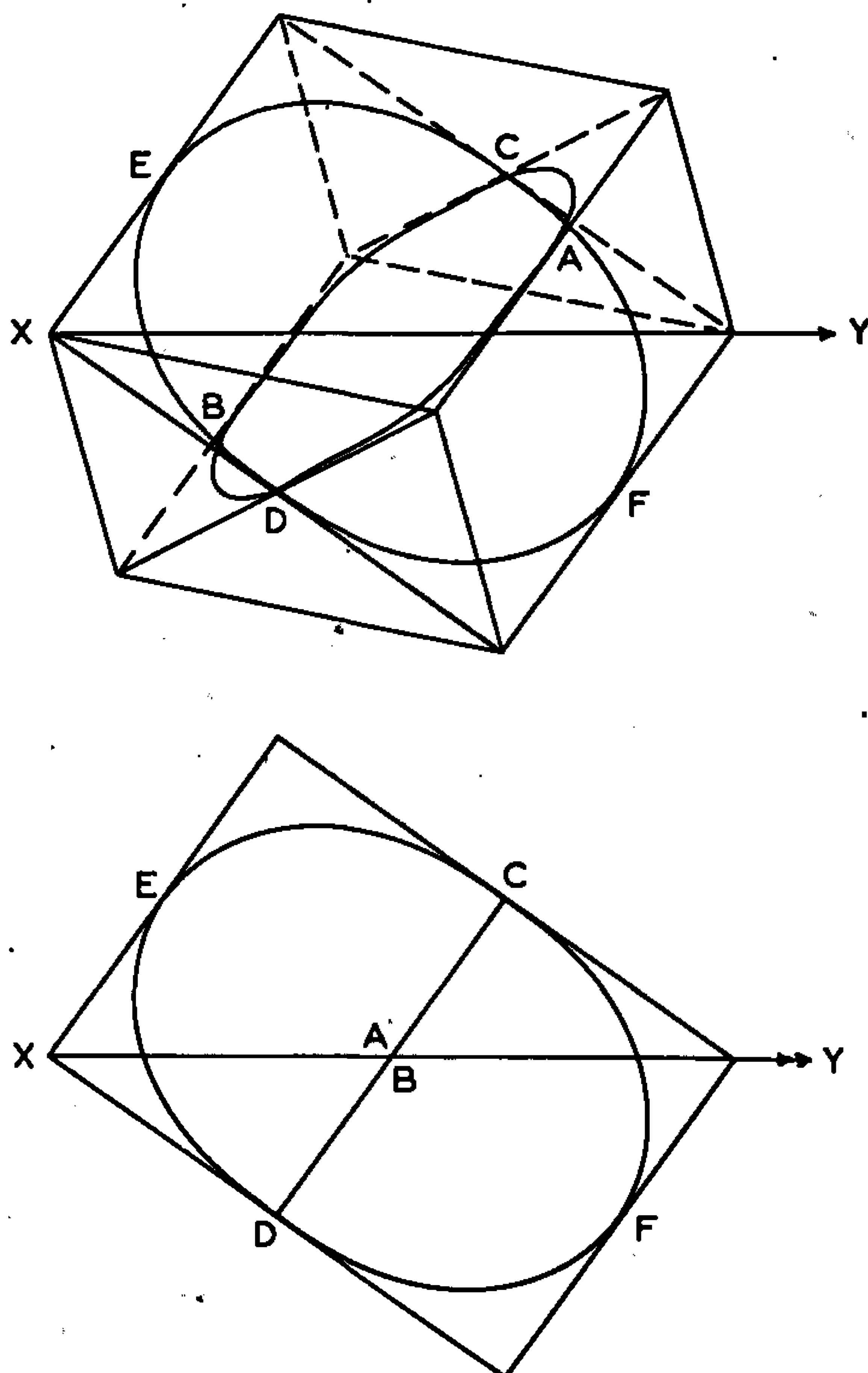


Fig. 1.

{110} et que son contour est purement coin. Il doit donc être possible dans certains cas favorables de trouver des boucles de dislocations sur ce plan.

Or, au cours d'une étude sur le développement progressif par couches des trichites de cuivre ([7]), l'alignement de figures de croissance sur des plans {110} parallèles à l'axe de croissance laisse prévoir qu'on devrait trouver des boucles de dislocation sur ces plans.

Donc, si l'on considère (*fig.* 1), une trichite d'axe XY, on doit trouver des boucles CEDF dans un plan {110} correspondant à la croissance en épaisseur, qui passe par cet axe, et on doit aussi en trouver sur le

plan {110} ACBD perpendiculaire au précédent correspondant à la croissance en longueur.

Pour vérifier ce raisonnement par l'expérience on a examiné une trichite de cuivre d'axe ⟨111⟩, de section hexagonale constante sur toute la longueur, de 60 μ de diamètre, obtenue par réduction à l'hydrogène de pureté 99,9999 % de l'iodure cuivreux pur pour analyses à une température voisine de 600°C.



Fig. 2. (G × 50).



Fig. 3. (G × 500).

La topographie classique de Lang sur plaque nucléaire de 100 μ obtenue à l'aide d'une chambre de haute précision, en utilisant la longueur d'onde Cu K_{α_1} et une fente de 1/100 de millimètre de largeur a permis d'observer ces boucles (*fig.* 2). Sur la moitié gauche de cette figure, on peut voir les boucles CABD, perpendiculaires au plan diffractant qui contient leur vecteur de Burgers, ce qui explique qu'elles sont peu visibles.

Par contre, sur la moitié droite de la figure 2, les boucles CEDF sont plus visibles car leur vecteur de Burgers est perpendiculaire au plan diffractant.

La figure 3 est l'agrandissement de l'une d'elles.

Ce qui vérifie notre hypothèse.

(*) Séance du 27 février 1967.

(1) ERWIN W. MÜLLER, *J. Appl. Phys.*, 30, n° 11, 1959, p. 1843-1844.
(2) H. J. LATIÈRE, Publication en préparation.
(3) S. AMELINCKX, W. BONTINCK, W. DEKEYSER et F. SEITZ, *Phil. Mag.*, 2, n° 15, 1957, p. 355-378.
(4) F. KROUPA, *J. Phys.*, Colloque n° 3, 1966, p. 154-167.
(5) D'après R. BULLOUGH and A. J. E. FOREMAN, *Phil. Mag.*, 9, n° 98, 1964, p. 315-329.
(6) W. BONTINCK, *Phil. Mag.*, 2, n° 16, 1957, p. 561-571.
(7) H.-J. LATIÈRE, *Mét. Cor. Ind.*, n° 489, mai 1966, p. 217-224.

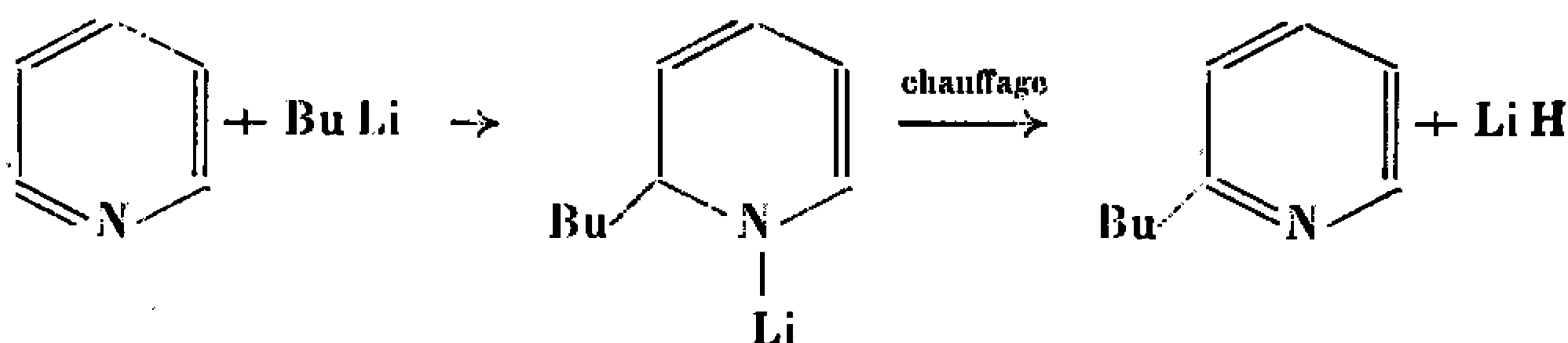
(*Centre de Recherches physiques,*
31, *chemin Joseph-Aiguier, Marseille,* 9e, *Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur le greffage par désactivation carbanionique de polystyrène sur des chaînes de polyvinyl-2 pyridine.* Note (*) de MM. **Anastasios Dondos** et **Paul Rempp**, présentée par M. Georges Champetier.

La réaction de polystyrène monocarbanionique sur la polyvinyl-2 pyridine conduit, à basse température, à une réaction de greffage carbanionique. A température plus élevée, on assiste à une libération progressive des greffons.

De nombreux travaux ont été effectués au cours des dernières années sur les réactions de greffage par désactivation carbanionique, réactions au cours desquelles une chaîne polymérique « vivante » réagit par son extrémité organométallique sur un groupe électrophile porté par une autre chaîne macromoléculaire. Des greffages de polystyrène sur du polyméthacrylate de méthyle [1], sur du chlorure de polyvinyle [2] et sur des xylanes [3], ont été réalisés ainsi. Dans la présente Note nous relatons des résultats relatifs au greffage de polystyrène sur la polyvinyl-pyridine.

Si l'on traite la pyridine par un alkyl-lithium on obtient un produit d'addition, qui se décompose à chaud (70-100°C) avec départ de LiH et formation d'une α-alkyl-pyridine [4] :



La métallation de la polyvinyl-pyridine selon ce même schéma est possible et a fait l'objet d'un Mémoire récent [5]. On pouvait donc s'attendre à ce que la polyvinyl-2 pyridine (PV 2 P) puisse servir d'agent polyfonctionnel de désactivation pour un composé organométallique macromoléculaire (polymère « vivant ») et constituer ainsi le squelette d'un copolymère greffé.

Mode opératoire. — Nous avons amorcé la polymérisation du styrène par le cumyl-potassium, ou par le diphénylméthylsodium, en milieu tétrahydrofuranne (THF), à basse température (—65°C), et sous atmosphère d'argon sec. Une partie de ce polystyrène « vivant » est prélevé, désactivé par le méthanol, précipité, lavé et séché. Sa masse moléculaire est mesurée par diffusion de la lumière.

Le reste de la solution rouge orangé de polystyrène monocarbanionique, maintenue à — 65°C, est transféré dans un ballon contenant une solution

diluée de PV 2 P dans le THF, préalablement refroidie et balayée par un courant d'argon. La coloration du milieu passe au jaune orangé, couleur analogue à celle de la polyvinyl-pyridine additionnée à froid de butyl-lithium. On peut alors, soit traiter la solution par quelques gouttes de méthanol, soit attendre pour cela, qu'elle soit revenue à la température ordinaire. Au cours du réchauffement on observe dans ce cas un approfondissement progressif de la couleur qui de toute façon, disparaît rapidement par addition de méthanol. Le polymère est ensuite précipité de sa solution, filtré et séché, et sa masse moléculaire est déterminée par diffusion de la lumière. Une étude par chromatographie sur gel (GPC) effectuée sur les polymères obtenus permet d'y déceler la présence de polystyrène non greffé, en proportion d'autant plus importante que la désactivation a été effectuée à une température plus élevée.

Les résultats de ces mesures rassemblés au tableau I confirment l'existence de la réaction de greffage attendue.

TABLEAU I.

N°	M_w greffon PS.	M_w PV 2 P squelette.	$\sqrt{\overline{R^2}}$ rayon de gir. squelette (Å).	M_w copolymère brut.	$\sqrt{\overline{R^2}}$ copolymère brut (Å).
1617.....	28 500	34 000	–	113 000	–
1623.....	98 500	34 000	–	319 000	(c)
1642.....	13 000	700 000	515	950 000 (a)	700
				193 000 (b)	532

Les proportions habituellement utilisées sont : 80-90 % PS et 10-20 % PV2P.

(a) Désactivation après 30 mn à basse température (—65°C).

(b) Désactivation après réchauffement de la solution jusqu'à la température ambiante (durée de réchauffement : 30 mn).

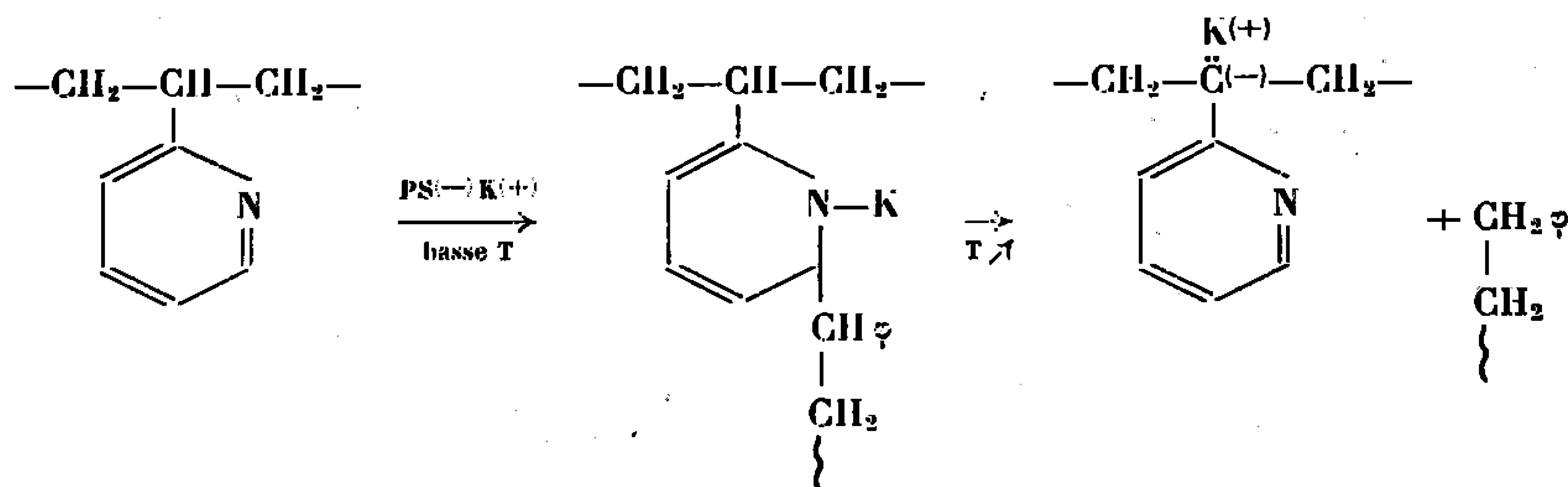
(c) L'absence de dissymétrie de l'intensité diffusée est en faveur d'une structure greffée.

DISCUSSION DES RÉSULTATS. — Récemment Champetier, Fontanille et Sigwalt [4] ont étudié l'action du cumyl-potassium sur la polyvinyl-2 pyridine et ils ont mis en évidence des ruptures de la chaîne polymérique ainsi que la fixation de groupes cumyle sur les noyaux pyridiniques. De même, des ruptures de chaîne ont été constatées par ces auteurs au cours de la formation de copolymères séquencés PV 2 P-PS.

Nos résultats nous conduisent à penser que, lorsqu'on opère à basse température le greffage se produit, bien que la proportion de PS non greffé soit importante. L'augmentation de la masse moléculaire — et du rayon de giration — les caractères de solubilité du produit obtenu, démontrent que le greffage ne s'accompagne pas de ruptures de la chaîne de PV 2 P. Il est possible de séparer le PS non greffé par fractionnement : la masse moléculaire du produit 1642 purifié s'élève alors à 1 500 000.

Lorsqu'on laisse la solution du polymère greffé « vivant » revenir à la température ambiante la masse moléculaire du produit décroît notable-

ment, mais nous pensons que ce fait est imputable à la libération des greffons. En effet les valeurs observées du rayon de giration



demeurent proches de celles de la PV 2 P de départ, bien que la masse moléculaire du produit brut, affectée par la libération des greffons de faible masse, soit notablement plus faible.

D'autre part, si l'on compare les diagrammes de GPC relatifs aux deux produits 1642, désactivés respectivement à — 65 et + 20°C on constate l'existence dans les deux cas d'un pic unique de polystyrène correspondant à la masse du greffon individuel (M = 13 000); cependant la proportion d'homopolystyrène est plus que double dans le deuxième échantillon, ce qui confirme la libération des greffons au cours du réchauffement du milieu réactionnel. Une autre confirmation du greffage est apportée par une expérience effectuée à l'aide d'un polystyrène dianionique : la réticulation, qui se produit ainsi, avait déjà été observée par Champetier, Fontanille et Sigwalt (⁶).

En conclusion, il ressort des résultats que nous avons obtenus qu'une réaction de greffage se produit à basse température entre les extrémités anioniques de PS vivant et les noyaux pyridiniques de la PV 2 P. Si la température s'élève la libération des greffons s'accompagne de la formation de sites carbanioniques sur la chaîne de PV 2 P, cela sans que l'existence de ruptures soit décelable sur le squelette.

M. E. Schuster nous a assisté techniquement.

(*) Séance du 20 février 1967.

(¹) Y. Gallot, P. Rempp et J. Parrod, *Polymer Letters*, 1, 1963, p. 329.
(²) P. Rempp, J. Parrod, G. Laurent et Y. Gallot, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 903.
(³) J. J. O'Malley et R. H. Marchessault, *J. Phys. Chem.*, 70, 1966, p. 3235.
(⁴) K. Ziegler et H. Zeiser, *Ann. Chem.*, 485, 1931, p. 174.
(⁵) A. Dondos, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
(⁶) G. Champetier, M. Fontanille et P. Sigwalt, *Symposium international de Chimie macromoléculaire*, Tokyo, septembre 1966, Preprint IV-55.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Dégradation photochimique des films de polychloroprène en présence d'oxygène.* Note (*) de M. **Claude Moré**, présentée par M. Georges Champetier.

Le polychloroprène, soumis à un rayonnement monochromatique ultraviolet présent dans le spectre solaire, en présence d'air, est dégradé avec départ d'acide chlorhydrique. L'oxygène de l'air intervient dans la dégradation, jusqu'à une teneur de 16 % dans le cas de l'échantillon examiné.

Nous nous sommes proposé dans ce travail de localiser la bande de longueurs d'ondes ayant l'effet le plus destructif pour les films de polychloroprène. La limite inférieure du spectre solaire se situant à 295 mμ, les longueurs d'ondes inférieures n'ont pas été retenues. La source lumineuse utilisée est une lampe à vapeur de mercure haute pression, dont les diverses raies sont sélectionnées à l'aide d'un monochromateur. Les échantillons, sous forme de films de 40 à 50 μ d'épaisseur, déposés sur des plaques de quartz, sont exposés dans l'atmosphère ambiante aux longueurs d'ondes suivantes : 302, 366, 405 et 435 mμ.

L'analyse élémentaire par combustion indique la quantité d'oxygène fixée, ainsi que celle de chlore restant dans le film. Les résultats et la quantité de lumière absorbée sont portés dans le tableau ci-après :

		Nombre de photons absorbés.	C %.	H %.	Cl %.	O %.
Film non irradié		0	54,45	5,96	40,20	–
Film irradié à	302 mμ	$4,33.10^{22}$	54,73	5,72	38,49	1,06
	366 »	4,33 »	54,17	5,59	33,78	6,46
	405 »	4,18 »	55,21	5,18	39,26	0,35
	435 »	4,12 »	54,41	5,88	39,83	–

Toutes ces radiations provoquent une altération profonde des films, principalement celle de 366 mμ qui est particulièrement efficace.

Ces films ont été exposés à l'action des radiations monochromatiques jusqu'à l'absorption de $(4,30 \pm 0,18).10^{22}$ pour 100 mg de substance. La mesure du nombre de photons absorbés a été effectuée par actinométrie à l'oxalate d'uranyle, suivant la méthode de Leighton, Forbes, Brackett, et Heidt [(1), (2), (3)]. Cette méthode n'est pas utilisable pour des longueurs d'ondes supérieures à 550 mμ.

Le rendement quantique, rapporté à l'unité monomère et à l'acide chlorhydrique pour la longueur d'onde de 366 mμ est d'ici de 0,25. Cette valeur est très élevée pour une réaction photolytique.

Le départ du chlore sous forme d'acide chlorhydrique est caractérisé par la précipitation du chlorure d'argent en milieu nitrique. Les résultats analytiques mettent en évidence une fixation d'oxygène très importante.

L'absorption de l'oxygène en fonction de la quantité d'énergie absorbée croît rapidement jusqu'à une valeur de $8{,}13.10^{21}$ photons; au-delà, elle augmente plus lentement.

De manière à obtenir un maximum d'efficacité de la réaction, des films ont été soumis à des absorptions croissantes de photons à 366 mμ. Au cours de ces expositions, la fixation d'oxygène finit par atteindre une valeur limite à $5{,}83.10^{23}$ photons absorbés.

	C.	H.	Cl.	O.
Composition trouvée (%).......	54,40	7,21	22,37	16,02

En outre, l'analyse spectrale infrarouge a permis de mettre en évidence la formation de fonctions carbonylées. Une forte bande d'absorption, correspondant aux groupes ($>$C=O) se dédouble en deux pics remarquables : l'un à 5,60 μ ($>$C=O ester α halogéné) (⁴), l'autre à 5,80 μ ($>$C=O cétonique). Ces derniers seraient à l'origine de l'intense coloration jaune après quelques heures d'exposition. La bande d'absorption caractéristique due au groupe hydroxyle à 2,90 μ est très faible, même négligeable durant toute l'exposition, tandis que la bande d'absorption due au (C=C) à 6 μ, forte au début, diminue au fur et à mesure de l'irradiation.

Ce dernier phénomène a été suivi par spectrographie dans l'ultraviolet. Avant exposition, le spectre témoigne de l'existence de l'insaturation par une large bande à 215 mμ. Celle-ci diminue d'intensité et disparaît entièrement après une absorption d'énergie de $3{,}6.10^{23}$ photons à 366 mμ par un film d'une épaisseur de 5 μ environ.

L'ensemble de ces résultats tend à montrer que l'oxygène absorbé par le polychloroprène se fixerait principalement sous forme de fonction esters ou carbonylées. Les réactions photochimiques effectuées à la longueur d'onde de 366 mμ seraient les plus actives. Cet apport d'oxygène complique singulièrement les modifications structurales attribuables à une réaction photolytique pure. En outre, l'insolubilité du polymère irradié dans les solvants semble prouver qu'il se produirait une réticulation assez importante.

(*) Séance du 27 février 1967.

(1) F. B. Brackett et G. S. Forbes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 4449.
(2) G. S. Forbes et L. J. Heidt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 2363.
(3) W. G. Leighton et G. S. Forbes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 1930, p. 3139.
(4) G. Rappaport, M. Hauptschein, J. F. O'Brien et R. Filler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2695.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S., rue Henry-Dunant, Thiais, Val-de-Marne.*)

CHIMIE QUANTIQUE. — *Étude de la force basique de molécules organiques conjuguées dans des états électroniques singulets et triplets.* Note (*) de MM. **Raul Cetina**, **D. V. S. Jain**, **Federico Peradejordi**, **Odilon Chalvet** et **Raymond Daudel**, présentée par M. Louis de Broglie.

On propose à l'aide des méthodes de la Chimie quantique une interprétation de la grande variation que subit la force basique de certaines molécules organiques lorsque celles-ci passent de leur premier état singulet électronique excité à leur premier état triplet.

Il est maintenant bien connu que la force basique d'une molécule conjuguée dépend du niveau d'énergie sur lequel elle se trouve [1]. A l'aide des méthodes de la Chimie quantique on a montré [2] théoriquement que l'aniline devrait posséder sur son premier niveau électronique excité un comportement beaucoup moins basique que lorsque cette molécule se trouve dans l'état fondamental.

Nous nous proposons ici d'étudier le cas de la quinoléine et celui de l'acridine. Pour cette dernière molécule on connaît [1] en effet, le pK à la fois pour l'état fondamental, le premier état triplet et le premier état excité singulet. Or, bien que de natures électroniques très différentes, l'état triplet et l'état fondamental présentent sensiblement le même pK, tandis que le premier état électronique excité singulet présente au contraire un comportement beaucoup plus basique.

Soit B et B* une des molécules considérées respectivement dans son état fondamental et dans un état excité. Nous sommes amenés à comparer les constantes de dissocation K et K′ correspondant aux équilibres :



$$BH^+ \underset{K}{\rightleftharpoons} B + H^+$$

et



$$B^*H^+ \underset{K'}{\rightleftharpoons} B^* + H^+,$$

d'où

$$K = \frac{f_B}{f_{BH^+}} e^{-\frac{\varepsilon_B - \varepsilon_{BH^+}}{kT}} \qquad \text{et} \qquad K' = \frac{f_{B^*}}{f_{B^*H^+}} e^{-\frac{\varepsilon_{B^*} - \varepsilon_{B^*H^+}}{kT}}$$

si les f notent les fonctions de répartition et les ε désignent les énergies associées aux nombres quantiques nuls pour la vibration et la rotation. On en tire

$$\frac{K'}{K} = \frac{f_{B^*}}{f_B} \frac{f_{BH^+}}{f_{B^*H^+}} e^{-\frac{(\varepsilon_{B^*} - \varepsilon_B) - (\varepsilon_{B^*H^+} - \varepsilon_{BH^+})}{kT}}.$$

Si l'on admet que le rapport des fonctions de répartition est proche de l'unité on a donc

$$(1) \qquad \Delta\, pK = pK' - pK \simeq \frac{\Delta\varepsilon_B - \Delta\varepsilon_{BH^+}}{kT} \log e,$$

où les $\Delta\varepsilon$ notent les énergies d'excitation pour les bandes o → o. C'est là un résultat analogue à ce qu'on obtient en utilisant ce qu'il est convenu d'appeler le cycle de Forster.

Pour calculer théoriquement les $\Delta\varepsilon$ nous avons utilisé l'approximation de Pariser et Parr ([4]) en tenant compte d'un très grand nombre de configurations. Pour l'acridine nous avons, en effet, introduit *toutes* les configurations mono et biexcitées résultant d'excitation depuis les trois dernières orbitales occupées jusqu'aux trois premières orbitales virtuelles. Pour la quinoléine nous n'avons pu introduire toutes les configurations biexcitées correspondantes. Nous avons admis de plus que les longueurs des liaisons C—C mesuraient toutes 1,40 Å et adopté les paramètres suivants :

$$W_{2p\,(\text{carbone})} = -11{,}22\ \text{eV}, \qquad W_{2p\,(\text{azote})} = -14{,}63\ \text{eV},$$
$$\beta_{\text{C-N}} = -2{,}58\ \text{eV}, \qquad \beta_{\text{C-C}} = -2{,}39\ \text{eV}.$$

Le modèle électrostatique ([5]) fut par ailleurs utilisé pour représenter les ions.

TABLEAU I.

Valeurs des pK.

	État fondamental [données expérimentales([6])].	Premier état singulet excité. Données expérimentales([7]).	Premier état singulet excité. Valeurs théoriques.	Premier état triplet. Données expérimentales([7]).	Premier état triplet. Valeurs théoriques.
Quinoléine	5,1	–	10,8	6,0	6,2
Acridine	5,5	10,6	10,7	5,6	3,6

Le tableau I contient en plus des valeurs expérimentales de quelques pK les résultats obtenus en calculant théoriquement à l'aide de la formule (1) les pK des états excités à partir des valeurs expérimentales caractérisant les états fondamentaux. Il ressort nettement de ce tableau que la théorie suggère des pK proches de ceux des états fondamentaux pour les états triplets et des pK très supérieurs à ces derniers pour les premiers états singulets excités. Les données de l'expérience sont en parfait accord qualitatif avec ces résultats.

(*) Séance du 20 février 1967.

([1]) *Voir*, par exemple : T. Forster, *Z. Elektrochem.*, 54, 1950, p. 42; A. Weller, *Ibid.*, 56, 1952, p. 662; G. Jackson et G. Porter, *Proc. Roy. Soc.* (London), A, 260, 1961, p. 13.

([2]) C. A. Coulson et J. Jacobs, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 1983; C. Sandorfy, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 617.

([3]) A. Weller, *Z. Elektrochem.*, 61, 1957, p. 956; G. Jackson et G. Porter, *Proc. Roy. Soc.* (London), A, 260, 1961, p. 26.

([4]) F. Peradejordi, *Cahiers de Physique*, 17, 1963, p. 393.

([5]) R. Pariser et R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 466.

([6]) T. S. Godfrey, G. Porter et P. Suppar, *Disc. Faraday Soc.*, 39, 1965, p. 194.

([7]) D'après G. Jackson et G. Porter, *Proc. Roy. Soc.* (London), A, 260, 1961, p. 26.

(*Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée,*
23, rue du Maroc, Paris, 19e).

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline du dichlorure d'hexaméthonium.* Note (*) de Mlle **Yvette Barrans** et M. **Claude Gardia**, présentée par M. Jean Wyart.

Un grand nombre de dérivés de l'azote quaternaire présente une activité biologique probablement liée à leur structure.

Dans le cas des méthoniums $(CH_3)_3\overset{+}{N}-(CH_2)_n-\overset{+}{N}(CH_3)_3X_2^-$, produits ganglioplégiques à partir de $n = 4$ et dont le pouvoir curarisant passe par un maximum pour $n = 10$, on a attribué l'activité curarisante à une distance optimale de 14 Å environ entre les atomes d'azote. Cette distance correspondrait à un écartement spécifique des récepteurs physiologiques.

K. Lonsdale ([1]) a publié les structures cristallines des dibromures d'hexaméthonium et de décaméthonium ($n = 6$ et 10) et en tire la conclusion que les atomes d'azote ne paraissant pas liés directement aux ions Br^-, la distance N^+-N^+ n'est probablement pas le facteur efficace. Elle propose de considérer comme l'un des facteurs importants la distance entre les $-CH_3$ extrêmes.

Il nous a paru intéressant d'étudier quelques termes de cette série ($n = 4$, 6 et 8).

Le dichlorure d'hexaméthonium $C_{12}H_{30}N_2Cl_2$ cristallise sous forme dihydratée dans le groupe triclinique $P\bar{1}$. La molécule est centrosymétrique.

Les paramètres de la maille mesurés sur des clichés de Bragg ont pour valeur :

$$a = 8,57 \pm 0,015 \text{ Å}, \quad \alpha = 99°09' \pm 20'$$
$$b = 8,18 \pm 0,015 \text{ Å}, \quad \beta = 117°36' \pm 20',$$
$$c = 7,55 \pm 0,015 \text{ Å}, \quad \gamma = 93°42' \pm 20'$$

Densité mesurée : 1,12

Densité théorique : 1,12.

1027 réflexions *hkl* ont été mesurées sur rétigrammes de De Jong.

L'affinement tridimensionnel a été effectué sur ordinateur « I. B. M. 1620 ».

Les atomes C, N, O, Cl ont été affectés de coefficients d'agitation thermique isotropes indépendants.

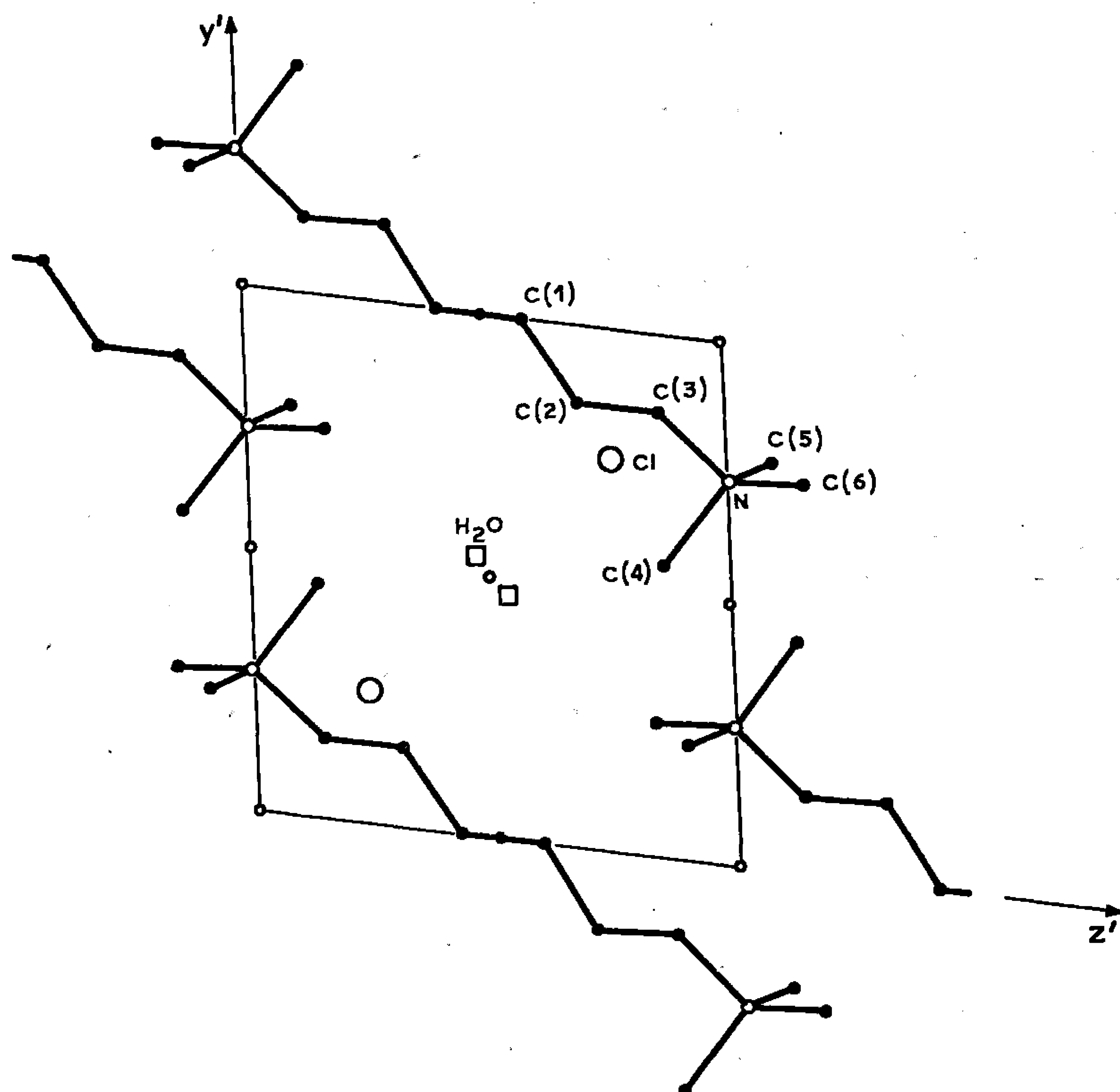
Les atomes d'hydrogène n'ont pas été placés.

Les positions atomiques et coefficients d'agitation thermique sont les suivants :

	x.	y.	z.	B_i.
$C(H_2)$ (1)	0,090 6	—0,003 2	0,589 6	3,78
$C(H_2)$ (2)	0,072 4	—0,153 0	0,691 4	3,28
$C(H_2)$ (3)	0,254 4	—0,146 0	0,868 3	2,71
$C(H_3)$ (4)	0,195 9	—0,443 5	0,886 2	4,40
$C(H_3)$ (5)	0,145 3	—0,218 5	0,105 4	4,39
$C(H_3)$ (6)	0,451 1	—0,252 2	0,167 6	4,72
N	0,257 6	—0,267 1	0,003 7	2,58
Cl	0,359 9	—0,759 3	0,230 4	3,95
$(H_2)O$	0,266 6	—0,468 2	0,468 8	5,61

Le facteur de reliabilité est égal à 0,147.

La molécule est linéaire, comme dans les structures de méthoniums déjà déterminées.



Projection (100) de la structure.

Les distances intéressantes entre atomes extrêmes de la même molécule sont comparables à celles trouvées par K. Lonsdale :

	Dichlorure.	Dibromure.
N—N'...............	8,85 Å	8,80 Å
Me_6—Me'_6............	11,11 Å	11,18 Å

Les distances N—Cl les plus courtes paraissent correspondre à des liaisons ioniques un peu moins fortes que dans le dibromure :

Dichlorure : 4,10, 4,39, 4,60 et 4,77 Å ;

Dibromure : 4,26, 4,31, 4,72 et 4,82 Å.

D'autres similitudes entre les deux structures peuvent être mentionnées :

Les atomes les plus proches de l'azote sont l'oxygène de l'eau et un halogène :

	Dichlorure.		Dibromure.
N...O.............	4,08 Å		3,94 Å
N...Cl.............	4,10 Å	N...Br.............	4,26 Å

De même, les atomes les plus proches d'une molécule d'eau sont les deux ions chlore : 3,12 et 3,16 Å, (K. Lonsdale : 3,41 et 3,45 Å). Enfin l'atome de carbone de la chaîne le plus proche de l'halogène est dans les deux structures l'atome $C(H_2)$ (3) avec les distances :

Dichlorure : 3,59 Å; Dibromure : 3,97 Å.

L'affinement est poursuivi et une comparaison plus poussée sera établie entre les molécules d'hexaméthonium dans les deux structures.

(*) Séance du 27 février 1967.

(1) K. Lonsdale et J. Milledge, *Acta Cryst.*, 19, 1965, p. 827.

(*Laboratoire de Cristallographie et Minéralogie,*
Faculté des Sciences de Bordeaux,
351, *cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Influence des effets d'absorption sur le dosage par spectrométrie de fluorescence X d'éléments légers en faibles teneurs, dans des matrices hydrocarbonées liquides.* Note (*) de MM. **Maurice Romand, Yves Arnaud** et **Clément Courty**, transmise par M. Jean-Jacques Trillat.

La pente de la courbe de calibrage obtenue pour le dosage d'un élément léger dans une matrice hydrocarbonée liquide considérée comme étalon, a permis de déterminer théoriquement les pentes des courbes de dosage de ce même élément dans d'autres matrices liquides à rapport carbone/hydrogène différent.

Dans une Note précédente [1] nous avons montré que la courbe de dosage du soufre total dans le benzène était linéaire dans le domaine 0-1 %. L'utilisation de porte-échantillons spéciaux [2], rendant possible l'analyse sous vide de tels éléments dans des liquides organiques à tension de vapeur élevée, nous a permis d'augmenter suffisamment la sensibilité d'un tel dosage. Dès lors il nous a semblé possible de montrer le rôle de l'absorption de diverses matrices hydrocarbonées légères sur la raie de fluorescence K_α du soufre. Pour des matrices légères — et c'est particulièrement le cas des matrices hydrocarbonées — les pentes des droites d'étalonnage d'éléments légers en faible teneur sont inversement proportionnelles aux coefficients massiques d'absorption, μ_m, des matrices pour la raie d'analyse considérée.

Pour une même concentration en soufre dans deux matrices différentes 1 et 2, soumises aux mêmes conditions d'excitation, si I_1 et I_2 représentent les intensités respectives de la raie de fluorescence du soufre nous avons

$$(1)\qquad \frac{I_2}{I_1}=\frac{\mu_{m1}}{\mu_{m2}}.$$

Soient respectivement C_c et C_H les concentrations des matrices en carbone et hydrogène. Appelons x le rapport C_c/C_H. Dans le domaine des faibles concentrations en soufre on peut écrire $C_c+C_H\simeq 1$. Par suite, μ_H et μ_c étant les coefficients massiques d'absorption de l'hydrogène et du carbone pour la raie d'analyse du soufre considérée, nous avons pour les matrices 1 et 2 :

$$(2)\qquad \mu_{m1}=\frac{\mu_H+x_1\mu_c}{1+x_1}\quad \text{et}\quad \mu_{m2}=\frac{\mu_H+x_2\mu_c}{1+x_2},$$

soit

$$(3)\qquad y=\frac{I_2-I_1}{I_1}=\frac{\mu_{m1}-\mu_{m2}}{\mu_{m2}}=\frac{\left(1-\frac{\mu_c}{\mu_H}\right)(x_2-x_1)}{(1+x_1)\left(1+x_2\frac{\mu_c}{\mu_H}\right)}.$$

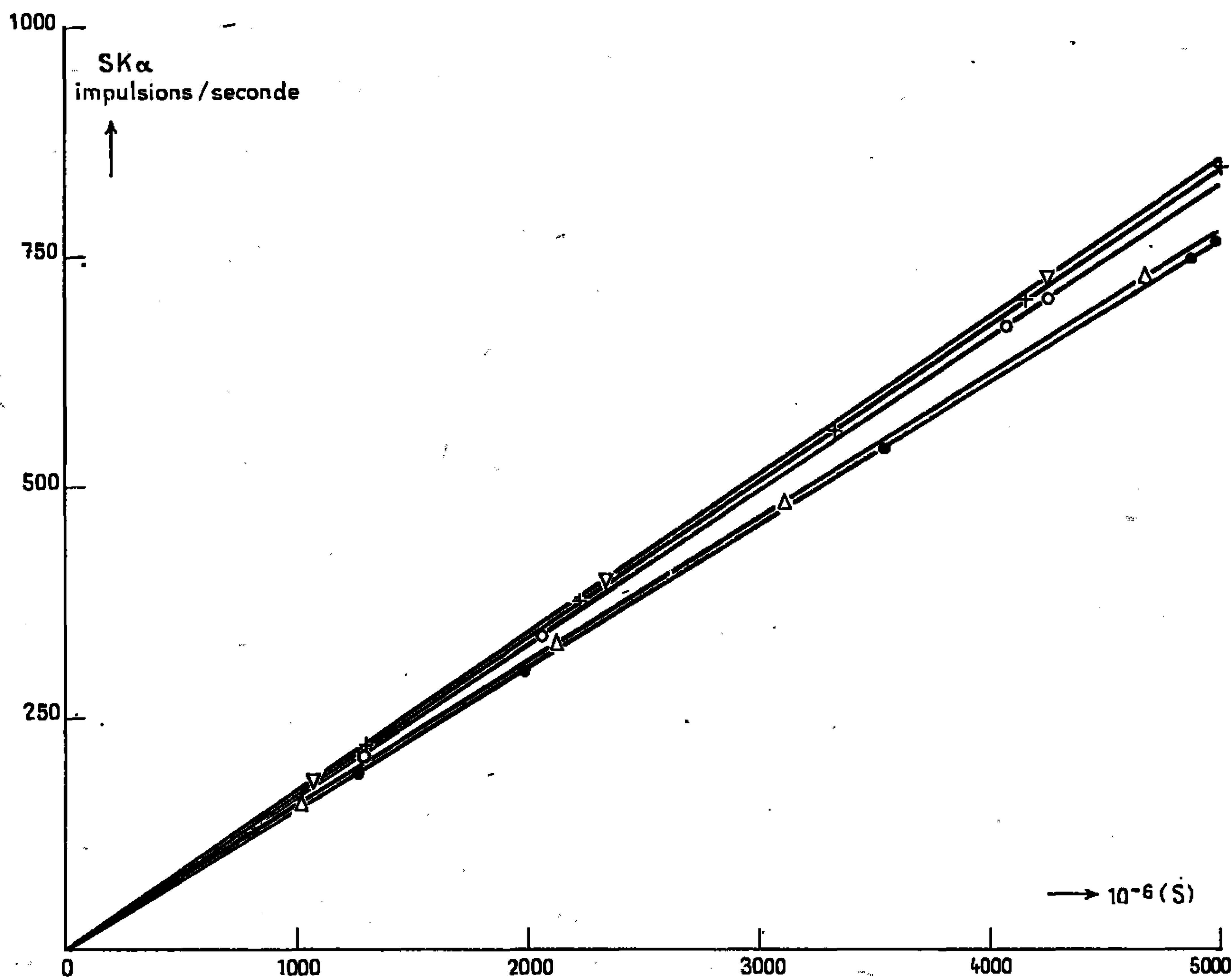


Fig. 1.

● S dans C_6H_6;
△ » C_7H_8;
○ » C_6H_{12};
+ » C_7H_{16};
▽ » C_6H_{14}.

Si nous considérons la matrice 1 comme référence

(4) $$\Delta I = I_{ref}\,\alpha\,\frac{x - x_{ref}}{1 + x\dfrac{\mu_r}{\mu_{II}}}, \qquad \text{avec} \quad \alpha = \frac{1 - \dfrac{\mu_r}{\mu_{II}}}{1 + x_{ref}},$$

(5) $$I = I_{ref}\left(1 + \alpha\,\frac{x - x_{ref}}{1 + x\dfrac{\mu_r}{\mu_{II}}}\right).$$

D'où en passant à la notion de pente (a) des droites de calibrage

(6) $$a = a_{ref}\left(1 + \alpha\,\frac{x - x_{ref}}{1 + x\dfrac{\mu_c}{\mu_{II}}}\right).$$

Conditions spectrométriques. — Nous utilisons les mêmes conditions expérimentales que dans notre première Note [1] à cela près que le compteur à flux gazeux est alimenté sous 1580 V, et la radiation K_α du soufre discri-

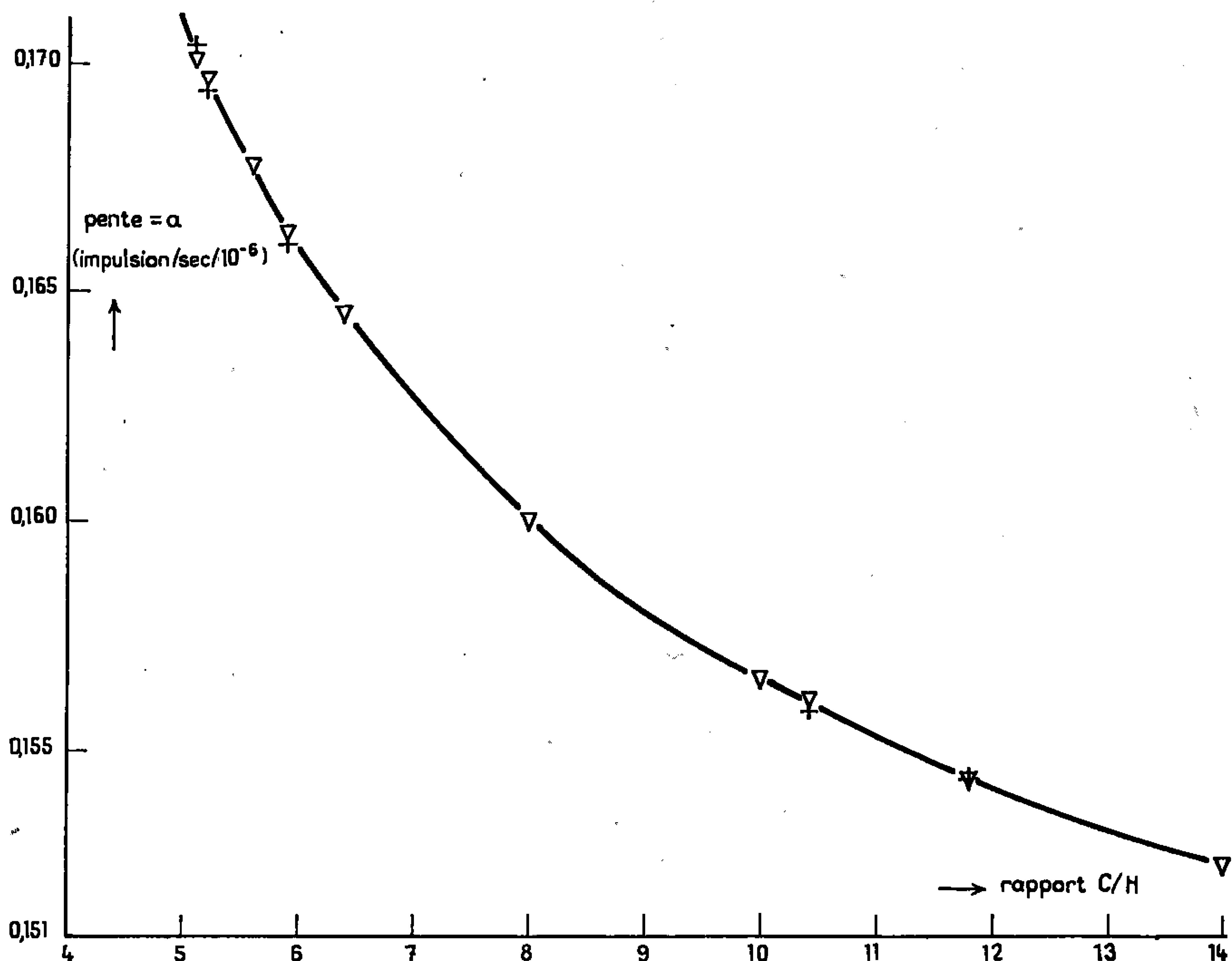


Fig. 2.
△ Calculs théoriques;
+ Résultats expérimentaux.

minée comme suit : seuil, 0,90 V; largeur de canal 1,25 V; l'atténuation restant la même 2^2.

Étude expérimentale. — A partir des matrices benzène, toluène, cyclohexane, *n*-heptane et *n*-hexane (produits « Merck » spectroscopiquement purs) nous avons réalisé deux gammes d'étalons par addition de soufre sous forme de thiofène.

Nous établissons les courbes d'étalonnage donnant l'intensité de fluorescence (en nombre d'impulsions par seconde) en fonction des concentrations en soufre ajouté dans le domaine 0-5 000.10^{-6} (*fig.* 1).

Résultats et conclusions. — L'expérience confirme la théorie puisque les pentes (a) des droites de calibrage augmentent lorsque le rapport C/H diminue et que les écarts entre les intensités obtenues pour le dosage du soufre dans les diverses matrices obéissent à la relation (V), I_{ref} étant l'intensité expérimentale du soufre relative à la matrice benzène (*voir* tableau).

D'après (VI) la pente (a) des droites d'étalonnage est une fonction homographique de x. Il est donc possible de déterminer les pentes à partir de l'une d'entre elles (a_{ref}) expérimentale.

	Nature de la matrice.			
ΔI pour 5 000.10^{-6} (S).	C_7H_8.	C_6H_{12}.	C_7H_{16}.	C_6H_{14}.
ΔI théorique (c/s)........	8,4	59	75,9	78,6
ΔI expérimental (c/s).....	8	58	74,9	80

La courbe théorique (*fig.* 2) et les valeurs expérimentales sont en plein accord; l'écart maximal apparaît aux faibles valeurs de x. L'incertitude statistique, pour des comptages supérieures à 150 000 impulsions (obtenues par 10 comptages de 20 s) est de l'ordre de grandeur de la différence prévisible, d'après (V) entre les comptages sur la raie du soufre, respectivement dans les matrices n-heptane et n-hexane. Il y correspond une variation Δx de $5{,}213 - 5{,}106 = 0{,}107$.

La vérification de (VI) est rendue possible par le fait que le rapport C/H varie entre 11,900 pour le benzène et 5,106 pour le n-hexane.

Connaissant x pour une matrice hydrocarbonée liquide quelconque, nous pourrons déterminer a avec une précision relative $\Delta a/a = \Delta I/I$ d'autant meilleure que le rapport C/H est plus faible.

(*) Séance du 20 février 1967.

(1) Y. Arnaud, M. Romand et C. Courty, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 396.

(2) B. Grubis, *Philips Industrie, Colloque de Spectrométrie*, X, Bruxelles, 1964.

(*Faculté des Sciences de Lyon,*
Chaire de Chimie physique,
43, *boulevard du Onze-Novembre-*1918, *Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Action de la vapeur de sodium sur les carbones.* Note (*) de MM. **André Métrot** et **Albert Hérold**, présentée par M. Maurice Letort.

La sorption de la vapeur de sodium par les carbones a été étudiée de 400 à 800°C par thermogravimétrie (tracé d'isothermes), analyse chimique et radiocristallographie. Les carbones non graphitables retiennent le métal par adsorption et condensation capillaire étendues, semble-t-il, à la porosité « fermée » ordinairement inaccessible. Dans le cas des carbones graphitables l'insertion prédomine; elle décroît avec le degré de graphitation et ne se produit plus pour le graphite qu'en présence d'éléments étrangers.

L'action du sodium sur les carbones est encore mal connue. Ainsi, malgré de nombreux travaux, l'existence de composés d'insertion graphite-sodium comparables à ceux des métaux alcalins lourds reste controversée [(1) à (7)]. Par ailleurs, la sorption du sodium par les carbones non graphités a fait l'objet de recherches à caractère industriel (8) mais n'a été que peu étudiée du point de vue fondamental (9).

Nous avons repris l'ensemble du problème sur des échantillons de carbone aussi typiques que possible, et à l'aide de plusieurs méthodes :

a. la construction d'une thermobalance comportant un bouilleur et un condenseur (10), en acier réfractaire, a permis de déterminer à 600 et 800°C les isothermes de sorption-désorption de la vapeur de sodium pure, non diluée dans un gaz inerte;

b. des échantillons de carbone, exposés à la vapeur de sodium dans un appareil métallique permettant leur récupération sous vide après refroidissement rapide, ont été soumis à l'analyse chimique et radiocristallographique.

Aucune trace du carbure Na_2C_2 n'a été décelée; le dosage acidimétrique de l'alcalin, opéré sur les eaux de lavage et le résidu de calcination des carbones, a confirmé les déterminations pondérales.

L'ensemble de nos résultats peut se résumer comme suit.

Graphite naturel purifié (11). — Les échantillons exposés aux vapeurs de sodium fixent des quantités très faibles de métal (moins de 0,5 % en poids), sans modification décelable des diagrammes de diffraction de rayons X. L'alcalin est donc retenu uniquement par adsorption sur la surface, réduite, du graphite (quelques mètres carrés par gramme), et par condensation capillaire.

Par contre des phénomènes d'insertion apparaissent lorsque les produits de départ, principalement le sodium, sont insuffisamment dégazés ou après introduction d'air, d'hydrogène, de vapeur d'eau dans l'enceinte réactionnelle.

La phase NaC_{64} signalée par Asher et Wilson (3) a été fréquemment identifiée dans ces conditions. Des composés plus riches en métal de cou-

leur bleue ou pourpre, ont également été obtenus : nous n'avons pu, jusqu'ici, en déterminer la formule ni la structure par suite de l'hétérogénéité des produits et de la mauvaise reproductibilité des réactions.

De toute façon nos résultats confirment ceux de Hennig et coll. [4] : l'insertion du sodium dans le graphite ne se produit qu'en présence d'éléments étrangers, au moins au-dessus de 400°C. L'insertion observée, à l'ambiante, à partir des complexes naphtalène-sodium [6] pourrait échapper

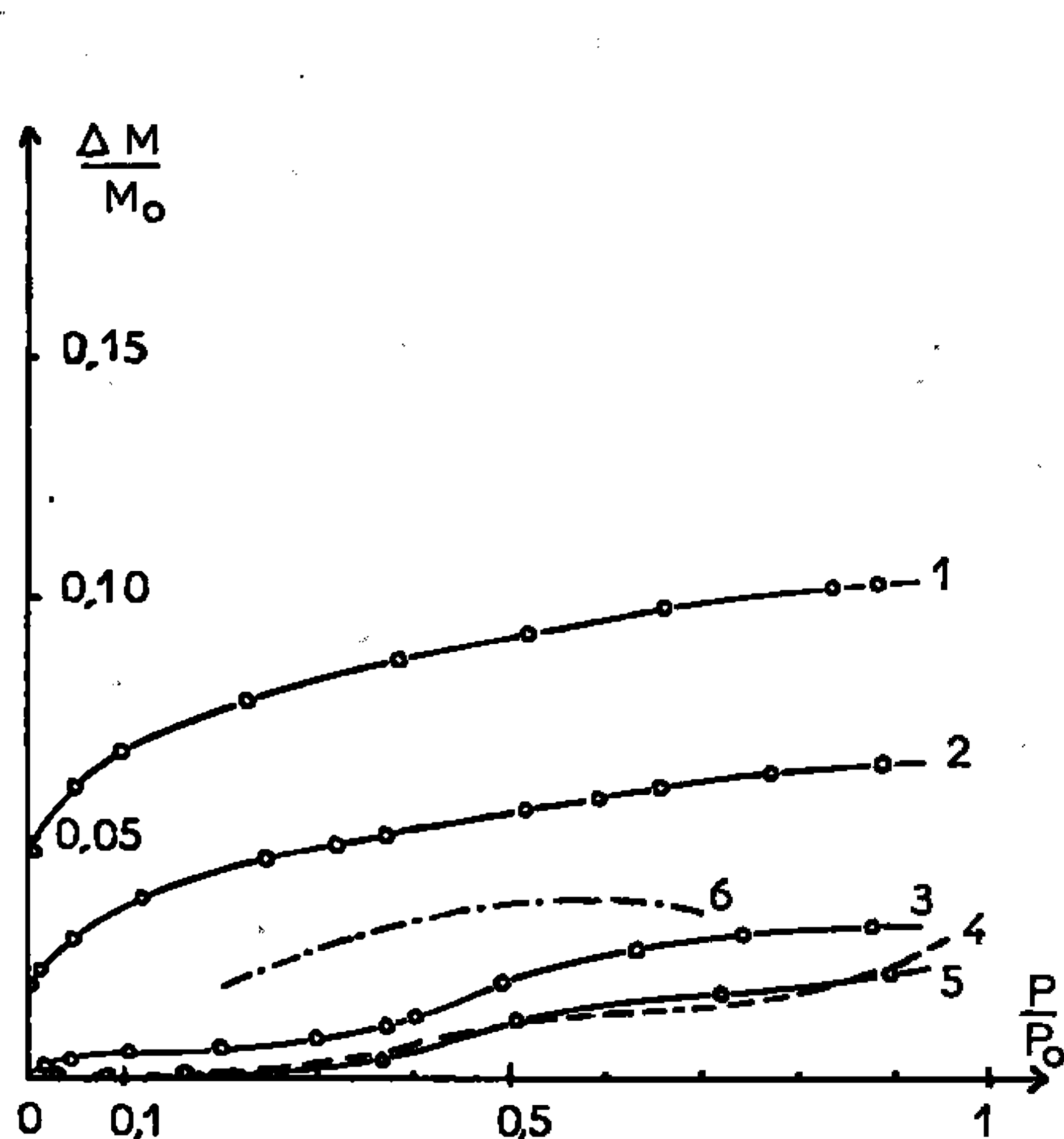


Fig. 1.

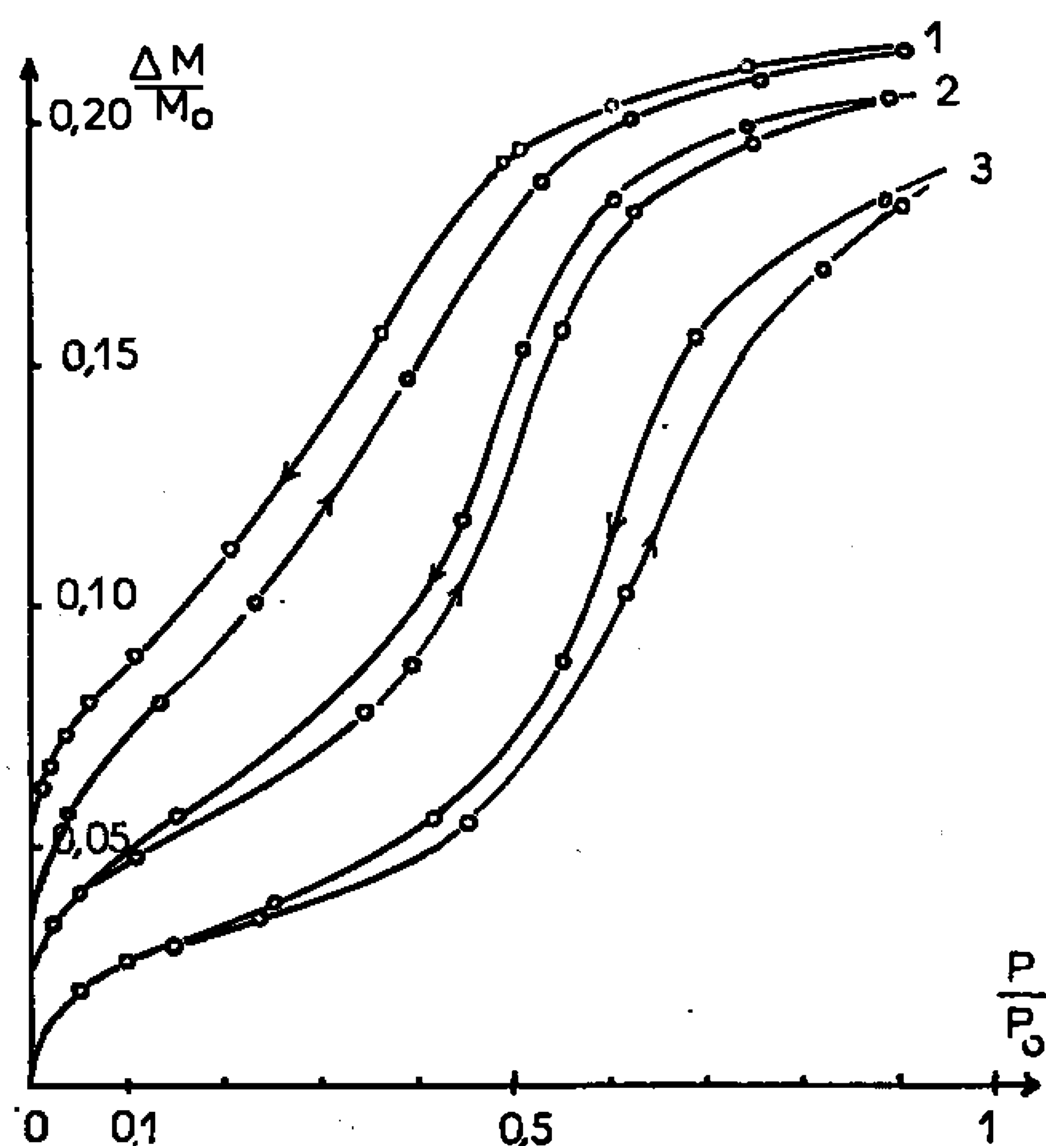


Fig. 2.

Isothermes 600°C de sorption du sodium.

Fig. 1.

1. Coke de pétrole, HTT : 1 250°C ($g = 0,04$);
2. » » » 1 600 » ($g = 0,20$);
3. » » » 2 000 » ($g = 0,80$);
4. Graphite artificiel ($g = 0,93$);
5. Coke de pétrole, HTT : 2 400 » ($g = 0,87$);
6. Graphite artificiel (Recht, Wolten et Gilmartin).

Fig. 2.

1. Coke de saccharose, HTT : 1 000°C;
2. » » » 1 500°C;
3. » » » 2 000°C.

à cette règle, bien que l'absence complète de catalyseurs nous paraisse difficile à prouver dans ce cas.

Carbones graphitables. — Notre étude a porté sur une série de quatre échantillons obtenus par traitement d'un même coke de pétrole à plusieurs températures (HTT) et différant donc par leur taux de graphitation g.

Les isothermes de sorption du sodium à 600°C (*fig.* 1) montrent que l'affinité des cokes pour le métal varie en sens inverse de g. On observe sur les diagrammes X des cokes chargés en sodium un déplacement des raies $00l$, caractéristique de l'insertion. On reconnaît la phase NaC_{64}

dans le cas du coke 2 000°C; le petit nombre et le caractère diffus des réflexions enregistrées rendent aléatoire toute interprétation dans le cas des cokes moins graphités.

Contrairement à ce qui se passe pour le graphite, ces réactions d'insertion sont reproductibles et ont apparemment lieu en l'absence de tout apport extérieur d'élément catalyseur, de même qu'après les dégazages les plus soignés.

Cette différence de comportement peut s'expliquer :

— soit par la présence au sein même des cokes d'éléments catalyseurs (hydrogène, oxygène, azote; etc.), qui subsistent après dégazage à 900°C;

— soit à partir de la structure électronique des cokes, dont le niveau de Fermi serait légèrement plus bas que celui du graphite : comme l'a remarqué Mering, le comportement du sodium est en effet symétrique de celui du brome ([12]).

Des phénomènes, secondaires, d'adsorption se superposent à l'insertion; ils apparaîtront plus nettement dans le cas des carbones non graphitables.

Bien que plus complexe, le comportement des graphites artificiels agglomérés, dont la graphitation est toujours incomplète, est à considérer ici. L'isotherme d'un tel « graphite » ($g = 0{,}93$) à usages nucléaires montre une sorption de sodium non négligeable (*fig.* 1), mais inférieure à celle rapportée, dans des conditions voisines, par Recht, Wolten et Gilmartin ([5]).

Carbones non graphitables. — Les isothermes de sorption du sodium (*fig.* 2) par un coke de saccharose ([13]) traité à diverses HTT ont une allure sigmoïdale rappelant les isothermes IV de la classification BET.

Les diagrammes de rayons X, très diffus, n'apportent ici aucune donnée prouvant la présence ou l'absence de réactions d'insertion. Celles-ci sont néanmoins fort peu vraisemblables, du fait que les carbones non graphitables (ou « durs ») sont de façon très générale réputés ne se prêter à aucune réaction de ce type : on explique ce comportement par la présence de nombreux « ponts » liant les plans graphitiques entre eux ([9]).

Si, en admettant une sorption purement superficielle, on calcule les aires recouvertes par le sodium, on obtient des valeurs de l'ordre de 100 m^2/g, très supérieures à celles données par l'adsorption d'autres corps (Kr à — 195°C, CO_2 à — 80°C et vapeur d'eau à 30°C).

Nous pensons cependant que ces valeurs sont significatives, car l'accessibilité des corps microporeux varie considérablement avec la température [([14]), ([15])]. En l'occurrence le sodium nous paraît être le premier adsorbat autorisant une détermination de l'aire à haute température.

Les isothermes obtenues à 600 et 800°C sont très voisines; il n'y a donc pas de nouvel accroissement de l'accessibilité entre ces deux températures.

Le calcul du volume occupé par le sodium à la saturation montre également que le métal pénètre dans des pores inaccessibles (au moins à la température ambiante) à tous les fluides pyenométriques habituels, hélium compris.

Le carbone vitreux donne une illustration frappante du fait : ce carbone, de porosité ouverte très réduite, absorbe à la saturation, sans variations dimensionnelles décelables, un volume de sodium considérable, correspondant sensiblement au remplissage de la totalité de sa porosité fermée.

Les modes de sorption du sodium par les carbones se trouvent ainsi reliés à certains paramètres caractéristiques de leur structure et de leur texture : graphitabilité, porosité, surface spécifique.

(*) Séance du 20 février 1967.

(1) A. Hérold, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 999-1012.

(2) M. K. Voidillo et M. S. Beletskii, *Tr. Kirgisk. Sel' skokhoz. Inst.*, 3, n° 10, 1957, p. 209-216.

(3) R. C. Asher, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 10, 1959, p. 238-249.

(4) M. L. Dzurus, G. R. Hennig et G. L. Montet, *Proc. 4th Conf. Carbon* (Buffalo, 1959), p. 165-168.

(5) H. L. Recht, G. M. Wolten et D. E. Gilmartin, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 23, 1961, p. 275-278.

(6) C. Stein, L. Bonnetain et J. Gole, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3166-3175.

(7) W. C. Sleppy, *Inorg. Chem*, 5, n° 11, 1966, p. 2021-2023.

(8) J. J. Vadla, *Proc. 4th conf. carbon* (Buffalo, 1959), p. 169-174.

(9) N. Platzer-Rideau, *Thèse* (*Ann. Chim.*, 1960, p. 805-843).

(10) L'appareillage sera décrit dans une publication ultérieure.

(11) Échantillon du Groupe Français d'Étude des Carbones (G.F.E.C.), graphite de Ceylan purifié par le chlore à 3 000°C et refroidi sous argon.

(12) J. Mering et J. Maire, Remarque orale, Colloque du G.F.E.C., Pont-à-Mousson (septembre 1965); voir *Les carbones* par le G.F.E.C., Masson, I, 1965, p. 148-150.

(13) Échantillon du G.F.E.C.

(14) M. Letort, S. Pregermain, P. Chiche et S. Durif, *J. Chim. Phys.*, 1963, p. 787-841.

(15) M. Roques, *D.E.A.*, Nancy, octobre 1965.

(Laboratoire de Métallurgie et Chimie du Solide, associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences, 1, rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Oxydation des alliages uranium-carbone par l'oxygène : influence de leur teneur en carbone.* Note (*) de MM. **Joseph Philippot** et **Claude Moreau**, transmise par M. Louis Néel.

Différents alliages uranium-carbone, dont la teneur est comprise entre 5 et 7 % de carbone, sont oxydés par l'oxygène sous une pression de 150 mm entre 500 et 1000°C. L'énergie d'activation ne semble pas dépendre de la composition du carbure, quelle que soit la loi d'oxydation. Par contre, les constantes de vitesses de chaque régime sont liées au taux de carbone par des relations analogues à celles qui les rattachent à la pression du gaz. En régime linéaire, ce sont les alliages dont la composition est la plus voisine de la stœchiométrie qui ont le comportement le plus défavorable.

Il a été précédemment montré [(1), (2)] que les alliages uranium-carbone de composition très voisine de la formule UC s'oxydent selon une loi qui, linéaire jusqu'au voisinage de 800°C, devient parabolique aux températures plus élevées par suite d'une évolution de la texture de l'oxyde formé, l'énergie d'activation restant apparemment constante. Nous nous proposons ici d'examiner l'influence de la teneur en carbone sur la cinétique d'oxydation. Dans cette étude, nous avons utilisé quatre alliages élaborés par bombardement électronique. Leur teneur en carbone était respectivement de 5,05, 5,3, 6 et 7 % et ils différaient de ce fait par les dimensions de leurs cristallites.

Leur oxydation sous une pression partielle constante de 150 mm d'oxygène a été contrôlée dans une thermobalance classique et les vitesses de réaction ont été étudiées par mesure micrographique des épaisseurs e du carbure disparu, ou e' de l'oxyde formé. L'oxygène dilué d'argon circule en continu dans l'appareil, cette méthode dynamique permettant d'éliminer d'éventuelles concentrations locales en oxyde de carbone au niveau de l'échantillon.

Le domaine de température exploré s'étend de 500 à 1000°C. Comme nous l'avons signalé, les courbes $e = f(t)$ mettent en évidence pour tous les alliages un changement de loi d'oxydation se situant entre 750 et 850°C. On note que le régime parabolique apparaît à température légèrement plus basse pour les plus fortes teneurs en carbone (tableau I).

TABLEAU I.

Carbone (%)	5,05	5,3	6.	7.
Température d'apparition du régime parabolique (°C)	850	800	800	750

A partir de ces résultats il est possible de tracer les courbes (*fig.* 1) $\log k_1 = f(1/T)$ et $\log k_2 = f(1/T)$, k_1 désignant la constante de vitesse du régime linéaire et k_2, celle du régime parabolique. On constate alors que l'énergie d'activation de la réaction ne semble pas dépendre de la teneur en carbone de l'alliage (tableau II).

TABLEAU II.

Composition C %.....	7.	6.	5,3.	5,05.
E_1 (loi linéaire) (kcal.mole^{-1}).......	24,3	24,5	24,7	24,2
E_2 (loi parabolique) (kcal.mole^{-1}).......	19,3	19,8	20,1	19,6

En régime linéaire la valeur indiquée de l'ordre de 24,5 kcal.mole^{-1} est voisine de la valeur précédemment calculée sous une pression de 100 mm ([1]).

Par contre, en régime parabolique, l'énergie E_2 s'écarte sensiblement du résultat obtenu sous une pression de 20 mm, soit 25 kcal.mole^{-1} ([2]).

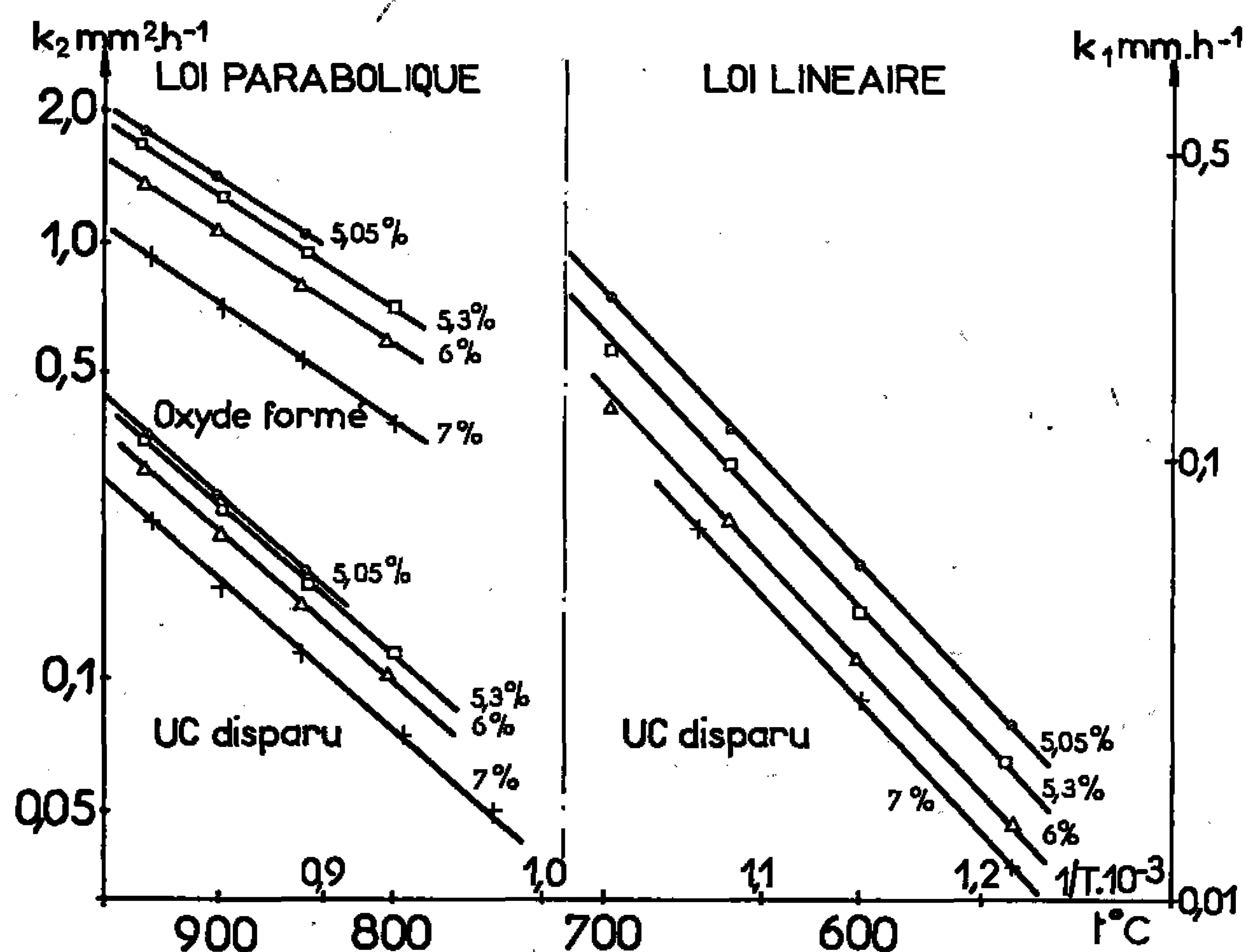


Fig. 1.

Elle semble donc dépendre de la pression d'oxygène ([3]). Il est remarquable de constater que si l'on évalue l'énergie d'activation par rapport à l'épaisseur e' de l'oxyde formé (correspondant à une constante de vitesse k'_2), la valeur E'_2 trouvée (environ 16 kcal.mole^{-1}) est très voisine de celle déjà signalée sous 20 mm. Cette énergie serait donc indépendante de la pression.

A l'inverse de l'énergie d'activation, la vitesse de réaction dépend de la composition du carbure mais d'une façon différente dans les deux régimes (*fig.* 2 *a* et 2 *b*).

Entre 550 et 650°C, la constante de vitesse linéaire k_1 est liée à la teneur C en carbone par une relation de la forme

$$k_1 = \left(\frac{a_1 C}{1 + b_1 C}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{1}$$

(a_1 et b_1 étant deux constantes négatives), comme le montre la figure 3 où ont été tracées les droites $1/k_1^2 = f(1/C)$.

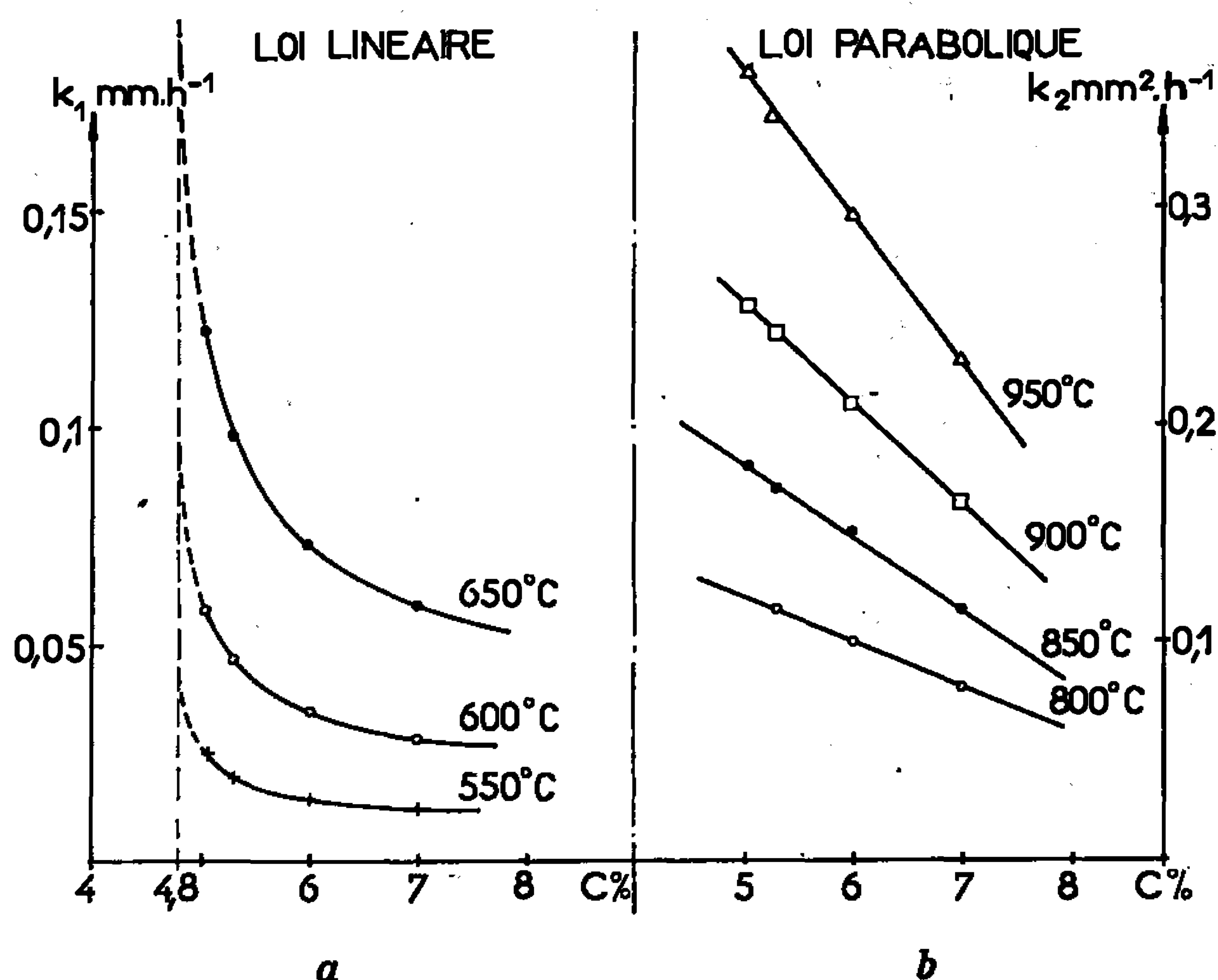


Fig. 2.

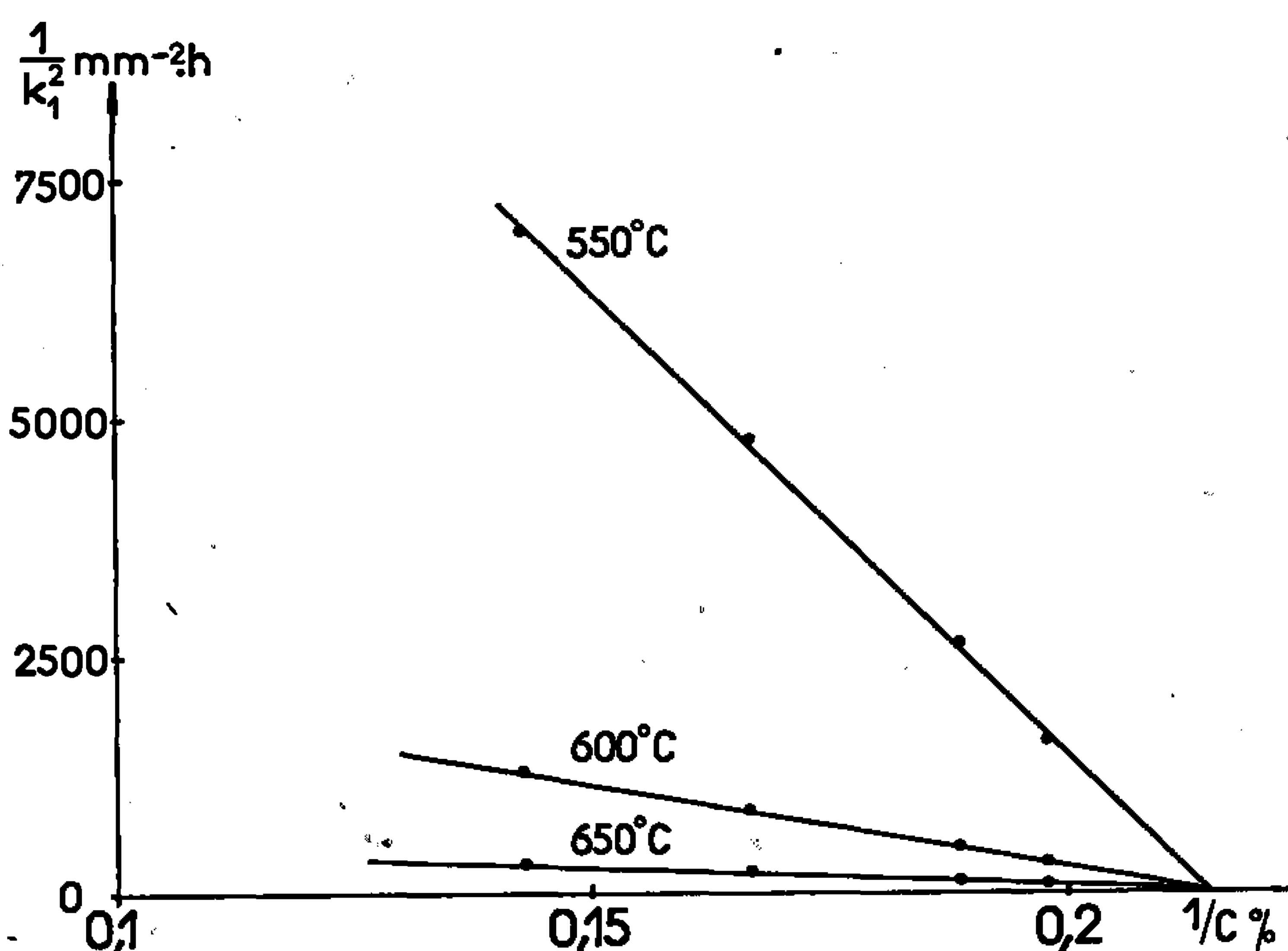


Fig. 3.

En régime parabolique, la variation de k_2 est convenablement représentée (*fig.* 2 *b*) par l'expression suivante :

(2) $$k_2 = a_2 C + d$$

(a_2 et d sont deux constantes, a_2 seule étant négative).

Ces relations sont à rapprocher de celles qui lient les constantes de vitesses k_1 et k_2 à la pression P du gaz [2].

(3) $$k_1 = \left(\frac{a'_1 P}{1 + b'_1 P}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

(4) $$k_2 = \frac{a'_2 P}{1 + b'_2 P}.$$

Les relations (1) et (3) sont analogues, (2) et (4) le sont également du moins en supposant que dans le domaine de teneur en carbone considéré la droite représentant l'équation (2) est une portion de courbe du type (4).

Au signe près, P et C joueraient donc le même rôle vis-à-vis des constantes de vitesses k_1 et k_2.

Il faut enfin remarquer que dans le domaine de température qu'on peut envisager pratiquement pour le carbure (régime linéaire), les alliages se rapprochant de la stœchiométrie ont le comportement le plus défavorable : à 600°C par exemple la constante de vitesse k_1 double lorsque C passe de 5,2 à 4,8 %. Au-delà de 6 % par contre k_1, ne dépend plus guère de la composition de l'alliage.

(*) Séance du 27 février 1967.

(1) J. Besson, C. Moreau et J. Philippot, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4079.

(2) C. Moreau et J. Philippot, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 560.

(3) Des travaux en cours confirment cette dépendance. Ils feront l'objet d'une prochaine publication.

(*Centre d'Etudes nucléaires de Grenoble*,
B. P. n° 269, *Grenoble, Isère*).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des composés organomagnésiens mixtes sur les pyrones-2*. Note (*) de MM. **Jean-Pierre Montillier** et **Jacques Dreux**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Visant à obtenir des α-pyrannes substitués par un ou plusieurs radicaux phényle, nous avons fait réagir sur des phénylpyrones-2 des organomagnésiens mixtes. Si dans certains cas on obtient effectivement les produits attendus, dans d'autres cas les pyrones-2 engagées conduisent à des composés dont la formation doit permettre de compléter le mécanisme envisagé.

Nous avons signalé précédemment [(1), (2)] que l'action des organomagnésiens mixtes sur les pyrones-2 (I) conduit aux α-pyrannes (VIII) et (IX). Le mécanisme de cette réaction a été examiné et nous avons pu préciser (3) la structure des 2 H-hydroxy-6 dihydro-5.6 pyrannes intermédiaires, par exemple (VII) pour (VIII).

En vue de préparer des α-pyrannes substitués par des radicaux phényle nous avons engagé des phénylpyrones-2 avec des organomagnésiens mixtes, nous avons également utilisé une pyrone-2 (1 *a*) non substituée que nous avons fait réagir avec le bromure de phénylmagnésiun.

Les produits de la réaction peuvent être suivant les cas : des 2 H-hydroxy-6 dihydro-5.6 pyrannes du type (VII) qui se déshydratent en α-pyrannes (VIII), des cétoalcools éthyléniques (V) qui se déshydratent en diénones (VI) et des dicétones saturées (IV).

Pour toutes ces condensations, on utilise trois moles d'organomagnésien mixte pour un mole de pyrone-2. L'hydrolyse est effectuée en milieu neutre pour éviter la déshydratation de (V) ou de (VII) et l'isomérisation des α-pyrannes formés (1). Les produits de la réaction sont séparés sur colonne de silice.

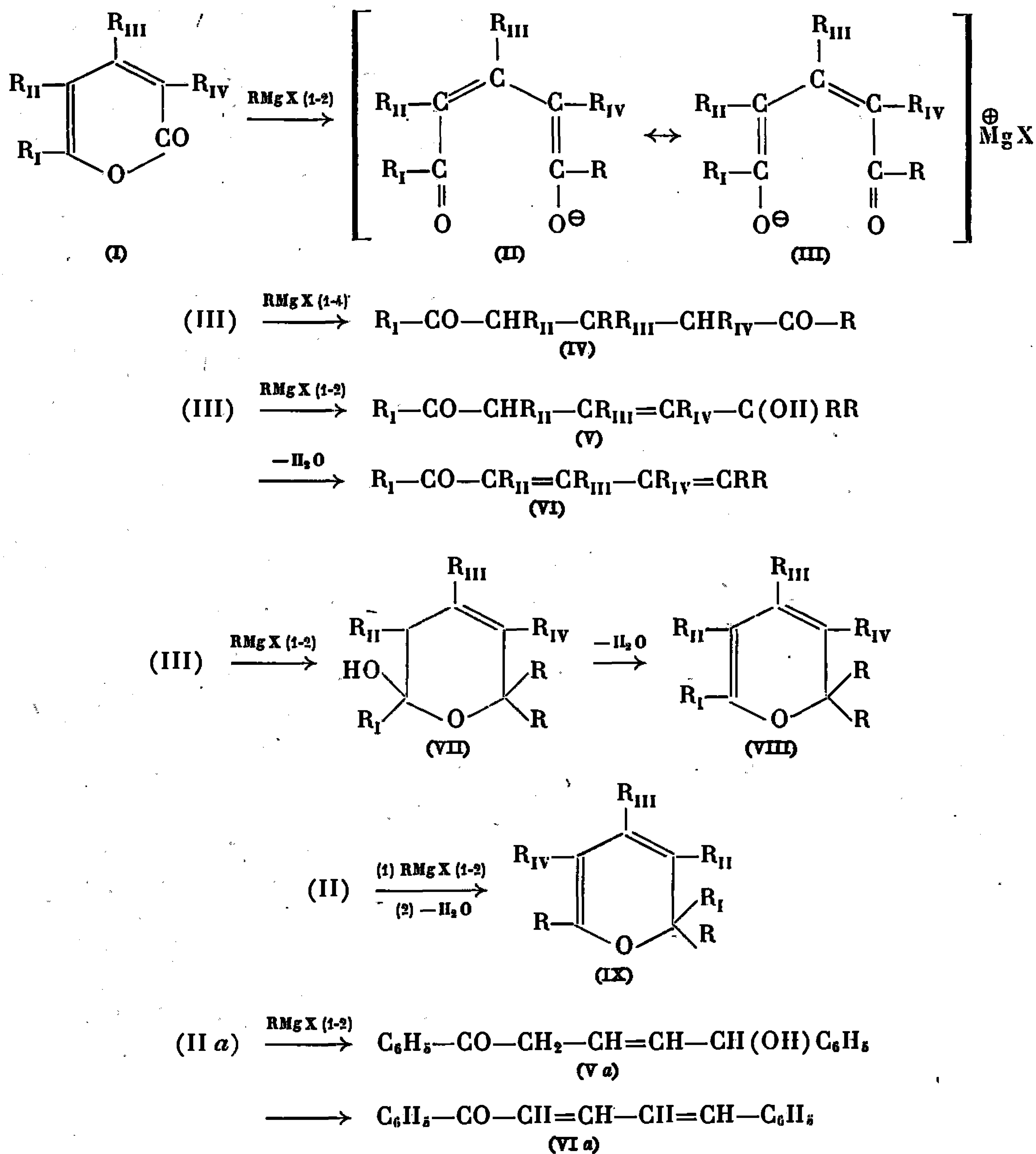
Les résultats (rendements molaires) sont exprimés dans le tableau I.

Tableau I.

	(I).				(RMgX)					
	R_I.	R_{II}.	R_{III}.	R_{IV}.	R.	(VII).	(VIII).	(V).	(VI).	(IV).
(*a*)	H	H	H	H	C_6H_5	–	–	42	4	14
(*b*)	C_6H_5	H	H	H	CH_3	–	–	53	12	17
(*c*)	C_6H_5	H	H	H	C_6H_5	–	–	–	–	42
(*d*)	C_6H_5	CH_3	H	H	CH_3	–	–	58	18	14
(*e*)	C_6H_5	CH_3	H	H	C_6H_5	–	–	–	–	50
(*f*)	C_6H_5	H	CH_3	H	CH_3	17	51	–	–	–
(*g*)	C_6H_5	H	CH_3	H	C_6H_5	–	46	–	–	43
(*h*)	C_6H_5	H	H	CH_3	CH_3	–	–	73	10	4
(*i*)	C_6H_5	H	H	CH_3	C_6H_5	–	–	–	–	60
(*j*)	C_6H_5	H	C_6H_5	H	CH_3	52	19	–	–	–

A la suite de ces essais et de ceux qui ont été signalés précédemment (²), on peut faire les remarques suivantes :

— Si la pyrone-2 porte un substituant R_{III}, on passe aux dérivés α-pyrannique (VII) et (VIII), dans le cas contraire (R_{III} = H), c'est le cétol (V) et la diénone (VI) qui se forment.



— L'obtention de la dicétone (IV) qui correspond à une attaque en 1-4 de l'ion mésomère (II-III) est favorisée par l'encombrement de R_I et de R. Par contre, si R_{III} est trop volumineux la formation de (IV) n'est pas observée.

— On ne constate jamais la présence simultanée du 2 H-hydroxy-6 dihydro-5.6 pyranne (VII) et du cétol (V) ou la présence simultanée de l'α-pyranne (VIII) et de la diénone (VI).

Le cétol (V *a*) et la diénone (VI *a*) correspondent à l'attaque en 1-2 de la deuxième molécule de bromure de phénylmagnésium sur la forme (II *a*) de l'ion mésomère dont la stéréochimie proposée est arbitraire. C'est le seul cas observé dans cette série d'essais, tous les autres exemples font intervenir l'attaque en 1-2 de la deuxième molécule de réactif de Grignard sur la forme (III) de l'ion mésomère. Ceci est en relation avec le poids des formules limites (II) et (III) de l'ion mésomère, mais l'encombrement des radicaux R_I et R intervient également.

En effet, si l'on examine l'action du bromure de phénylmagnésium ($R = C_6H_5$) sur la pyrone-2 (I *a*) et l'action de l'iodure de méthylmagnésium ($R = CH_3$) sur (I *b*), on constate que pour (I *a*) ($R_I = H$), c'est la distribution électronique (II *a*) qui réagit préférentiellement à (III *a*), la facilité d'approche du groupe carbonyle et la stabilité de cette forme ionique intervenant; pour (I *b*) ($R_I = C_6H_5$), le groupe carbonyle le moins encombré correspond à la distribution électronique (III *b*).

Nous poursuivons cette étude afin de déterminer les causes de l'évolution univoque de cette réaction qui conduit soit à la série pyrannique (VII), soit aux cétols linéaires (V).

L'établissement des structures des produits obtenus ainsi que la description de leurs propriétés physiques seront donnés ultérieurement.

(*) Séance du 13 février 1967.

(1) P. Rouillier, D. Gagnaire et J. Dreux, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 689.
(2) J.-P. Schirmann et J. Dreux, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 652.
(3) A. Duperrier et J. Dreux, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (sous presse).

(*École Supérieure de Chimie industrielle,*
Laboratoire de Synthèse organique, 93, *rue Pasteur, Lyon*, 7e, *Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les méthylol-3 tétrahydrofurannes.* Note (*) de MM. **Jean Colonge** + et **Yves Infarnet**, présentée par M. Charles Dufraisse.

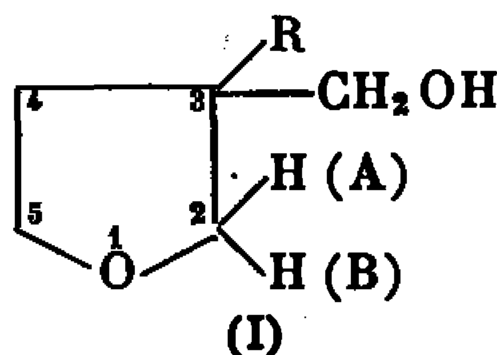
Les alcoyl-2 hydroxyméthyl-2 butanediols-1.4 sont obtenus par réduction des triesters correspondants et conduisent par cyclodéshydratation aux méthylol-3 tétrahydrofurannes.

Quelques dérivés substitués en 3, tétrahydrofurannes et halogénures, ont été préparés à partir des tosylates de ces alcools.

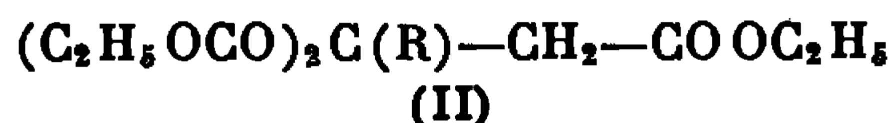
Les spectres de R.M.N. de tous les composés obtenus ont été étudiés.

Alors que les méthylol-2 tétrahydrofurannes ou alcools tétrahydrofurfuryliques ont été bien étudiés, les méthylol-3 tétrahydrofurannes sont moins connus.

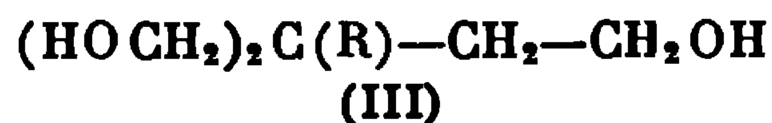
Nous avons préparé les alcools (I), substitués en 3, en passant intermédiairement par les triesters (II) que l'on réduit en triols (III) par le borohydrure de lithium en milieu tétrahydrofurannique, et à la température de reflux; ces triols n'ont pas été isolés car ils sont indistillables; ils ont été transformés en alcools (I) par chauffage à 100° en présence d'acide phosphorique à 85 %; les rendements indiqués ci-dessous sont calculés à partir des triesters (II).



(I)



(II)

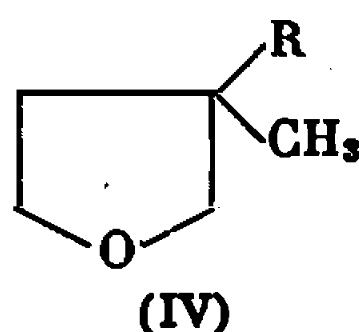


(III)

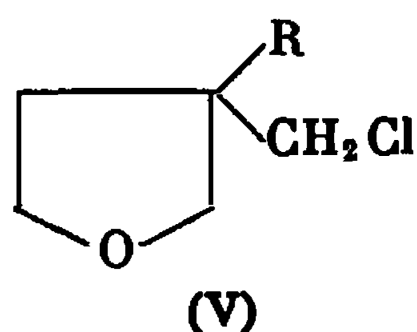
(*a*) $R = H$, (*b*) $R = CH_3$,
(*c*) $R = C_2H_5$, (*d*) $R = C_6H_5$.

Les méthylol-3 tétrahydrofurannes (I) sont des liquides donnant des dérivés cristallisés et des esters *p*-toluènesulfoniques huileux. Les esters tosyliques sont réduits par l'aluminohydrure de lithium en milieu éthéré en dialcoyl-3.3 tétrahydrofurannes (IV).

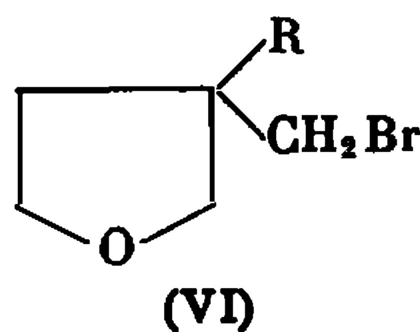
Ces mêmes esters tosyliques réagissent entre 130 et 150° dans le diéthylèneglycol avec le chlorure de lithium, le bromure de sodium et l'iodure de sodium



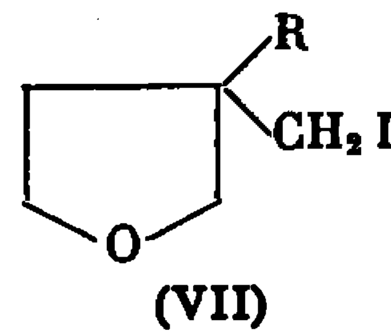
(IV)



(V)



(VI)



(VII)

(*a*) $R = H$, (*b*) $R = CH_3$,
(*c*) $R = C_2H_5$, (*d*) $R = C_6H_5$.

pour donner respectivement les alcoyl-3 chlorométhyl-3 tétrahydrofurannes (V), les alcoyl-3 bromométhyl-3 tétrahydrofurannes (VI) et les alcoyl-3 iodométhyl-3 tétrahydrofurannes (VII).

Les études spectrales, infrarouge et résonance magnétique nucléaire, des composés (I), (IV), (V), (VI) et (VII) confirment les structures proposées.

Nous soulignerons uniquement ici les données de R. M. N. qui nous ont semblé les plus caractéristiques.

Dans l'étude des spectres, nous avons été amenés à faire une place à part au diméthyl-3.3 tétrahydrofuranne (IV *b*) : les protons en 2, 4 et 5 ainsi que les groupements méthyles sont équivalents en raison de la symétrie de la molécule par rapport à son plan moyen.

Les spectres ont été enregistrés sur un appareil « Varian A 60 » (produits en solution dans le tétrachlorure de carbone, déplacements chimiques par rapport au tétraméthylsilane, pris comme référence interne).

	Protons			Groupements méthyles.
	en 2.	en 4.	en 5.	
δ (10^{-6})........	3,30	1,63	3,77	1,08
Remarques.....	1 raie unique	système AA'XX' donnant pratiquement deux triplets		1 raie unique

L'introduction d'un élément de dissymétrie en position 3 complique les spectres : les deux protons en 2 ne sont plus alors équivalents et donnent un spectre de type AB.

Dans le tableau ci-dessous, sont rassemblées les données suivantes :

— les résonances des protons A et B caractérisées par leur fréquence moyenne $(\nu_A + \nu_B)/2$ exprimée en parties par million à partir du T. M. S. et par leur écart $\Delta\nu_{AB}$ exprimé en cycles par seconde à 60 Mc/s.

— les constantes de couplage J_{AB} exprimées en cycles par seconde.

	$\frac{(\nu_A + \nu_B)}{2}$.	$\Delta\nu_{AB}$.	J_{AB}.		$\frac{(\nu_A + \nu_B)}{2}$.	$\Delta\nu_{AB}$.	J_{AB}.
(I *a*) (*).........	–	–	–	(I *b*)............	3,43	21,8	8
(IV *a*)..........	3,40	4	8	(IV *b*)...........	3,30	0	–
(V *a*) (*)........	–	–	–	(V *b*)............	3,46	16,9	8,4
(VI *a*) (*).......	–	–	–	(VI *b*)...........	3,50	13,7	8,5
(VII *a*) (*)......	–	–	–	(VII *b*)..........	3,50	9	8,8
(I *c*)...........	3,50	18,6	8	(I *d*)............	3,70	21,5	8,6
(IV *c*)(**).......	3,30	4,1	8	(IV *d*) (***).......	3,77	0	–
(V *c*)...........	3,50	14,8	8,8	(V *d*)............	3,90	17,9	8,7
(VI *c*)..........	3,50	12,2	9	(VI *d*)...........	4	14	8,8
(VII *c*).........	3,50	6,3	8,8		–	–	–

(*) La R.M.N. a permis de confirmer la structure de ces produits; toutefois à 60 Mc/s, les constantes n'ont pu être extraites du spectre.

(**) Le proton qui résonne vers les champs faibles est élargi par couplage à distance.

(***) Les protons en 2 sont accidentellement équivalents; cette équivalence ne se retrouve pas sur les protons en 4.

Hydroxyméthyl-3 *tétrahydrofuranne* $C_5H_{10}O_2$ (I *a*) : liquide, Rdt 51 %; $É_4$ 76-77°; d_4^{25} 1,061; n_D^{25} 1,4552; composé déjà décrit [1]; *ester dinitro*-3.5 *benzoïque* : solide, F 83° (alcool); *ester tosylique :* liquide huileux, $É_{0,7}$ 172-174°; composé déjà connu [2].

Méthyl-3 *hydroxyméthyl*-3 *tétrahydrofuranne* $C_6H_{12}O_2$ (I *b*) : liquide, Rdt 71 %; $É_4$ 81°; d_4^{25} 1,028; n_D^{25} 1,4535; *α-naphtyluréthanne :* solide, F 81° (éther de pétrole); *ester tosylique :* $É_1$ 187-190°.

Éthyl-3 *hydroxyméthyl*-3 *tétrahydrofuranne* $C_7H_{14}O_2$ (I *c*) : liquide, Rdt 64 %; $É_4$ 89°; d_4^{25} 1,012; n_D^{25} 1,4580; *ester dinitro*-3.5 *benzoïque :* solide, F 64° (alcool); *ester tosylique :* liquide huileux.

Phényl-3 *hydroxyméthyl*-3 *tétrahydrofuranne* $C_{11}H_{14}O_2$ (I *d*) : liquide visqueux, Rdt 33 %; $É_{0,6}$ 119-120°; d_4^{25} 1,133; n_D^{25} 1,5471; *ester dinitro*-3.5 *benzoïque :* solide, F 83° (alcool); *ester tosylique :* solide, F 104° (alcool méthylique).

Les composés (IV), (V), (VI) et (VII) seront décrits dans un Mémoire ultérieur.

La déshydratation catalytique des alcools (I), l'examen des propriétés des dérivés halogénés (V), (VI) et (VII) ainsi que l'acétolyse des esters tosyliques sont en cours d'étude.

(*) Séance du 20 février 1967.

(1) R. K. Hill et W. Schearer, *J. org. Chem.*, 27, 1962, p. 921.
(2) Hakuji Katsura, *Nippon Kagaku Zasshi*, 82, 1961, p. 91.

(Faculté des Sciences de Lyon,
Laboratoire de Chimie organique,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918, *Villeurbanne, Rhône.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dérivés de la diphénylacroléine. Diphényl-4.4 butène-3 ol-2 et diphényl-5.5 pentène-4 ol-3*. Note (*) de MM. **Bernard Cheminat** et **René Rambaud**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action des bromure de méthyle ou d'éthyle magnésium sur la diphénylacroléine conduit aux alcools secondaires α-éthyléniques attendus. Les acétates de ces alcools sont accessibles mais non les chlorures dont l'instabilité ne permet pas l'isolement. Les alcools sous l'action d'un acide subissent une déshydratation génératrice de carbures érythréniques. Les bases, en revanche, ne donnent lieu ni à isomérisation, ni à réaction quelconque.

La diphénylacroléine, soigneusement purifiée de l'acide



$(C_6H_5)_2C{=}CH{-}CO_2H$ (F 161-162°)

qu'elle peut contenir [(1), (2)], soumise à l'action du bromure de méthyle magnésium, conduit au diphényl-4.4 butène-3 ol-2 :



(A) $(C_6H_5)_2C{=}CH{-}CHOH{-}CH_3$ [F 60-61° (pentane)].

Analyse : $C_{16}H_{16}O$, théorie %, C 85,7; H 7,14; O 7,14; trouvé %, C 85,7; H 7,13; O 7,32.

Des spectres, dans l'ultraviolet et l'infrarouge, et de R. M. N., confirment cette identité.

Spectre ultraviolet : $\lambda_{max} = 249$ mμ (éthanol); $\varepsilon = 15\,300$.

Spectre infrarouge (solution dans le tétrachlorure de carbone entre 2,5 et 7,5 μ, dans le sulfure de carbone entre 7,5 et 15 μ) :

2,77 μ : OH non associé;
6,16 μ : C=C conjuguée;
13,1 et 14,3 μ : noyaux arom. monosubst.

Spectre de R. M. N. :

CH_3 : doublet à $1,21.10^{-6}$ (J = 7 c/s);
CH : multiplet près de 4,2;
OH : singulet à 1,83;
CH éthyl. : doublet à 5,95 (J = 9 c/s);
Noyaux arom. : dédoublement à 7,15.

Soumise, dans des conditions comparables, au magnésien du bromure d'éthyle, la diphénylacroléine donne le diphényl-5.5 pentène-4 ol-3 :



(B) $(C_6H_5)_2C{=}CH{-}CHOH{-}CH_2{-}CH_3$ [F 71-72° (pentane)].

Analyse : $C_{17}H_{18}O$, théorie %, C 85,7; H 7,57; O 6,72; trouvé %, C 85,6; H 7,60; O 6,71.

Les caractéristiques des spectres ultraviolet et infrarouge sont voisines de celles de l'homologue inférieur.

Spectre de R. M. N.

CH_3 : triplet à $0,81.10^{-6}$ (J = 7 c/s);
CH_2 : multiplet centré à 1,46;

CH : multiplet près de 4,0;
OH : singulet à 2,71;
CH éthyl. : doublet à 5,98 ($J = 9{,}5$ c/s);
Noyaux arom. : 7,16 et 7,23.

Chacun de ces alcools, soumis à l'action de l'anhydride acétique, en présence de pyridine, donne le dérivé acétylé « normal ». Ces acétates sont tous des liquides de forte viscosité :

Acétate de (A) : $\text{É}_{1,5}$ 165°; n_D^{22} 1,5627.
Acétate de (B) : $\text{É}_{0,6}$ 169°; n_D^{22} 1,5592.

Leur microanalyse donne des résultats corrects et leurs spectres (infrarouge, ultraviolet, R. M. N.) correspondent aux structures attendues.

Ni l'un, ni l'autre, sous l'influence d'un milieu alcalin, contrairement à ce que nous avions observé pour le diphényl-4.4 hydroxy-2 butène-3 oïque [(3), (4)], ne conduisent à une réaction de prototropie. La proximité d'un groupement attracteur d'électrons est nécessaire pour conférer à l'atome d'hydrogène, porté par le même carbone que la fonction hydroxyle, une mobilité qui permette son arrachement par une base.

Tous deux, par contre, sous l'action d'un acide, subissent une déshydratation génératrice d'un carbure érythrénique.

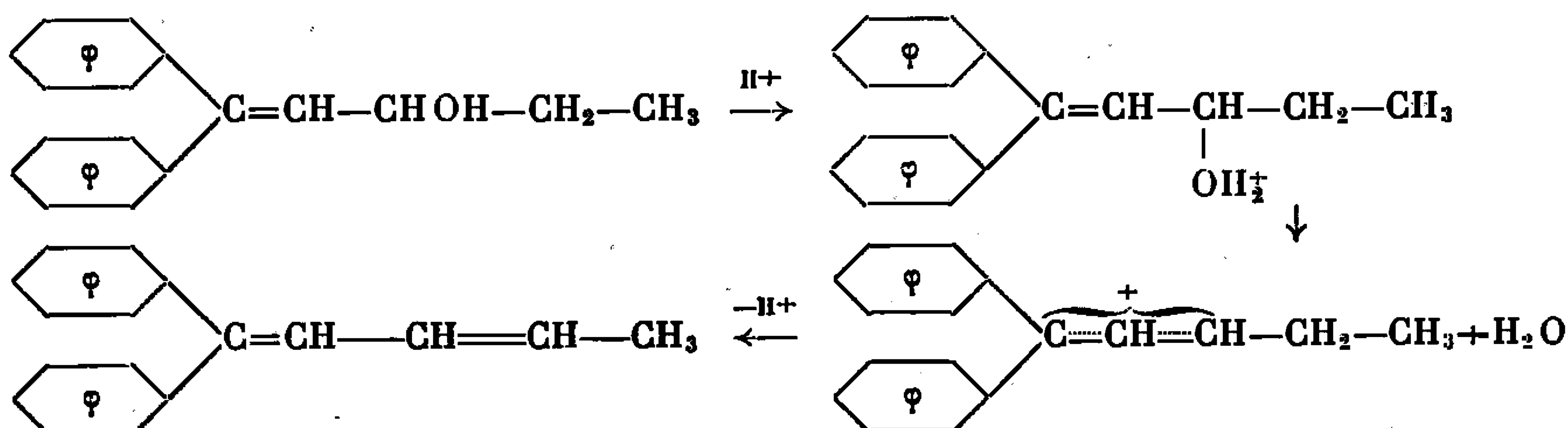
(A) conduit au même diène que son isomère ayant la fonction hydroxyle en position 4 [(5), (6), (7)]. Le diphényl-1.1 butadiène-1.3



a déjà été décrit [(5), (8), (9), (10)]. Les caractéristiques spectrales qu'on en a données sont comparables à celles de notre échantillon.

Le mécanisme de cette formation est très probablement du type E_1; le substrat peut en effet donner un ion allylique mésomère relativement stable.

(B) donne le diphényl-1.1 pentadiène-1.3.



Le diphényl-1.1 pentadiène-1.3, recueilli lors d'une réaction menée en présence d'acide paratoluène sulfonique, en milieu benzénique, est liquide; $\text{É}_{0,1}$ 117°; n_D^{22} 1,6383.

Analyse : $C_{17}H_{16}$, théorie %, C 92,7; H 7,27; trouvé %, C 92,8; H 7,13.
Spectre ultraviolet : $\lambda_{max} = 291$ mμ (cyclohexane); $\varepsilon = 23\,500$.

Spectre infrarouge :

5,99 et 6,09 μ : C=C conjuguées;

13,1 et 14,3 μ : noyaux arom. monosubstitués.

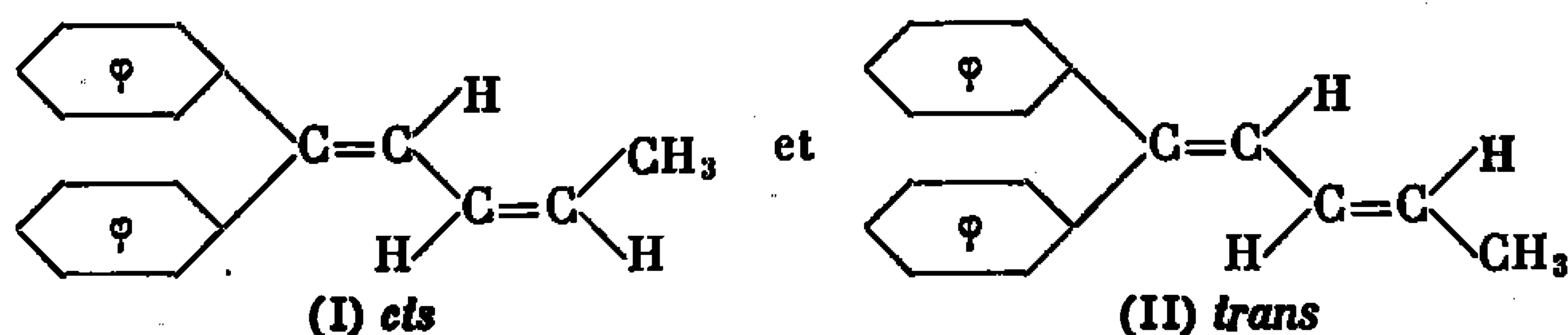
Spectre de R. M. N. :

CH_3 : multiplet près de $1,75.10^{-6}$;

Protons vinyliques : massif entre 5,3 et 7,0;

Noyaux arom. : 7,18 et 7,26.

La R. M. N. révèle que notre échantillon est probablement un mélange des deux isomères (I) et (II), l'isomère *cis* y étant moins abondant que l'isomère *trans*.



(I) *cis* (II) *trans*

La chloration des deux dérivés hydroxylés par $SOCl_2$, en présence de pyridine, nous a conduits à des produits instables qui se déchlorhydratent lentement à l'air pour donner les diènes ci-dessus.

Tous nos spectres dans l'ultraviolet ont été faits avec un spectrophotomètre « Optica » type CF 4. Les spectres dans l'infrarouge ont été obtenus avec un appareil « Beckman » du modèle I. R. 8. Les spectres de R. M. N. ont été réalisés en solution dans le tétrachlorure de carbone avec un appareil « Varian A 60 » (référence interne T. M. S.).

(*) Séance du 20 février 1967.

(1) Kohler et Johnstin, *Amer. Chem. J.*, 33, p. 35 (*Chem. Zentralbl.*, 1, 1905, p. 525).
(2) H. Rupe et E. Busolt, *Chem. Ber.*, 40, 1907, p. 4539.
(3) R. Rambaud et B. Cheminat, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6182.
(4) R. Rambaud et B. Cheminat, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1649.
(5) H. Normant et P. Maitte, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1956, p. 951.
(6) N. Nesmeyanov, A. E. Borisov et N. V. Novikova, *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 119, 1958, p. 712-715.
(7) B. N. Dashkevich, *Ukrain Khim. Zhur.*, 21, 1955, p. 335-340.
(8) P. Lipp, J. Buchkremer et H. Seeles, *Annalen*, 499, 1932, p. 1.
(9) T. Holm, *Acta Chem. Scand.*, 17, n° 9, 1963.
(10) G. R. Husk, *Doctoral dissertation*, University of Michigan, 1964.

(*Laboratoire de Chimie organique I
de la Faculté des Sciences,
17 ter, rue Paul-Collomp, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transformation de l'acide stéarique en solution dans le tétrachlorure de carbone sous l'action d'étincelles électriques.* Note (*) de MM. MICHEL CHALS et ROGER PERRON, présentée par M. Georges Champetier.

L'acide stéarique et son ester méthylique, en solution dans le tétrachlorure de carbone, ont été chlorés sous l'action d'étincelles électriques. Il s'est révélé que les produits synthétisés étaient des mélanges de composés plus ou moins chlorés et insaturés, la teneur maximale en chlore ayant atteint 54 %, soit environ 9 atomes d'halogène fixés par molécule d'acide gras.

Cherchant à hyperchlorer l'acide stéarique, nous avons été amenés, entre autres méthodes, à essayer l'action d'étincelles électriques au sein de tétrachlorure de carbone contenant l'acide gras à traiter.

La chloruration, par l'intermédiaire de décharges électriques, bien que déjà envisagée, n'a donné lieu jusqu'ici qu'à un nombre restreint de travaux, concernant notamment le méthanol ([1]), l'éthanol [([2]), ([3])], le benzène ([4]) et le toluène ([5]). Il faut mentionner également quelques essais d'hydrochloruration de composés oléfiniques, en particulier du propène [([6]), ([7]), ([8])]. Encore convient-il de remarquer que seules, les synthèses effectuées au moyen de décharges silencieuses semblent avoir connu un certain succès.

Par ailleurs, Kantsky, ([9]) en 1956, a mentionné la formation de chlore à partir de tétrachlorure de carbone soumis à des étincelles, tandis que Menzel et coll. ([10]), en 1949, a signalé la formation de composés insaturés par exposition d'acides gras aux décharges électriques.

L'objet de cette Note est de relater les résultats de nos premières expériences. Celles-ci ont été réalisées en utilisant un appareillage composé essentiellement d'un cylindre de cuivre à axe vertical, rainuré à l'extérieur perpendiculairement aux génératrices, sur lequel venaient frotter des balais également en cuivre, animés verticalement d'un mouvement alternatif. Le dispositif, enfermé dans un vase à réaction, était alimenté en courant continu sous une tension de 3 à 21 V. Grâce aux nombreuses ruptures de contact créees par le système en mouvement, un grand nombre d'étincelles jaillissaient constamment au sein du tétrachlorure de carbone, dans lequel l'acide stéarique, ou son ester méthylique, étaient préalablement dissous (volume traité : 1000 ml).

Après réaction, la solution obtenue a été filtrée pour éliminer au maximum le carbone formé, puis lavée d'abord à l'eau jusqu'à neutralité à l'héliantine, ensuite avec une solution de thiosulfate de sodium 3 N pour extraire le chlore dissous et enfin à nouveau à l'eau. Après séchage sur sulfate de sodium anhydre, filtration et évaporation du tétrachlorure de carbone et d'autres produits volatils ayant pu prendre naissance dans la réaction, le produit a été repris par l'acétone et recristallisé entre — 20 et — 50°C.

Les examens analytiques ont porté alors essentiellement sur le dosage de chlore fixé (procédé de Schöniger) et sur l'insaturation (indices d'iode et spectres ultraviolets). De plus, les spectres infrarouges ont été enregistrés et les indices d'acide ou de saponification mesurés.

Le tableau I résume les résultats obtenus dans différentes conditions expérimentales.

TABLEAU I.

Essais.	Concentration en acide stéarique (*a*) en stéarate de méthyle (*b*) dans CCl_4 (g/l).	Temps de réaction.	Intensité moyenne du courant (A).	Tension appliquée (V).	% moyen de chlore fixé.	Caractère d'insaturation (*).
A....	50 (*a*)	2 h 30 mn	2	10 à 20	29,6	Fort
B....	50 (*a*)	4 h	2	»	26	»
C_1...	20 (*a*)	20 mn	4	3 à 12	17,5	Nul
C_2...	5 (*a*)	30 »	4	»	39	Faible
C_3...	5 (*a*)	1 h	4	»	18	Fort
D_1...	30 (*b*)	15 mn	4	7 à 11	7	Nul
D_2...	15 (*b*)	15 »	4	10 à 15	23	Très faible
D_3...	7,5 (*b*)	15 »	4	12 à 18	40	Faible

(*) Le caractère d'insaturation a été évalué à partir des spectres ultraviolets des produits obtenus, en fonction des E_1^1 et des longueurs d'ondes d'absorption (nombre de bandes d'absorption de chaque spectre).

Les groupes d'expérience C (acide stéarique) et D (stéarate de méthyle) correspondaient à des essais visant à étudier l'influence de la dilution et du temps de réaction. Après réaction, 250 ml de solution C ont été étendus à 1000 ml avec du tétrachlorure de carbone. Une moitié de ce volume a été remise en réaction pendant 30 mn (C_2) et l'autre moitié pendant 1 h (C_3). De même, 500 ml de solution D_1, après réaction, ont été étendus à 1000 ml avec du tétrachlorure de carbone et remis en réaction pendant 15 mn (D_2). L'opération a été répétée une seconde fois (D_3).

La spectrométrie ultraviolette a révélé dans différents cas la présence de systèmes insaturés conjugués. Toutefois, ces interprétations, basées sur des données spectrales classiques, ne sont que des indications provisoires, les systèmes étudiés étant vraisemblablement fortement perturbés par les atomes de chlore pouvant être situés dans leur voisinage.

Ces premiers résultats montrent que la chloruration a effectivement lieu, mais qu'elle est accompagnée d'une réaction de déshydrochloruration. Afin d'estimer le nombre de sites hydrocarbonés ayant subi une substitution initiale par des atomes de chlore, nous avons essayé de déshydrochlorurer au maximum les produits obtenus (essai B en particulier) par chauffage pendant 15 mn à 150°C avec de l'hydroxyde de potassium en solution glycolique à 21 %. Après traitement, le pourcentage de chlore n'était plus que de 6 %, cependant que le spectre ultraviolet révélait une grande extension de la conjugaison des doubles liaisons, comme l'indique le tableau II.

TABLEAU II.

Nombre de doubles liaisons conjuguées	1 (*).	2.	3.	3.	4.	4.	5.
Longueurs d'onde d'absorption observées (mμ)	210–220	223–225	258	263	302	318	348
E_1^1 mesurés	351	195	92	90	57	48	20

(*) Double liaison vraisemblablement conjuguée avec le groupe carbonyle de la molécule.

Ces résultats montrent que, pour certaines molécules, la chloruration a atteint sensiblement la totalité des sites.

Par ailleurs, la série des essais D_1, D_2, D_3 laisse penser que l'ester méthylique de l'acide gras est plus facile à chlorer, cependant qu'elle démontre l'intérêt d'opérer à la fois dans des temps courts et en pratiquant des dilutions pour éviter la réaction de déshydrochloruration.

Enfin, nous avons essayé de séparer certains produits par chromatographie sur couche mince de gel de silice (éluant : hexane-acide acétique 8/2 v/v). Pour l'essai C_2 par exemple, nous avons obtenu trois bandes. Celle de plus grand R_f contenait 54 % de chlore (soit environ 9 atomes de chlore par molécule d'acide), alors que la bande médiane et la bande inférieure avaient respectivement des teneurs de 20 et 48,4 % en chlore.

(*) Séance du 27 février 1967.

(1) V. D. ANAND, *Indian J. appl. Chem.*, 24, 1961, p. 202.
(2) O. P. MALHOTRA et B. N. TRIVERDI, *Current Sci.*, 24, 1955, p. 337.
(3) O. P. MALHOTRA, *J. Indian Chem. Soc.*, 36, 1959, p. 405.
(4) M. NAKAJIMA, *Botyu Kagaku*, 17, 1952, p. 6.
(5) G. V. ASOLKAN, *Current Sci.*, 20, 1952, p. 182.
(6) H. J. DEN HERTOG et P. BRUIN, Brevet U. S. nº 2.672.438, 1954.
(7) H. J. DEN HERTOG et P. BRUIN, *Proc. Komnkl. Nederland. Akad. Wetenschap*, 54 (B), 1951, p. 379.
(8) N. V. DE BATAAFSCHE, Petroleum Maatschappij, Brevet anglais nº 668.158, 1952.
(9) H. KANTSKY, *Chem. Ber.*, 89, 1956, p. 571.
(10) W. MENZEL, A. BERGER et A. WIKURADSE, *Chem. Ber.*, 82, 1949, p. 418.

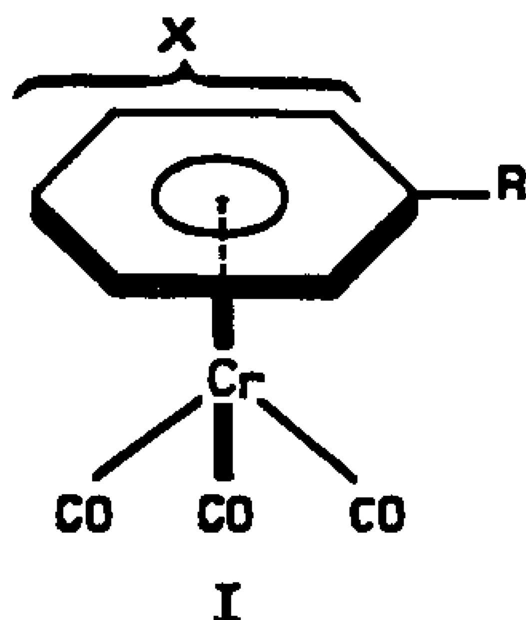
(*Laboratoire de Lipochimie du C. N. R. S.,
2, rue Henri-Dunant, Thiais, Val-de-Marne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses et études physicochimiques en série du benzène chrome tricarbonyle.* Note (*) de MM. **René Dabard** et **André Meyer**, présentée par M. Henri Normant.

Synthèses de divers acides, alcools et aldéhydes dérivés du benzène chrome tricarbonyle. Étude de certains de ces dérivés et dédoublement de l'acide *o*-méthoxybenzoïque chrome tricarbonyle.

La structure tridimensionnelle du benzène chrome tricarbonyle (I, X = R = H) entraîne pour les dérivés ortho ou méta disubstitués par des groupements différents (I, X ≠ R ≠ H), la possibilité d'existence sous deux chiralités inverses et l'on peut espérer résoudre ces composés en inverses optiques. Cette possibilité nous a conduit à synthétiser un certain nombre de dérivés ortho ou méta-disubstitués (I) possédant soit une fonction acide, soit une fonction alcool, soit une fonction aldéhyde.

Dans le but de préciser l'influence du groupement $Cr(CO)_3$ sur les caractéristiques polarographiques nous avons également préparé un certain nombre de benzaldéhydes chrome tricarbonyle substitués en para et leurs oximes.



I

R = CHO, —CH=NOH, $—CO_2H—CO_2CH_3$, $—CH_2OH$
X = *p*-CH_3, *o*-CH_3, *m*-CH_3, *o*-OCH_3, *p*-OCH_3, *p*-Cl, *p*-$N(CH_3)_2$, *m*-$N(CH_3)_2$

Synthèses. — La synthèse des aldéhydes et des acides benzoïques chrome tricarbonyle ne peut se faire par condensation directe du chrome hexacarbonyle sur l'aldéhyde ou l'acide benzoïque correspondant ([1]). Il est nécessaire, dans ces deux cas, d'utiliser une méthode indirecte.

En ce qui concerne les aldéhydes, la voie d'accès qui nous a donné les meilleurs rendements est celle indiquée par Mostardini, Calderazzo et Ercoli pour la préparation du benzaldéhyde chrome tricarbonyle ([2]). Cette méthode consiste à condenser le chrome hexacarbonyle sur l'acétal éthylique de l'aldéhyde benzoïque puis à hydrolyser en milieu acide l'acétal benzoïque chrome tricarbonyle.

On traite 0,03 M d'acétal par 0,01 M de $Cr(CO)_6$ en solution dans un mélange de 30 cm^3 d'éther dibutylique et 60 cm^3 d'heptane. Cette solution

est maintenue à l'ébullition pendant 48 à 60 h, selon la nature de l'acétal et le chauffage est arrêté lorsque le chrome hexacarbonyle est entièrement consommé. L'acétal non condensé est éliminé soit par entraînement à la vapeur d'eau, soit par distillation. L'aldéhyde attendu est libéré par hydrolyse, sous l'action de l'acide chlorhydrique concentré. Les aldéhydes sont obtenus avec des rendements compris entre 50 et 60 % (par rapport au chrome hexacarbonyle mis en réaction). Ce sont des produits rouges à fusion franche, ils forment très facilement des oximes par action du chlorhydrate d'hydroxylamine en présence de pyridine. Les caractéristiques de ces aldéhydes et de leurs oximes sont rassemblées dans le tableau I.

TABLEAU I.

Formule (I).		Formule du composé.	F (°C).	Dérivés.	
R.	X.			Formule.	F °C.
				Oximes (R=CH=N—OH).	
CHO	*p*-CH_3	$C_{11}H_8O_4Cr$	79	$C_{11}H_9O_4CrN$	143
CHO	*p*-Cl	$C_{10}H_5O_4ClCr$	88	$C_{10}H_6O_4ClCrN$	162
CHO	*p*-OCH_3	$C_{11}H_8O_5Cr$	109	$C_{11}H_9O_5CrN$	116
CHO	*o*-OCH_3	$C_{11}H_8O_5Cr$	90	$C_{11}H_9O_5CrN$	188
				Esters (R=CO_2CH_3).	
CO_2H	*o*-CH_3	$C_{11}H_8O_5Cr$	163 (litt. 146-51) (3)	$C_{12}H_{10}O_5Cr$	84 (litt. 84-85) (3)
CO_2H	o-OCH_3	$C_{11}H_8O_6Cr$	147	$C_{12}H_{10}O_6Cr$	106
CO_2H	*m*-CH_3	$C_{11}H_8O_5Cr$	163 (déc) (litt. 145-148) (3)	$C_{12}H_{10}O_5Cr$	98 (litt. 99-100) (3)
CO_2H	*m*-$N(CH_3)_2$	$C_{12}H_{11}O_5CrN$	240 (déc)	$C_{13}H_{13}O_5CrN$	115
CH_2OH	*o*-CH_3	$C_{11}H_{10}O_4Cr$	74	–	–
CH_2OH	*o*-OCH_3	$C_{11}H_{10}O_5Cr$	69	–	–
CH_2OH	*m*-CH_3	$C_{11}H_{10}O_4Cr$	81	–	–
CH_2OH	*m*-$N(CH_3)_2$	$C_{12}H_{13}O_4CrN$	131	–	–

La synthèse des acides benzoïques chrome tricarbonyle a été réalisée par saponification de leurs esters méthyliques. Ces esters méthyliques sont préparés par condensation directe du chrome hexacarbonyle (0,03 M) sur les esters benzoïques correspondants (0,05 M) en solution dans un mélange d'éther dibutylique et d'heptane (1-1). L'ensemble de ces synthèses s'effectue avec des rendements de 60 à 70 %.

Nous avons également synthétisé deux esters dérivés du benzène tungstène tricarbonyle en utilisant la même technique que précédemment. La condensation de l'ester méthylique de l'acide métatoluique sur le tungstène hexacarbonyle demande environ 10 jours pour fournir l'ester méthylique de l'acide métatoluique tungstène tricarbonyle ($C_{12}H_{10}O_5W$) F 141°C avec un rendement de 4 à 5 %, Il en est de même pour l'ester méthylique de l'acide méta-N-diméthyl-aminobenzoïque tungstène tricarbonyle ($C_{13}H_{13}O_5NW$) F 122°C. Ces deux composés sont rouges. Ils sont instables en milieux aqueux.

Enfin, pour préparer les alcools nous avons, dans la plupart des cas, réduit les acides benzoïques chrome tricarbonyle, convenablement substitués, par $LiAlH_4$ au sein de l'éther éthylique anhydre.

Dans d'autres cas nous avons réalisé la condensation directe de l'alcool benzylique correspondant et du chrome hexacarbonyle. Les deux méthodes donnent des rendements sensiblement équivalents. Les caractéristiques des acides, de leurs esters, et des alcools sont rassemblées dans le tableau I.

Dédoublement de l'acide *o*-méthoxybenzoïque chrome tricarbonyle (I, R=CO_2H, X=OCH_3). — En utilisant la brucine comme réactif de dédoublement et selon un mode opératoire voisin de celui préconisé par Cais et coll. [4] on obtient les deux acides droit et gauche fondant à 139°C et présentant respectivement les pouvoirs rotatoires suivants : $\alpha_D^{20} + 70° \pm 3°$ ($CHCl_3$, $c = 1{,}66$) et $\alpha_D^{20} - 68° \pm 3°$ ($CHCl_3$, $c = 1{,}52$). Le détail de ce dédoublement sera publié ultérieurement.

Études polarographiques. — Les benzaldéhydes chrome tricarbonyle présentent des polarogrammes sensiblement différents de ceux des benzaldéhydes correspondants [5]. Pour les pH acides on observe, dans tous les cas, une réduction mettant en jeu deux Faraday. Pour les pH alcalins la hauteur des vagues observées diminue par suite de l'instabilité des composés dans ce milieu. Le polarogramme présente une seule vague à deux électrons dans le cas où le substituant X est H, CH_3, OCH_3, $N(CH_3)_2$, mais pour X = Cl, on observe deux vagues dont la hauteur totale correspond à deux électrons mais la hauteur de la première vague est cinq fois plus importante que celle de la seconde.

La présence du groupement $Cr(CO)_3$ sur ces molécules se manifeste également par une plus grande facilité de réduction. On observe systématiquement une différence $\Delta E_{1/2}$ de 0,20 à 0,30 V entre les $E_{1/2}$ des aldéhydes benzoïques chrome tricarbonyle et ceux des benzaldéhydes correspondants.

Nous avons reporté dans le tableau II quelques valeurs de $E_{1/2}$ (en volts E.C.S.) pour les benzaldéhydes chrome tricarbonyle étudiés à pH 4,20.

Tableau II.

Formule (I). X.	H.	*p*-Cl.	*p*-CH_3.	*p*-$N(CH_3)_2$.	*p*-OCH_3.
R CHO	—0,96	—0,94 (1re vague) —1,25 (2e vague)	—1,00	—1,06	—0,97
R CH=NOH	—0,90	—0,86	—0,85	-	—0,85

Le polarogramme des oximes de ces aldéhydes évolue globalement comme le polarogramme des oximes correspondants en série benzoïque.

Une vague unique en milieu acide puis une vague en S telle que celle signalée par Souchay et Ser (6). Toutefois la vague en S apparaît dans notre cas à des pH plus alcalins. On note son apparition vers pH 8 et sa disparition vers pH 12. Le détail de cette étude polarographique sera publié ultérieurement.

(*) Séance du 6 février 1967.

(1) B. Nicholls et M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 551.
(2) E. Mostardini, F. Calderazzo et R. Ercoli, *Chim. e. Ind.*, 42, 1960, p. 1231.
(3) H. Falk, K. Schlögl et W. Steyrer, *Monasth.*, 97, 1966, p. 1029-1044.
(4) A. Mandelbaum, Z. Neuwirth et M. Cais, *Inorg. Chem.*, 2, 1963, p. 902.
(5) G. W. C. Milner, *The Principle and Applications of Polarography*, Longmans éd., 1962, p. 501.
(6) P. Souchay et S. Ser, *J. Chim. Phys.*, 49, 1956, p. 172.

(*Laboratoire de Chimie Organique E, Faculté des Sciences, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

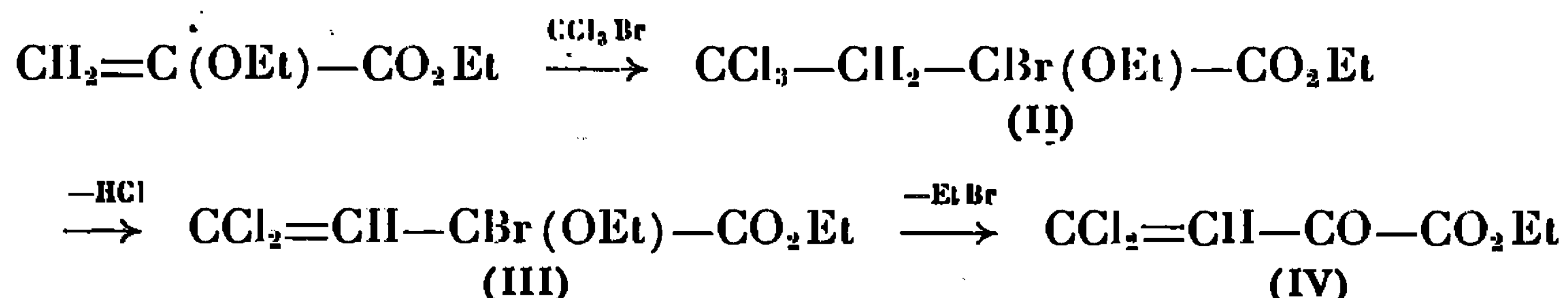
CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude des α-cétoesters éthyléniques halogénés du type* $CCl_2{=}CH{-}CO{-}CO_2R$. *Synthèse à partir de l'éthoxyacrylate d'éthyle.* Note (*) de Mme **Marcelle Levas** et M. **Émile Levas**, présentée par M. Henri Normant.

La décomposition thermique du produit d'addition homolytique de CCl_3Br à l'éthoxyacrylate d'éthyle conduit avec un bon rendement à l'ester $CCl_2{=}CH{-}CO{-}CO_2Et$ dont on étudie quelques propriétés. L'acide cétonique correspondant a été préparé à partir de l'acétal $CCl_3{-}CH_2{-}C(OEt)_2{-}CO_2Et$.

Les α-cétoacides éthyléniques conjugués $R{-}CH{=}CH{-}CO{-}COOH$ sont encore assez difficilement accessibles : la condensation des aldéhydes aliphatiques de la série normale à 3, 4, 5 et 7 carbones avec l'acide pyruvique ne donne dans les meilleures conditions (en présence de diéthylamine) que des rendements de l'ordre de 10 % en acides peu stables, se résinifiant au bout de quelques jours ([1]). Cette méthode n'étant pas généralisable au pyruvate d'éthyle ([2]) (formation d'aldols), les α-cétoesters éthyléniques ne pouvaient donc être préparés que par estérification des acides correspondants jusqu'à la très récente publication par Mme Lubochinsky et Maitte ([3]) d'une méthode appliquée jusqu'ici à trois représentants : la condensation du chlorure d'éthoxalyle avec un alcène en présence de $SnCl_4$ (Rdt 28 à 55 %).

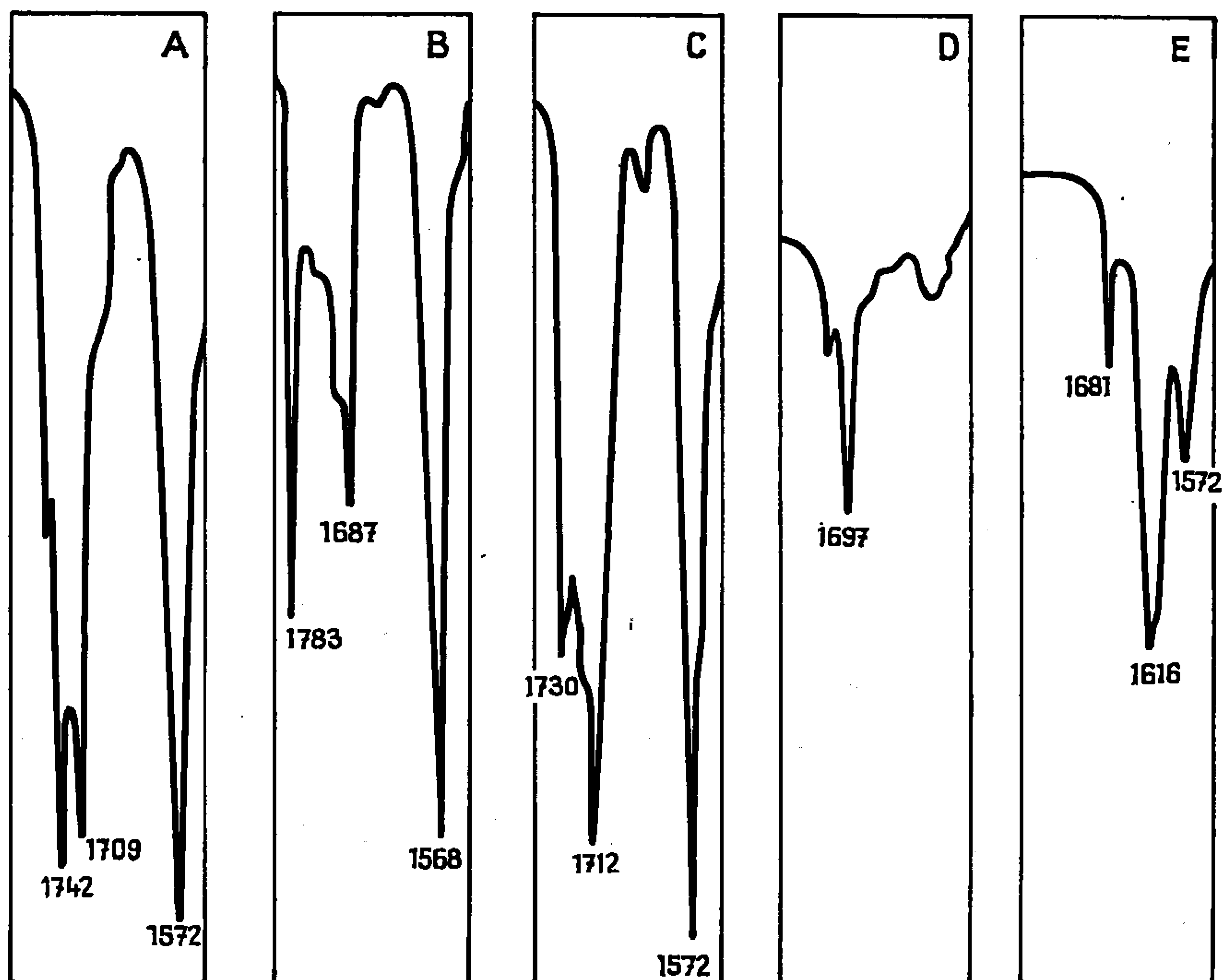
Dans le cadre de nos recherches sur les composés renfermant un groupement $CCl_2{=}CH{-}CO{-}$ ([4]), nous avons mis au point, par une méthode tout à fait différente, la préparation de l'ester $CCl_2{=}CH{-}CO{-}COOC_2H_5$, composé parfaitement stable susceptible de constituer une matière première intéressante en synthèse organique. Nous avons également étudié la préparation de l'acide correspondant.

1. Dichlorovinylglyoxylate d'éthyle $CCl_2{=}CH{-}CO{-}COOC_2H_5$. — La synthèse que résume le schéma ci-après, fait appel à une addition homolytique de CCl_3Br à l'éthoxyacrylate d'éthyle préparé selon une méthode connue ([5]) à partir du pyruvate d'éthyle.


$$CH_2{=}C(OEt){-}CO_2Et \xrightarrow{CCl_3Br} \underset{(II)}{CCl_3{-}CH_2{-}CBr(OEt){-}CO_2Et}$$
$$\xrightarrow{-HCl} \underset{(III)}{CCl_2{=}CH{-}CBr(OEt){-}CO_2Et} \xrightarrow{-EtBr} \underset{(IV)}{CCl_2{=}CH{-}CO{-}CO_2Et}$$

Les meilleurs rendements en ester (IV) (54 à 60 % par rapport à l'éthoxyacrylate) furent obtenus en chauffant pendant 2 h au bain-marie maintenu entre 80 et 84° et sous atmosphère d'azote un mélange de CCl_3Br (4 moles), d'éthoxyacrylate bien débarrassé d'alcool par lavage à l'eau et fraîchement redistillé (0,4 mole) et d'azodiisobutyronitrile (2 g). Les esters (II) et (III) sont peu stables : la décomposition de (II) a lieu dès 100°

avec élimination de HCl accompagné d'une très petite quantité de HBr; celle de (III) devient rapide vers 250°. Pratiquement, il suffit pour obtenir l'ester (IV) de porter après condensation, le mélange à l'ébullition pendant 1 h 30 mn, puis de chasser sous pression ordinaire l'excès de CCl_3Br et enfin de décomposer le résidu en le « distillant » sous pression ordinaire à l'aide d'une courte colonne, le ballon étant chauffé au bain d'alliage.



Spectres infrarouges entre 5,5 et 6,5 μ.

(A) $CCl_2=CH—CO—CO_2CH_3$ dans CCl_4; (B) $CCl_2=CH—CO—CO_2H$ dans CCl_4; (C) $CCl_2=CH—CO—CO_2H$ dans l'éther; (D) $CCl_2=CH—C(OH)_2—CO_2H$ nujol; (E) $(CCl_2=CH—CO—COO)_2Pb$ nujol.

Cet ester est un liquide jaune, à odeur agréable, soluble dans les solutions de $NaHSO_3$, $\acute{E}_9$ 100°5; n_D^{22} 1,4940; d_4^{22} 1,343.

Cl % trouvé : 35,55; théorie pour $C_6H_6O_3Cl_2$: 36,04.

Spectre infrarouge : bandes C=O à 1735 et 1706 cm^{-1}, $CCl_2=CH$ conjugué à 1570 cm^{-1} et ester à 1255 cm^{-1}.

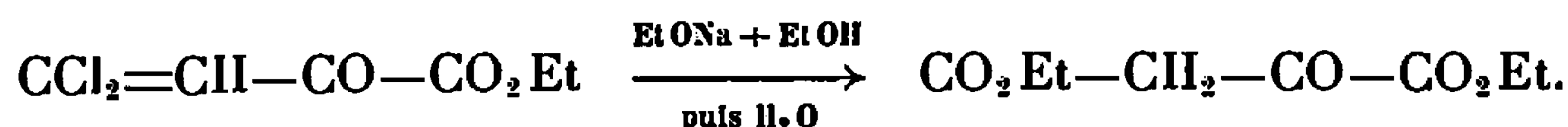
Comme tous les composés renfermant un groupement $CCl_2=CH—CO—$, il est décomposé à température ordinaire par les solutions de soude avec formation de chloracétylène spontanément inflammable :



$$CCl_2=CH—CO—CO_2Et \xrightarrow{NaOH} CCl\equiv CH + CO_2Na—CO_2Et + NaCl.$$

L'oxalate formé a pu, après saponification, être précipité sous forme de sel de calcium avec un rendement de 85 %.

La déshalogénation par l'éthylate de sodium conduit avec un rendement de 28 % à l'oxalacétate d'éthyle $É_{11}$ 114,5-116°5 identifié par comparaison avec un échantillon authentique (spectre, semicarbazone F 160-162°).

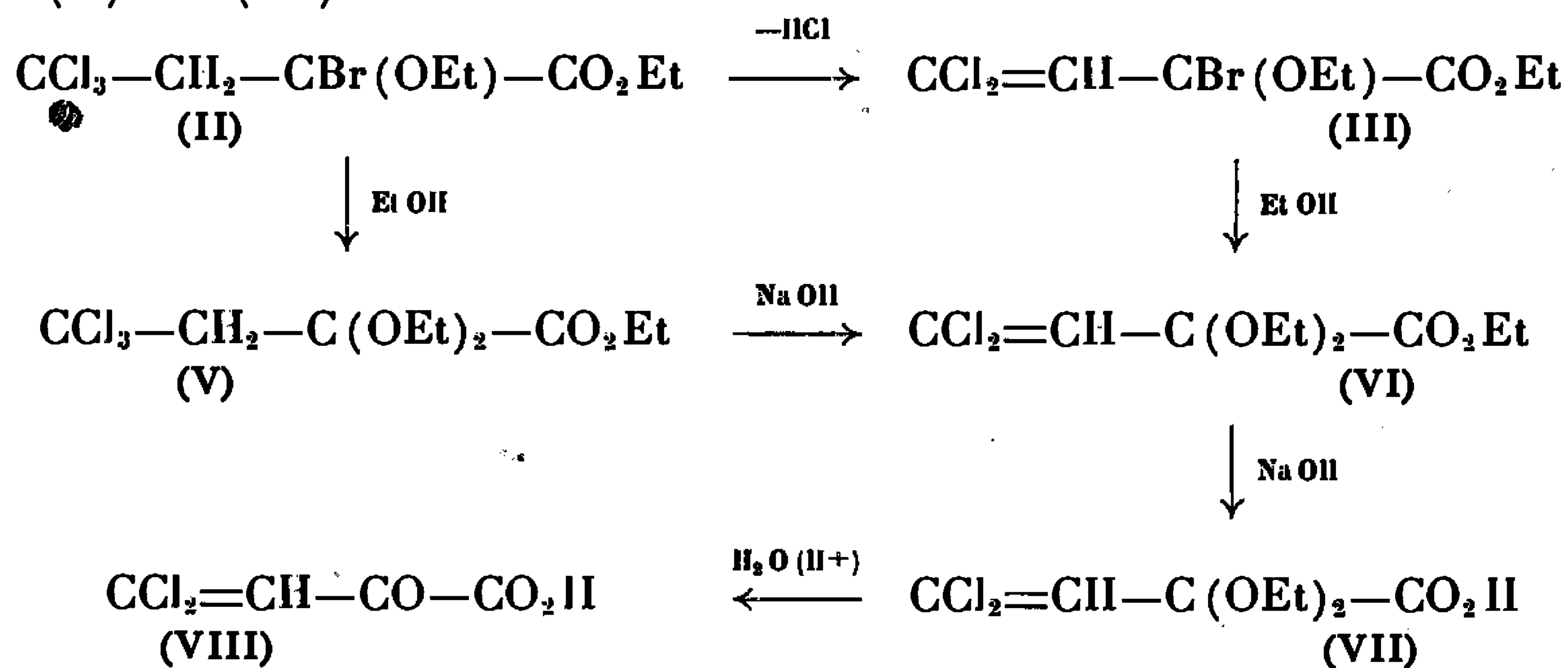


$$CCl_2{=}CH{-}CO{-}CO_2Et \xrightarrow[\text{puis } H_2O]{EtONa + EtOH} CO_2Et{-}CH_2{-}CO{-}CO_2Et.$$

L'étude de diverses propriétés chimiques du dichlorovinylglyoxalate d'éthyle et en particulier l'action de divers réducteurs fera l'objet d'une prochaine Note.

2. Dichlorovinylglyoxylate de méthyle $CCl_2{=}CH{-}CO{-}CO_2CH_3$. — Cet ester solide F 65-66° est facilement obtenu par une réaction d'échange en abandonnant à température ordinaire pendant 4 à 5 h une solution de l'ester éthylique dans un excès d'une solution d'acide sulfurique à 10 % dans le méthanol. Il peut être également préparé par estérification directe à température ordinaire de l'acide décrit ci-après (Rdt 71 %).

3. Acide dichlorovinylglyoxylique $CCl_2{=}CH{-}CO{-}CO_2H$. — Cet acide ne pouvant être préparé par saponification ou hydrolyse de ses esters, nous avons envisagé d'utiliser comme intermédiaire les esters-acétals (V) ou (VI) :



$$\begin{array}{ccc}
\underset{(II)}{CCl_3{-}CH_2{-}CBr(OEt){-}CO_2Et} & \xrightarrow{-HCl} & \underset{(III)}{CCl_2{=}CH{-}CBr(OEt){-}CO_2Et} \\
\downarrow EtOH & & \downarrow EtOH \\
\underset{(V)}{CCl_3{-}CH_2{-}C(OEt)_2{-}CO_2Et} & \xrightarrow{NaOH} & \underset{(VI)}{CCl_2{=}CH{-}C(OEt)_2{-}CO_2Et} \\
 & & \downarrow NaOH \\
\underset{(VIII)}{CCl_2{=}CH{-}CO{-}CO_2H} & \xleftarrow{H_2O\,(H^+)} & \underset{(VII)}{CCl_2{=}CH{-}C(OEt)_2{-}CO_2H}
\end{array}$$

La mise au point de cette préparation nécessita de très nombreux essais; les meilleurs résultats furent obtenus en ajoutant directement de l'alcool absolu au produit de la condensation de CCl_3Br à l'éthoxyacrylate d'éthyle : après 1 h de réaction à 50-70° suivie d'un traitement à l'eau glacée, on sépare par distillation une fraction $É_1$ 90-106°, facilement analysée par chromatographie sur colonne de silicone « SE 30 » à 180° et constituée par un mélange des deux acétals (V) et (VI) et d'une petite quantité d'ester α-cétonique éliminable par un traitement au bisulfite. Les acétals étant difficilement séparés par distillation, leur mélange est traité par une quantité calculée de soude N/2 dans l'alcool à 50 % puis hydrolysé en

milieu faiblement chlorhydrique (30 mn à 40-50°). L'acide (VIII) est finalement purifié par l'intermédiaire de son sel de plomb.

Ces traitements relativement longs dont le détail sera publié dans un autre recueil, ne donne finalement qu'un rendement médiocre en acide (16 % par rapport à l'éthoxyacrylate).

La recristallisation de l'acide (VIII) dans deux fois son poids d'eau conduit à un monohydrate F 38-39° (P. M. trouvé, 187,1; théorie, 187,0). Sa déshydratation peut être effectuée soit par chauffage à 60° sous vide, soit en distillant sous pression réduite sa solution dans CCl_4; il est toutefois difficile d'obtenir un acide rigoureusement anhydre : après recristallisation dans CCl_4, l'acide obtenu de P. M. apparent 174 à 176 (théorie 169) fond en majeure partie à 60-62° après disparition dès 36° de quelques cristaux d'hydrate (examen au microscope à platine chauffante).

La comparaison des spectres infrarouges des acides anhydre et hydraté permet d'affirmer que ce dernier est l'hydrate de cétone



$$CCl_2{=}CH{-}C(OH)_2{-}CO_2H;$$

la déshydratation fait en effet apparaître une deuxième bande C=O et la bande forte $CCl_2{=}CH$ conjugué à 1568 cm^{-1}. Il est à remarquer d'autre part, qu'il n'existe pratiquement que des formes monomères (bande CO du carboxyle à 1783 cm^{-1}) dans les solutions d'acide anhydre dans un solvant non polaire tel que CCl_4 ou CS_2 (on sait que ces formes peuvent être stabilisées dans le cas des acides α-cétoniques par une liaison hydrogène intramoléculaire [1]); les formes dimères (bande CO à 1730 cm^{-1}) prédominent par contre en solution éthérée.

Remarque. — Nous pensons que la méthode récente au chlorure d'éthoxalyle pourrait être appliquée à l'ester cétonique que nous venons de décrire :



$$CO_2Et{-}COCl + CH_2{=}CCl_2 \rightarrow CO_2Et{-}CO{-}CH{=}CCl_2 + HCl$$

En accord avec M. le Professeur Maitte, nous étudions actuellement cette généralisation de sa méthode.

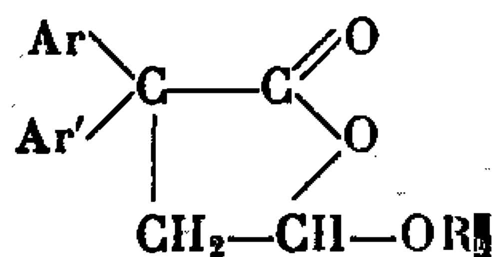
(*) Séance du 13 février 1967.

(1) C. G. Wermuth, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1435.
(2) J. Schreiber et C. G. Wermuth, *Bull. Soc. chim. Fr.*; 1965, p. 2242.
(3) J. Lubochinsky et P. Maitte, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 732.
(4) E. et M. Levas, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1598.
(5) C. G. Wermuth et H. Marx, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 732.

(Laboratoire de Chimie organique C, Faculté des Sciences de Rennes, avenue du Général Leclerc, Rennes, Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de l'hydrolyse acide de quelques esters acétals α, α-diarylsucciniques. Préparation des γ-alcoxylactones, étude de leur structure et de l'influence du solvant.* Note (*) de M. **Auguste Brault**, présentée par M. Henri Normant.

L'hydrolyse d'esters acétals du type (Ar) (Ar') C (CO_2R')—CH_2—CH $(OR'')_2$, par l'acide sulfurique en milieu hydroalcoolique (l'alcool utilisé étant ROH), conduit aux alcoxylactones de formule

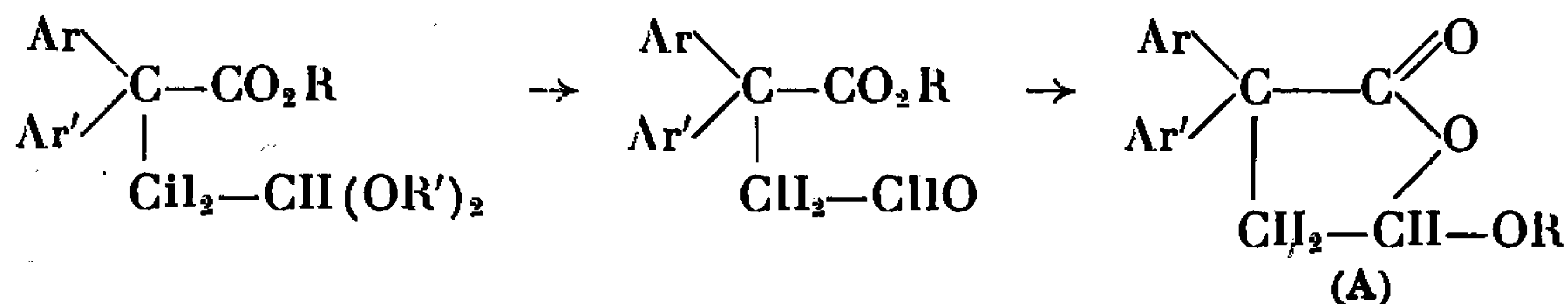


Leurs spectres de R. M. N. ont été étudiés. L'étude systématique de l'influence du solvant a été faite dans le cas des composés α, α-diphénylés.

La synthèse des γ-méthoxy et γ-éthoxybutyrolactones α, α-diphénylées, a été réalisée par F. Salmon-Legagneur et G. Poulain [(1), (2)], en estérifiant l'hydroxylactone correspondante par le méthanol ou l'éthanol en présence d'acide sulfurique.

Nous avons tenté l'hydrolyse acide de la fonction acétal de composés du type (Ar) (Ar') C (CO_2R)—CH_2—CH$(OR')_2$. Ces derniers sont préparés par condensation de l'acétal du bromacétaldéhyde sur des esters α, α-diarylacétiques, selon une méthode que nous avons décrite (3).

Cette hydrolyse devrait nous conduire aux esters-aldéhydes, qui, par une cyclisation analogue à celle observée dans le cas de l'acide α, α-diphénylé, donneraient d'après le schéma suivant, les γ-alcoxylatones plus stables (1).



Le mode opératoire utilisé est le suivant :

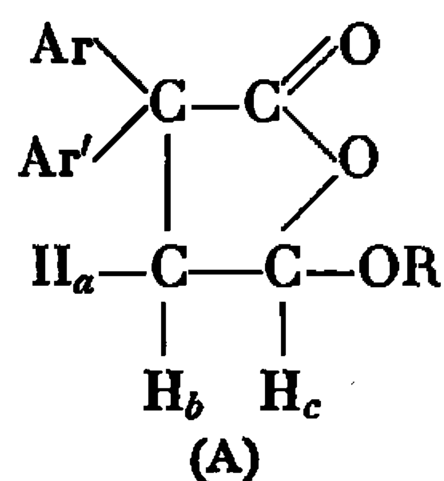
L'ester-acétal en solution dans l'alcool correspondant au radical de la fonction ester, est traité à reflux pendant 1 h 30 mn par une solution aqueuse d'acide sulfurique à 10 %. Les produits obtenus, le plus souvent cristallisés, sont extraits par les techniques habituelles. Le rendement est pratiquement quantitatif.

En admettant pour ces composés la formule (A), déjà utilisée dans le cas des dérivés α, α-diphénylés et dont la structure sera démontrée plus loin, nous avons rassemblé leurs constantes dans le tableau I.

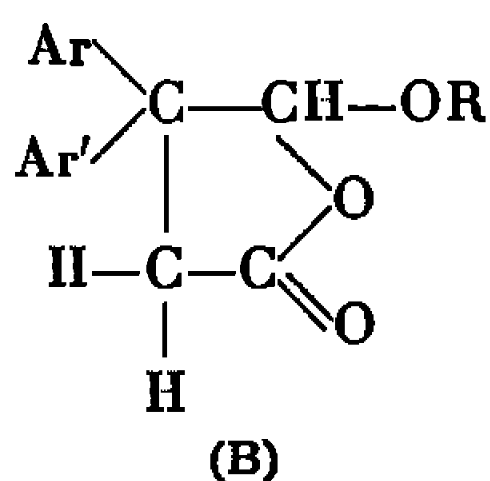
TABLEAU I.

Ar.	Ar'.	R.	Formules brutes.	F (°C).
C_6H_5	C_6H_5	CH_3	$C_{17}H_{16}O_3$	92-93
C_6H_5	C_6H_5	C_2H_5	$C_{18}H_{18}O_3$	64
C_6H_5	p-Cl—C_6H_4	CH_3	$C_{17}H_{15}ClO_3$	101
C_6H_5	p-Br—C_6H_4	CH_3	$C_{17}H_{15}BrO_3$	109
C_6H_5	p-CH_3—C_6H_4	CH_3	$C_{18}H_{18}O_3$	Huile
C_6H_5	p-C_2H_5—C_6H_4	CH_3	$C_{19}H_{20}O_3$	»
p-Cl—C_6H_4	p-Cl—C_6H_4	CH_3	$C_{17}H_{14}Cl_2O_3$	120
p-Br—C_6H_4	p-Br—C_6H_4	CH_3	$C_{17}H_{14}Br_2O_3$	136
p-CH_3—C_6H_4	p-CH_3—C_6H_4	CH_3	$C_{19}H_{20}O_3$	121
p-CH_3O—C_6H_4	p-CH_3O—C_6H_4	CH_3	$C_{19}H_{20}O_5$	79
p-iso-C_3H_7—C_6H_4	p-iso-C_3H_7—C_6H_4	CH_3	$C_{23}H_{28}O_3$	96

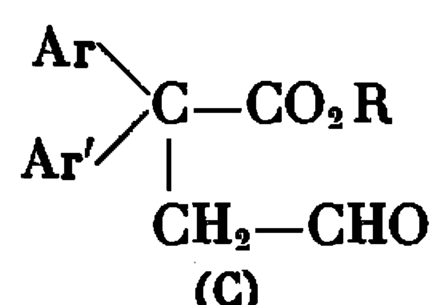
Outre la formule (A), dans laquelle nous pouvons différencier les protons, les formules (B) et (C) ne peuvent *a priori* être écartées.



(A)



(B)



(C)

Nous avons essayé tout d'abord de caractériser par des moyens chimiques la présence d'une fonction aldéhyde libre. Tous les essais ont été négatifs, ce qui tend à éliminer la forme (C).

Les spectres de R. M. N. ont alors été réalisés à 100 MHz. Tous ces spectres sont caractérisés dans le cas des dérivés méthoxylés :

1° par l'absence d'un proton aldéhydique vers 9,5 à 10.10^{-6}, ce qui permet d'écarter définitivement la forme (C);

2° par un massif situé vers 7 à 8.10^{-6}, qui correspond aux protons aromatiques;

3° par un singulet situé vers $3,5.10^{-6}$, correspondant aux protons du groupement méthoxy dans le cas des dérivés méthoxylés;

4° par la présence d'un triplet centré vers 5,3 à $5,5.10^{-6}$; correspondant à un proton H_c couplé avec CH_2. Ce triplet élimine déjà la forme (B);

5° par un massif centré vers 3.10^{-6}, qui est constitué de deux fois deux doublets, correspondant aux protons H_a et H_b chimiquement différents.

La présence du triplet et du massif formé de deux fois deux doublets, montre un couplage entre un groupement CH et un groupement CH_2, ce qui permet d'adopter la formule (A).

Quelques spectres réalisés à partir d'hydroxy- et d'éthoxy-lactones sont aussi en accord avec cette description générale.

L'étude systématique de l'hydrolyse acide des esters-acétals a été faite dans la série α, α-diphénylée, à partir des composés suivants :

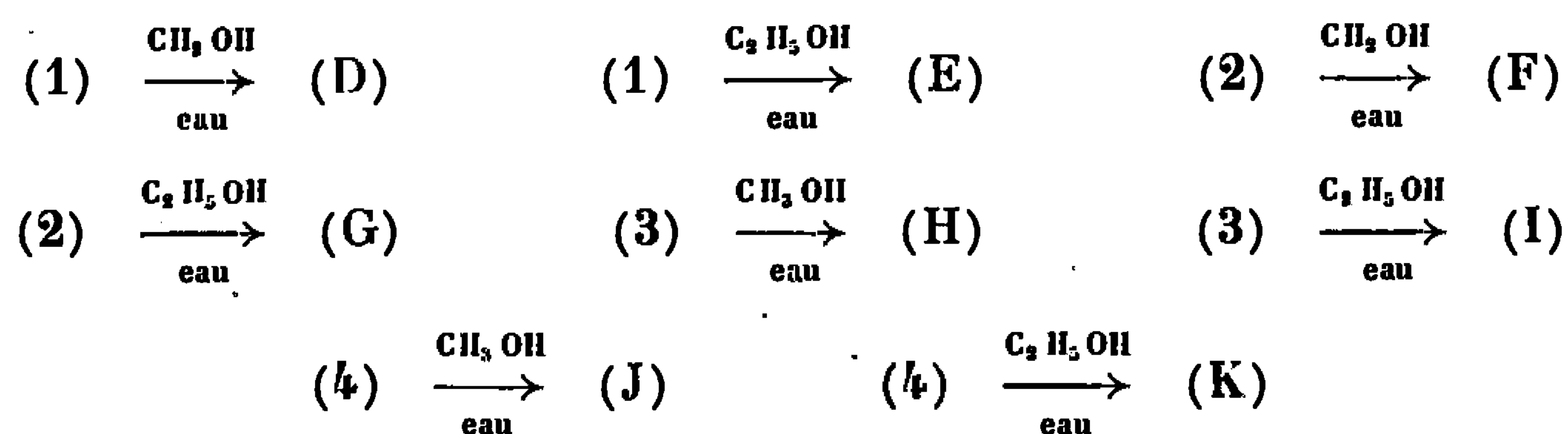
(1) $(C_6H_5)_2C(CO_2CH_3)-CH_2-CH(OCH_3)_2$,

(2) $(C_6H_5)_2C(CO_2CH_3)-CH_2-CH(OC_2H_5)_2$,

(3) $(C_6H_5)_2C(CO_2C_2H_5)-CH_2-CH(OCH_3)_2$,

(4) $(C_6H_5)_2C(CO_2C_2H_5)-CH_2-CH(OC_2H_5)_2$,

Ces esters-acétals ont été hydrolysés par H_2SO_4 selon la technique déjà décrite, l'ensemble de ces réactions peut être schématisé par


$$(1) \xrightarrow[\text{eau}]{CH_3OH} (D) \qquad (1) \xrightarrow[\text{eau}]{C_2H_5OH} (E) \qquad (2) \xrightarrow[\text{eau}]{CH_3OH} (F)$$
$$(2) \xrightarrow[\text{eau}]{C_2H_5OH} (G) \qquad (3) \xrightarrow[\text{eau}]{CH_3OH} (H) \qquad (3) \xrightarrow[\text{eau}]{C_2H_5OH} (I)$$
$$(4) \xrightarrow[\text{eau}]{CH_3OH} (J) \qquad (4) \xrightarrow[\text{eau}]{C_2H_5OH} (K)$$

La détermination des points de fusion, celle des points de fusion de mélange avec des échantillons de méthoxylactone [(A) avec $R = CH_3$] et d'éthoxylactone [(A) avec $R = C_2H_5$] préparés par G. Poulain [(1), (2)], ainsi que les analyses et la comparaison des spectres infrarouges, nous montrent que les composés (D), (F), (H), (J), correspondent à la méthoxylactone et que les composés (E), (G), (I), (K), correspondent à l'éthoxylactone. Ces résultats indiquent qu'en plus de la formation éventuelle de l'ester-aldéhyde il n'y a pas simplement cyclisation en alkoxylactone correspondante mais que l'alcool utilisé comme milieu réactionnel intervient dans la réaction.

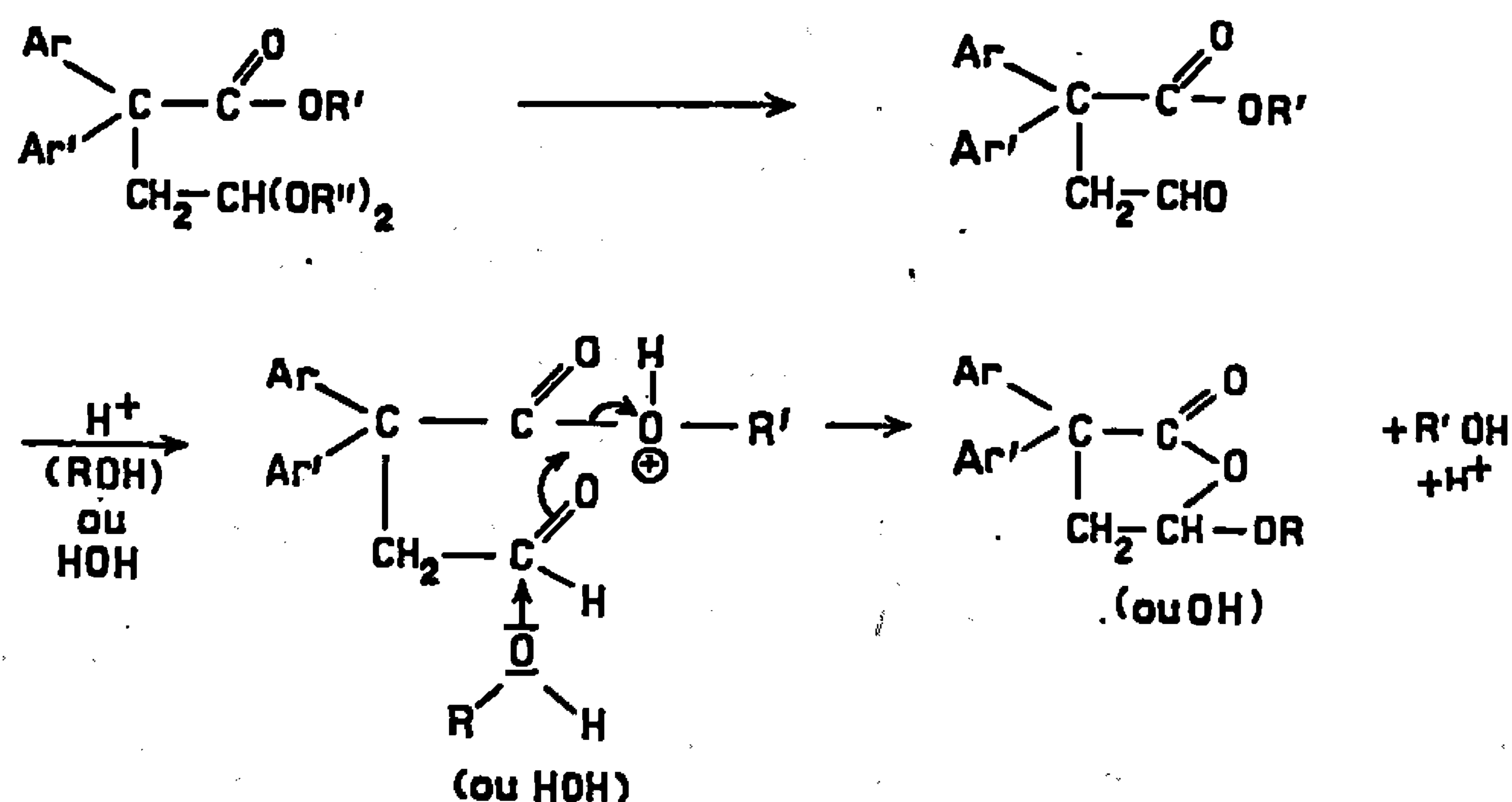
Si les esters-acétals sont hydrolysés par H_2SO_4 dans les mélanges eau-dioxanne ou eau-acétone, le produit obtenu est toujours l'hydroxylactone.

Par ailleurs il a été démontré que l'hydroxylactone est la forme stable de l'acide-aldéhyde [(1), (2)]; dans le cas présent il faudrait admettre la formation de cet acide-aldéhyde qui sous sa forme cyclique serait ensuite estérifié par l'alcool servant de solvant.

Pour cela il faudrait que les fonctions acétals et esters soient hydrolysées par l'acide sulfurique dilué. Les conditions expérimentales sont favorables à l'hydrolyse de l'acétal mais par contre ne le sont pas pour l'hydrolyse de l'ester.

Il est donc vraisemblable que la présence de la fonction aldéhyde libérée en γ de la fonction ester favorise l'hydrolyse de l'ester pour conduire à la lactone.

Nous pouvons schématiser de la façon suivante l'ensemble des réactions que nous proposons.



On peut admettre qu'une attaque nucléophile d'une molécule d'alcool (ou d'eau) sur le carbone du carbonyle entraînerait l'attaque par l'oxygène carbonylique du carbone du carboxyle, ce dernier libérant une molécule d'alcool, la réaction pourrait se faire en un ou plusieurs stades.

(*) Séance du 13 février 1967.

(1) F. Salmon-Legagneur et G. Poulain, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 702 et *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 748.

(2) G. Poulain, *Thèse Docteur-Ingénieur*, Rennes, décembre, 1963.

(3) A. Brault, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 253.

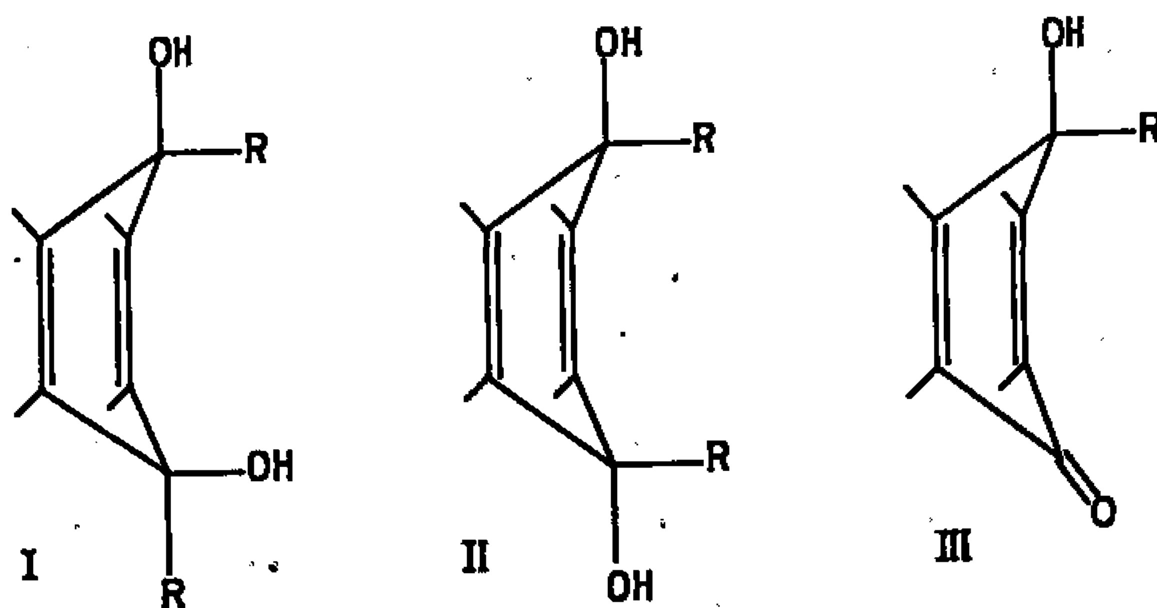
(*Laboratoire de Chimie organique A, Faculté des Sciences de Rennes
et Service de Recherches de l'E.N.S.C.R.,
1, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude en résonance magnétique nucléaire de la configuration et de la conformation de quinols dihydro-9.10 anthracéniques à chaînes latérales saturées.* Note (*) de M. **Jean-Claude Cognacq**, Mme **Marie-Paule Simonnin**, MM. **Wladyslaw Chodkiewicz** et **Paul Cadiot**, présentée par M. Henri Normant.

Les mono et diquinols (*cis* et *trans*) dihydro-9.10 anthracéniques à chaînes latérales saturées (CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7) sont étudiés en R. M. N. Le déplacement chimique des protons aliphatiques, en relation avec l'anisotropie des noyaux aromatiques, permet de déterminer la configuration et la conformation des quinols précédents.

La synthèse et la détermination de la configuration des diquinols dihydro-9.10 anthracéniques (I) et (II) ($R = CH_3$, C_2H_5, n-C_3H_7) ont déjà été décrites [(1), (2), (3)].

Les monoquinols (III) ont été obtenus, par synthèse magnésienne : $R = CH_3$ (4) et par hydrogénation catalytique des monoquinols α-acétyléniques correspondants : $R = C_2H_5$ (5), n-C_3H_7 (4).



Dans les diquinols (II) de structure *cis*, les chaînes latérales saturées R occupent les positions quasi axiales par rapport au noyau central bateau (3).

La spectrographie de R. M. N. permet d'étudier la configuration et la conformation de tels systèmes, en examinant l'effet d'anisotropie des noyaux aromatiques (6) sur les déplacements chimiques des différents protons aliphatiques.

Diquinols (I) de structure *trans*. — Par suite de l'équilibre conformationnel rapide, chacun des carbones en α du noyau central est situé alternativement en position quasi équatoriale, sensiblement dans le plan moyen des noyaux aromatiques. Les protons fixés sur ces carbones subissent donc une contribution négative à la constante d'écran, et

R.	Type de quinols.	F (°C).	$\delta.10^{-6} \pm 0,05$. CH₃.	CH₂.	CH₂.
CH_3— (α)	(I)........	190	α 1,90	-	-
	(II).......	200	α 1,60	-	-
	(III)......	155	α 1,60	-	-
CH_3—CH_2— (β, α)	(I)........	176	β 0,20	α 2,20	-
	(II).......	150	β 0,80	α 1,70	-
	(III)......	108	β 0,20	α 1,90	-
CH_3—CH_2—CH_2— (γ, β, α)	(I)........	179	γ 0,60 (**)	β 0,60 (**)	α 2,20
	(II).......	165	γ 0,75	β (*)	α (*)
	(III)......	173	γ 0,60 (**)	β 0,60 (**)	α 1,95

(*) Massif complexe entre 1 et 2.10^{-6}.
(**) Un seul massif correspondant à 10 protons.
Spectres enregistrés sur appareil « Varian A 60 ». Solvant : $CDCl_3$. Réf. : TMS interne.

résonnent à champs plus faibles que les protons correspondants des isomères *cis*.

Les protons fixés sur chacun des carbones en β du noyau central doivent se trouver périodiquement au-dessus des cycles aromatiques, pour subir une contribution positive à la constante d'écran, se traduisant par une résonance à des champs anormalement élevés.

Un raisonnement identique expliquerait le déplacement vers les champs forts des protons fixés sur chacun des carbones en γ du noyau central.

Diquinols (II) de structure *cis*. — En raison des interactions quasi axiales, les chaînes saturées ont tendance à s'orienter vers l'extérieur de la molécule. De ce fait, les protons de ces chaînes, éloignés des noyaux aromatiques, ne subissent pas de déplacements notables pour cette série.

Monoquinols (III). — Les résultats obtenus permettent de conclure à la position quasi axiale préférentielle de la chaîne saturée. En effet, les protons fixés sur le carbone en α du noyau central, présentent des déplacements chimiques voisins de ceux observés pour les protons correspondants des isomères *cis*.

D'autre part, l'absence d'interactions quasi axiales dans ces monoquinols permet la libre rotation de la chaîne saturée. Les protons fixés sur les carbones en β et γ du noyau central peuvent alors se trouver au-dessus des noyaux aromatiques, ce qui explique leur résonance à des champs élevés.

Ces résultats sont en contradiction avec ceux récemment décrits par Cohen et coll. [7] sur un diéthyl-9.10 dihydroanthranediol-9.10. Cette divergence n'est toutefois pas étonnante : l'isomère auquel les auteurs ont attribué la configuration *cis* est en réalité de structure *trans* [[2], [3]].

Il est à noter que les diquinols de structure *trans* (I) sont instables en milieu acide. En particulier les composés (I) ($R = C_2H_5$, *n*-C_3H_7) à tempé-

rature ambiante, dans l'acide acétique, sont transformés rapidement en dérivés *cis* correspondants (4).

(*) Séance du 13 février 1967.
(1) A.-H. Beckett et R.-G. Lingard, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 588.
(2) W. Chodkiewicz, P. Cadiot et A. Willemart, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 954.
(3) J.-C. Cognacq, *Thèse*, Paris, 1966 (à paraître *Bull. Soc. chim. Fr.*).
(4) J.-C. Cognacq, Travaux non publiés.
(5) R. Skowronski, *Thèse*, Paris, 1962 (à paraître *Bull. Soc. chim. Fr.*).
(6) C.-E. Johnson et F.-A. Bovey, *J. Chem. Phys.*, 29, 1958, p. 1012.
(7) D. Cohen, L. Hewitt et I.-T. Millar, *Chem. and Ind.*, 36, 1966, p. 1532.

(*Laboratoire de Recherches de chimie organique, E.N.S.C.P.*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur la composition des mélanges d'hydrocarbures de doublement de motifs allyliques. Réaction du chloro-3 butène-1 et des chloro-1 butènes-2 sur le dicrotyle magnésium.* Note (*) de MM. STANISLAS CZERNECKI, CONSTANTIN GEORGOULIS, BERNARD GROSS et CHARLES PRÉVOST, présentée par M. Henri Normant.

Définition des conditions expérimentales de cette réaction, détermination des produits formés et contribution à la discussion d'un schéma réactionnel.

Dans le cadre de recherches sur les processus réactionnels relevant du domaine de la transposition allylique nous avons entrepris une étude des doubles décompositions entre trois halogénures de buténylе et l'organomagnésien correspondant.

Les hydrocarbures de doublement des motifs allyliques qui résultent se forment également dans la préparation du réactif de Grignard à partir des mêmes halogénures.

La bibliographie [(1) à (4)] montre qu'à la complexité inhérente à cette réaction s'ajoutent des difficultés dues à une mauvaise définition des réactifs de départ et à des méthodes d'analyse insuffisantes.

Prévost (1) puis Young (2) ont reconnu dans les produits réactionnels trois hydrocarbures correspondant aux trois modes de couplage deux à deux des squelettes primaire et secondaire du motif buténylе : le diméthyl-3.4 hexadiène-1.5 (I), le méthyl-3 heptadiène-1.5 (II) et l'octadiène-2.6 (III). L'isomérie *cis-trans* de la liaison éthylénique du motif primaire et l'asymétrie du motif secondaire n'ont, à aucun moment, été envisagées.

En ce qui concerne le réactif de Grignard, qu'on oppose dans cette réaction aux halogénures d'alcoyle, la bibliographie n'indique pas s'il a été débarrassé au préalable de ces mêmes hydrocarbures formés au cours de la préparation de l'organométallique.

Ainsi, nous avons été amenés à reprendre le problème dans son ensemble.

Les halogénures utilisés étaient, le chloro-3 butène-1 racémique, le chloro-1 butène-2 *trans*, et le chloro-1 butène-2 *cis*, respectivement désignés par $R''Cl$, $R'_T Cl$ et $R'_C Cl$. Leur pureté, contrôlée par chromatographie en phase vapeur, était supérieure à 99,8 %; le réactif de Grignard, mixte ou symétrique, était débarrassé des hydrocarbures de doublement direct, par évaporation sous pression réduite et maintien à $T = 80°C$ sous 10^{-3} mm de mercure pendant 5 h.

Notons que le nombre total des hydrocarbures possibles en tenant compte de l'isomérie *cis-trans* éthylénique et de la diastéréoisomérie, est égal à 10. En effet, au composé (I) correspond une forme méso et une racémique, au composé (II) correspondent deux racémiques, un *cis* et un *trans*, et finalement, le composé (III) existe sous trois formes, *trans-trans*, *trans-cis* et *cis-cis*.

Les sept composés séparables par chromatographie en phase vapeur ont effectivement été séparés dans des conditions permettant l'analyse quantitative du mélange et l'attribution des structures (R_f, infrarouge).

Des essais préliminaires nous ont montré que ces sept carbures se formaient dans des proportions inégales et variables au cours de la préparation du réactif de Grignard à partir de RBr (R = butényle, mélange 85 % primaire et 15 % secondaire) $R''Cl$, R'_TCl et R'_CCl. Ajoutons que les spectres d'absorption infrarouge de ces quatre solutions d'organomagnésiens sont pratiquement identiques dans la région de 1600 cm^{-1}.

Afin de simplifier le système réactionnel nous avons fait agir les trois chlorures sur l'organomagnésien symétrique. Dans le tableau suivant nous avons consigné la composition centésimale des mélanges obtenus.

	A. $R''Cl$.	B. R'_TCl.	C. R'_CCl.
$(R''R'')_1$	18	2	1
$(R''R'')_2$	19	1	1
$R''R'_T$	44	82	1
$R''R'_C$	11	1	82
$R'_TR'_T$	2	6	3
$R'_TR'_C$	4	7	6
$R'_CR'_C$	2	1	6

Ces chiffres appellent quelques remarques.

1. Les halogénures primaires R'_TCl et R'_CCl réagissent sur le dibuténylmagnésium avec rétention de structure allylique pratiquement totale.

2. L'halogénure secondaire conduit à une dispersion plus grande de produits réactionnels. Cette même tendance se retrouve dans les processus S_{N_2}(PN) classiques et peut être rattachée au caractère secondaire du carbone fonctionnel.

3. Le motif buténylе introduit par le réactif organométallique est, de façon prépondérante, secondaire.

4. La formation d'halogénure de magnésium au cours de la réaction ne provoque apparemment pas de transposition. A titre de vérification nous avons effectué la réaction de doublement entre R'_TCl et l'organométallique mixte. Le mélange obtenu avait la composition suivante :

$(R''R'')_1$	$(R''R'')_2$	$R''R'_T$	$R''R'_C$	$R'_TR'_T$	$R'_TR'_C$	$R'_CR'_C$
2	1	83	1	3	6	4

Ces résultats sont très voisins de ceux obtenus dans la réaction $R'_TCl + R_2Mg$ (tableau, colonne B).

5. Les valeurs non soulignées pourraient être dues à une élimination imparfaite des hydrocarbures de doublement direct. En effet, une hydrolyse effectuée sur le réactif R_2Mg utilisé a montré la présence de 1 à 2 %

d'hydrocarbures de doublement malgré la rigueur du traitement préalable. Cette constatation indique que le taux de rétention est encore plus élevé que ne le suggèrent les chiffres du tableau.

6. La composition du mélange d'hydrocarbures de doublement direct diffère de celles résultant de la double décomposition. Il faudrait donc admettre qu'ils se forment pour tout ou partie par un processus différent.

Cet aspect du problème fait l'objet de recherches en cours.

(*) Séance du 27 février 1967.

(1) Ch. Prévost, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1931, p. 1372.
(2) W. G. Young, J. D. Roberts et H. Wax, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1945, p. 841.
(3) Henne, Chanan et Turk, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, p. 3474.
(4) Lespiau et Heitzmann, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 3, 1936, p. 273.

(*Laboratoire de Chimie organique I, Sorbonne,
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Structure et activité du site « acylophile » de l'uridine P.P-glucose-glycogène transférase du muscle de lapin et de l'uridine P.P-glucose-anthranyl transférase végétale.* Note (*) de M. **Joseph Tabone** et Mlle **Gisèle Jacobelli**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

Les sites « acylophiles » de l'une et l'autre transférases présentent certains détails structuraux similaires. Ces détails déterminent l'affinité que ces transférases manifestent pour certaines substances biologiquement actives. Il y a un rapport entre l'activité biologique de ces substances et leur affinité pour les sites « acylophiles » étudiés.

Des recherches antérieures nous avaient autorisés à émettre l'hypothèse selon laquelle certaines nucléoside P.P - glucose - glucide transférases pourraient présenter dans leur zone active un site « acylophile » similaire à celui des uridine P.P-glucose-anthranyl transférases que nous avions précédemment définies ([1]).

Une telle hypothèse s'est révélée exacte, du moins en ce qui concerne la seule transférase de ce type que nous ayons eu l'occasion d'étudier jusqu'ici : l'uridine P.P-glucose-glycogène transférase du muscle de lapin ([2]).

Nous avons entrepris l'étude analytique du site « acylophile » de cette dernière transférase, et aussi celle du site « acylophile » de l'uridine P.P-glucose-anthranyl transférase végétale ([3]).

Nous présentons ici les résultats auxquels nous avons abouti lorsque nous avons utilisé comme agents d'exploration et d'analyse des sites « acylophiles » de ces deux enzymes trois dérivés N-substitués de l'acide anthranilique doués d'une activité anti-inflammatoire considérable [([4]), ([5])] : l'acide N-(2.3-xylyl) anthranilique (III), l'acide N-(α, α, α, -trifluoro-*m*-tolyl) anthranilique (IV), l'acide N-(2.6-dichloro-*m*-tolyl) anthranilique (V), et aussi l'acide N-acétyl-anthranilique (II) et l'acide anthranilique lui-même (I).

Techniques et résultats. — L'uridine P.P-glucose-glycogène du muscle de lapin et l'uridine P.P-glucose-anthranyl transférase de la lentille ont été préparées selon des méthodes déjà décrites [([2]), ([3])].

Action des dérivés N-substitués de l'acide anthranilique sur l'activité enzymatique des deux transférases. — Nous avons dosé les quantités de glycogène (tableau I en A) et celles d'ester glucosidique de l'acide anthranilique (tableau I en B) synthétisés en absence et en présence de ces dérivés et nous avons fait figurer dans le tableau I le pourcentage de l'inhibition exercée par ces substances.

TABLEAU I.

Action des dérivés N-substitués de l'acide anthranilique sur la synthèse du glgcogène et sur la synthèse de l'ester glucosidique de l'acide anthranilique.

	(A) Uridine P.P-glucose glycogène transférase.		(B) Uridine P.P-glucose anthranyl transférase.	
	Concentration finale (mM).	Inhibition (%).	Concentration finale (mM).	Inhibition (%).
Acide anthranilique : (I).....	21,9	37	–	–
Acide anthranilique N-acétylé : (II)...........	8,3	37	0,84	24
Acide anthranilique N-(2.3 xylyl) : (III).......	0,166	33	0,020	21
Acide anthranilique N-(trifluoro-*m*-tolyl) : (IV).	0,143	33	0,017	21
Acide anthranilique N-(dichloro-*m*-tolyl) : (V)..	0,136	63	0,016	46

(A) Le milieu réactionnel renferme en outre : UDPG (P.L. Biochemicals), 0,33 mM; glycogène : 0,53 °/₀₀; $MgCl_2$, 3 mM; cystéine, 7,5 mM; Tris, 60 mM; pH 7,3, et les dérivés étudiés aux concentrations indiquées sur le tableau. Incubation : 15 mn à 30°. Concentration de l'enzyme : 0,061 °/₀₀ [exprimée en azote (Kjeldahl)].

(B) Le milieu réactionnel renferme en outre : UDPG brut (3), acide anthranilique, 11 mM; citrate de soude M/40 à pH 6,40 et les dérivés étudiés aux concentrations indiquées sur le tableau. Incubation : 5 h à 37°. La concentration finale en enzyme est de 0,935 °/₀₀ [exprimée en azote (Kjeldahl)].

Nous admettons que les quantités de glycogène synthétisé sont proportionnelles aux quantités de UDP formé aux dépens de l'UDPG. L'UDP lui-même est dosé selon la méthode de Friedemann et Haugen ([6]).

L'ester glucosidique de l'acide anthranilique est dosé selon la technique déjà indiquée ([3]).

Nature de l'inhibition exercée par les dérivés N-substitués de l'acide anthranilique. — La nature de l'inhibition a été déterminée en utilisant la méthode graphique de Lineweaver et Burk. Les résultats obtenus sont reproduits sur la figure 1.

DISCUSSION DES RÉSULTATS. — Les résultats de la figure 1 montrent :

1° que les dérivés N-substitués de l'acide anthranilique : (II), (III), (IV), (V) se comportent comme des inhibiteurs compétitifs de l'acide anthranilique lors des transglucosidations catalysées par l'uridine P.P-glucose-anthranyl transférase [*fig.* 1 en (*a*) et (*b*)];

2° que ces mêmes dérivés [*fig.* 1 en (*c*), (*d*), (*e*), (*f*)] et aussi l'acide anthranilique (I) lui-même [*fig.* 1 en (*c*)], se comportent comme des inhibiteurs compétitifs du glycogène lors de la biosynthèse du glycogène par l'uridine P.P-glucose-glycogène transférase.

Ces résultats confirment ceux publiés dans une Note précédente ([2]). Ils impliquent, en effet, que l'uridine P.P-glucose-glycogène transférase

doit nécessairement posséder dans sa zone active un site « acylophile » similaire à celui de l'uridine P.P-glucose-anthranyl transférase, et que ce site constitue lui-même un motif du site « glycogénophile » de la transférase.

Nous voyons que (tableau I), d'une part les activités inhibitrices des dérivés (III) et (IV) sont égales et, d'autre part que, les activités de ces deux composés sont 40 à 50 fois plus grandes que celle du dérivé (II) et 2 fois plus petites que celle du dérivé (V), et ceci que ces dérivés exercent leur action sur l'uridine P.P-glucose-glycogène transférase ou

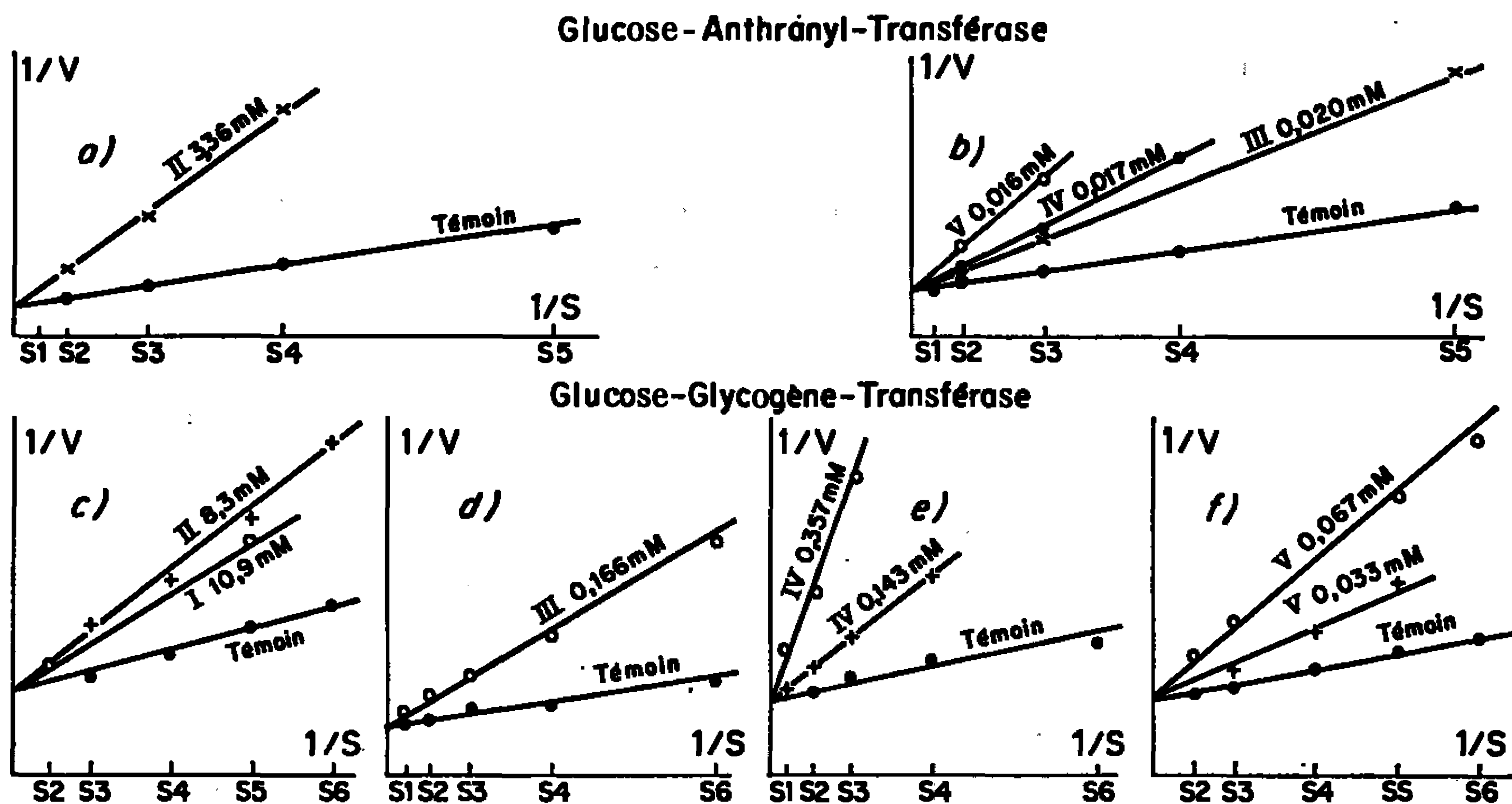


Fig. 1. — Inhibition des transglucosidases.
(Représentée selon la méthode de Lineweaver et Burk.)

Sur les figures (*a*) et (*b*) sont portées en abscisse les inverses des concentrations d'acide anthranilique. Ces concentrations sont : $S_1 = 22$ mM; $S_2 = 11$ mM; $S_3 = 4,4$ mM; $S_4 = 2,2$ mM; $S_5 = 1,1$ mM. On porte en ordonnée les inverses des concentrations d'ester glucosidique synthétisé.

Sur les figures (*c*), (*d*), (*e*) et (*f*) sont portées en abscisse les inverses des concentrations de glycogène introduit. Ces concentrations sont : $S_1 = 2,66$ ‰; $S_2 = 1,06$ ‰; $S_3 = 0,53$ ‰; $S_4 = 0,266$ ‰; $S_5 = 0,176$ ‰; $S_6 = 0,133$ ‰. On porte en ordonnée les inverses des quantités d'UDPG consommées.

Dans tous les cas, la droite « témoin » représente le phénomène en absence d'inhibiteurs. Les inhibiteurs eux-mêmes ont été introduits aux concentrations finales indiquées sur les figures.

Les conditions expérimentales sont celles indiquées sur le tableau I.

sur l'uridine P.P-glucose-anthranyl transférase. Le fait que ces deux transférases manifestent des affinités relatives très sensiblement les mêmes vis-à-vis des dérivés N-substitués étudiés implique que le site « acylophile » des deux transférases présente un certain nombre de détails structuraux similaires.

Les caractères physicochimiques de ces détails structuraux doivent être, eux-mêmes, tels que le groupement NH_2 de l'acide anthranilique voit son affinité pour le site « acylophile » augmenter quand on substitue à un atome H de ce groupement un radical acétyle et croître d'une façon plus considérable encore par remplacement du radical acétyle par un radical phényle substitué. Les substitutions portées par ce dernier radical jouent d'ailleurs un rôle important : c'est ainsi, en particulier, que les atomes Cl et la position qu'ils occupent dans le radical phényle confèrent au dérivé (V) une activité considérable : l'acide N-dichloro-*m*-totyl-anthranilique est en fait l'inhibiteur le plus puissant que nous ayons rencontré jusqu'ici.

Nous devons enfin noter que les dérivés (III), (IV), (V), qui manifestent une activité inhibitrice considérable vis-à-vis de l'une et l'autre transférases, sont aussi, précisément, des substances douées d'une activité anti-inflammatoire des plus puissantes ([4]), ([5]), et aussi que le dérivé (V), considéré comme un anti-inflammatoire plus actif que les dérivés (III) et (IV) ([5]), a également une activité inhibitrice plus grande que celle des dérivés (III) et (IV). Ces faits tendent, au même titre que ceux que nous avons déjà publiés, à attribuer au site « acylophile » que nous étudions un rôle dans le mécanisme de la régulation de divers phénomènes biologiques catalysés par les nucléoside P.P-glucose-glucide transférases.

(*) Séance du 20 février 1967.

([1]) J. Tabone et G. Jacobelli, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 719.
([2]) J. Tabone et G. Jacobelli, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3698.
([3]) G. Jacobelli, J. Tabone et D. Tabone, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 955.
([4]) A. Boris et R. H. Stevenson, *Arch. Intern. Pharmacodyn.*, 153, 1965, p. 205.
([5]) C. V. Winder, J. Wax et M. Welford, *J. Pharmacol. Exp. Therap.*, 148, 1965, p. 422.
([6]) T. E. Friedemann et G. E. Haugen, *J. Biol. Chem.*, 147, 1953, p. 415.

(*Laboratoire de Biochimie, Institut Pasteur, 28, rue du Docteur-Roux, Paris, 15e.*)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les conformations des esters* RC(=O)SR′, RC(=S)OR′ *et* RC(=S)SR′. Note (*) de MM. **Henri Lumbroso** et **Pieter J. W. Schuijl**, présentée par M. Paul Pascal.

Un examen des valeurs, mesurées en solution benzénique, à 25°C, de l'acétate de tertiobutyle (1,91 D), du thioacétate de méthyle $CH_3C(=O)SCH_3$ (1,43 D), du thionbutyrate de S-méthyle $C_3H_7C(=S)SCH_3$ (1,76 D) et du thioncaproate de S-éthyle $C_5H_{11}C(=S)SC_2H_5$ (1,80 D) indique que leur groupement ester possède la conformation *s-cis*. Les moments mésomères des groupements OC=S et SC=S sont, respectivement, supérieurs à ceux des radicaux OC=O et SC=O.

1. L'énergie de résonance des groupements acide C(=X)YH et ester C(=X)YC′ a son ampleur maximale quand la liaison Y—H (ou Y—C′) est située dans le plan nodal de la double liaison C=X. On estime à 28, 5 à 7, et 24,3 kcal/mole les énergies de résonance des acides carboxyliques ([1]), de l'acide thioacétique $CH_3C(=O)SH$ ([2]) et de l'acétate de méthyle ([1]).

Le groupement C(=X)YC′ devant pour les raisons invoquées être plan, les différents esters RC(=O)OR′, RC(=O)SR′, RC(=S)OR′ et RC(=S)SR′ peuvent présenter soit la conformation s-*cis*, où les liaisons Y—C′ et C=X sont disposées en *cis* par rapport à la liaison C—Y, soit la conformation *s-trans* où les liaisons citées sont situées en *trans* par rapport à la liaison C—Y.

Pour l'acétimidate de O-éthyle $CH_3C(=NH)OC_2H_5$, on peut envisager quatre formes (planes) : syn-(*s-cis*), syn-(*s-trans*), anti-(*s-cis*) et anti-(*s-trans*), définies par la situation respective des liaisons H—N et C—O et la position mutuelle des liaisons C_2H_5—O et C=N ([3]).

Nous supposerons, comme précédemment [([4]), ([3])], que le moment d'un ester est la résultante d'un moment σ, **M**, et d'un moment mésomère (ou de résonance) **m** qui résulte de ce que le groupement ester a une structure électronique hybride entre un schéma de valence covalent et un schéma de valence ionique :


$$Y—C=X \leftrightarrow \overset{+}{Y}=C—\overset{-}{Y}.$$

Les moments σ, **M**(*c*) et **M**(*t*), des conformères *s-cis* et *s-trans* des esters, les moments σ, **M**(*sc*), **M**(*st*), **M**(*ac*) et **M**(*at*), des formes (supposées planes) de l'acétimidate de O-éthyle, ont été calculés à partir des éléments suivants : μ(RCOR′) = 2,8 D ([5]), μ(RCSR′) = 2,4 D ([6]), μ(HC=N) = 1,85 D ([7]), μ(ROR′) = 1,25 D, μ(RSR′) = 1,6 D ([5]), μ(H—N) = 1,25 D. Les angles intervalentiels de l'oxygène et du soufre ont été supposés égaux à 110 et 100°, respectivement, et le carbone C (=X) trigonal plan.

2. Le moment mésomère **m** du groupement Y—C=X est dirigé (de Y vers X) en sorte qu'il accroît dans tous les cas envisagés la valeur des

moments des conformères. Par suite, si l'on suppose que la molécule existe sous une *seule* conformation (dans les conditions expérimentales qui ont été les nôtres : en solution diluée à 25°C), le conformère admissible est celui qui possède un moment σ *inférieur* au moment expérimental. Les écarts entre les énergies respectives des formes *s-cis* et *s-trans* s'élèvent, pour l'acide formique ([8]) et le formiate de méthyle ([9]), à 2 et à 2,7 kcal/mole; ceux qu'on peut supposer pour les esters et thionesters de O- ou de S-alcoyle et pour les iminoesters atteindraient ces valeurs, car les facteurs qui, pour ces molécules, favorisent la forme prédominante ont sans doute une importance comparable [([4]), ([3])]. On peut donc admettre, sans risque, que ces esters existent aussi sous une seule conformation qu'on peut prédire *a priori*, par analogie avec ce que l'on observe pour le formiate de méthyle ([9]), de type *s-cis*.

Nous avons réuni dans un tableau les valeurs des moments calculés pour les diverses formes (supposées planes) des différents esters

TABLEAU (*).

« Ester ».	M(c).	M(*t*).	μ.	m = μ—M(*c*).
RC (=O)OR′ ([10])	1,52	3,53	1,85 ([5])	0,39
RC (=S)OR′	1,12	3,16	2,19 ([4])	1,16
RC (=O)SR′ ([10])	1,25	3,68	1,43	0,26
RC (=S)SR′ ([11])	0,87	3,30	1,78	1,06

$CH_3C(=NH)OC_2H_5$: { **M**(*sc*) = 0,98; **M**(*st*) = 1,77; **M**(*ac*) = 1,20; **M**(*at*) = 2,85; μ = 1,43; μ — **M**(*sc*) = 0,7; μ — **M**(*ac*) = (1,6)

(*) Tous les moments indiqués sont exprimés en unités debye. La solution m = μ—M(*t*) ne peut être retenue, car le moment mésomère ne peut avoir le signe négatif. Pour les esters où figurent dans leur formule les symboles R et R′ la valeur de μ indiquée est une valeur moyenne.

L'examen des résultats indique clairement que tous les esters cités possèdent une conformation de type *s-cis*. Des arguments ont été apportés en faveur de la forme anti-(*s-cis*) pour l'acétimidate de O-éthyle ([3]). Une conformation de type *s-cis* a déjà été proposée pour le formiate de méthyle ([9]), les esters RC(=O)OR′ ([12]) et RC (=S) OR′ ([4]).

Le moment (1,91 D, en solution benzénique à 25°C) de l'acétate de tertiobutyle excède de 0,14 D celui [1,77 D ([5])] de l'acétate de méthyle. Cet écart ne peut être dû à une différence entre les moments des groupes *t*Bu — O et Me — O puisque les moments [1,25 et 1,23 D ([5])] de l'oxyde de méthyle et de l'oxyde de méthyle et de tertiobutyle sont pratiquement égaux. On peut penser que, pour des raisons stériques, le dièdre φ = (OCO, C′OC) y est plus grand que dans l'acétate de méthyle [où il pourrait atteindre 25° ([12])]. Cette explication nous paraît meilleure que celle qui consisterait à admettre qu'une certaine quantité de ses molécules est sous la forme *s-trans*. Un accroissement de 30° de l'angle φ a pour consé-

quence de réduire **m** de 0,1 D et d'augmenter **M**(*c*) de 0,21 D; il en résulte que le moment (1,77 D, pour $\varphi = 0^0$) est porté à 1,90 D.

3. On observe que **m**(OCO) > **m**(SCO) et que **m**(OCS) > **m**(SCS). Ceci indique, compte tenu des longueurs des moments mésomères, que l'effet de conjugaison, avec une liaison double donnée, est plus grand pour O (éther) que pour S (thioéther), et rejoint les conclusions qu'on peut tirer des distances interatomiques des liaisons C—O et C—S dans les molécules d'acide acétique et d'acide thioacétique ([13]). Les énergies de résonance de ces deux acides sont respectivement de 19 et 5-7 kcal/mole ([2]). On a noté également que le moment mésomère de l'anisol est sensiblement plus grand que celui du thioanisol ([14]) et que leurs énergies de résonance se classent de la même façon ([15]).

En accord avec une prévision théorique ([16]), on constate que **m**(OCS) ≫ **m**(OCO) et que **m**(SCS) ≫ **m**(SCO). Une observation similaire peut être faite pour les moments mésomères **m**(NCS) et **m**(NCO) des amides et des thioamides, qui se placent dans le même ordre ([17]). Toutes choses égales par ailleurs l'effet de conjugaison avec un thiocarbonyle est donc beaucoup plus grand qu'avec un carbonyle.

(*) Séance du 6 mars 1967.

([1]) L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1948.
([2]) S. Sunner, *Acta Chem. Scand.*, 9, 1955, p. 847.
([3]) H. Lumbroso, D. M. Bertin et P. Reynaud, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 399.
([4]) H. Lumbroso et P. Reynaud, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1739.
([5]) *Voir* A. L. McClellan, *Tables of Experimental Dipole Moments*, W. H. Freeman and Co., San Francisco et Londres, 1963.
([6]) H. Lumbroso et Cl. Andrieu, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3201.
([7]) K. B. Everard et L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 2318.
([8]) T. Miyasawa et K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.*, 30, 1959, p. 1076; H. Kim, R. Keller et W. D. Gwinn, *Ibid.*, 37, 1962, p. 2748.
([9]) R. F. Curl Jr, *J. Chem. Phys.*, 30, 1959, p. 1529; T. Miyasawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 34, 1961, p. 691.
([10]) L'acétate de tertiobutyle et le thioacétate de méthyle ont été préparés et purifiés par Cl. Andrieu.
([11]) Le thionbutyrate de S-méthyle et le thioncaproate de S-éthyle étudiés sont décrits par P. J. W. Schuijl, L. Brandsma et J. F. Arens, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 85, 1966, p. 889.
([12]) R. J. W. Le Fèvre et Mrs A. Sundaram, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 3904.
([13]) Ch. C. Price et Shigeru Oae, *Sulfur Bonding*, The Ronald Press Co., New York, 1962, p. 23.
([14]) H. Lumbroso et Ch. Marschalk, *J. Chim. phys.*, 48, 1951, p. 124; H. Lumbroso, *Ibid.*, 49, 1952, p. 393.
([15]) H. Lumbroso, *J. Chim. phys.*, 51, 1954, p. 206.
([16]) M. J. Janssen et M. J. Sandström, *Tetrahedron*, 20, 1964, p. 2339.
([17]) H. Lumbroso, Cl. Pigenet et P. Reynaud, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 732.

(*Laboratoire de Chimie générale, Sorbonne,*
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e,
et Département de Chimie organique, Université de Utrecht,
Croesestraat, 79, Utrecht, Pays-Bas.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination des compositions eutectiques des alliages binaires nickel-carbone et cobalt-carbone.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Ruth** et **Michel Turpin**, présentée par M. Georges Chaudron.

La méthode de la zone fondue permet la détermination directe des compositions eutectiques. Les résultats obtenus sont précis et, dans le cas présent après plusieurs passages, diffèrent des valeurs admises.

Pfann ([1]) a décrit les ségrégations produites par fusion de zone d'un barreau d'alliage binaire à eutectique et prévu l'obtention de la composition eutectique dans la partie finale du barreau après plusieurs passages. Cette analyse est à l'origine d'une méthode de détermination directe des compositions eutectiques. Lorsque la composition eutectique est atteinte dans le solide, la solidification se poursuit à cette composition et l'on

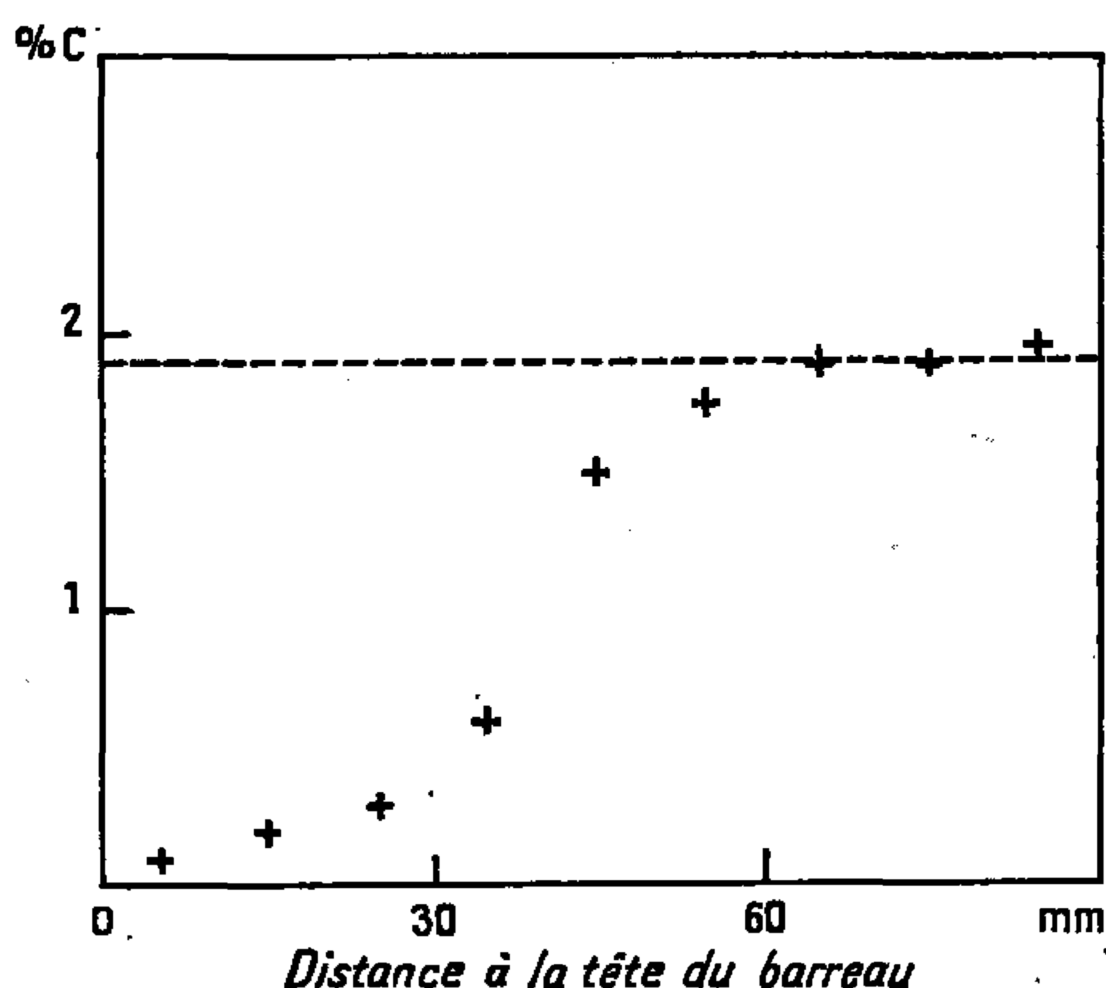


Fig. 1. — Alliage Ni-C.

observe un palier de composition en fin de barreau ([2]). Plusieurs auteurs ont déjà appliqué cette méthode avec succès, en particulier aux systèmes Mg-Al ([2]), Mg-Fe ([3]), Al-Al_3Ni ([4]), Al-Si ([5]), Ni-Ni_3B ([6]), avec des résultats parfois assez différents des valeurs données par Hansen ([7]) et Elliott ([8]).

Nous avons élaboré dans un four à induction des alliages hypoeutectiques Ni-C et Co-C, en creuset d'alumine frittée, à partir de nickel à 99,5 % Ni, de cobalt à 99,84 % Co et de poudre de graphite à 10.10^{-6} de cendres. Les teneurs moyennes de ces alliages étaient respectivement de 1,25 et 2,25 % de carbone (pourcentages pondéraux). Nous avons déplacé horizontalement une zone fondue, d'environ 20 mm de longueur, sur une distance de 90 mm, le long des barreaux d'alliage contenus dans des nacelles d'alumine. Toutes les manipulations ont été effectuées sous atmo-

sphère d'argon U purifié par passage sur copeaux de magnésium portés à 450°C.

Après six passages de zone fondue, deux à 60 mm/h suivis de quatre à 20 mm/h, l'analyse du carbone a été effectuée sur des morceaux d'alliage prélevés à des positions régulièrement espacées le long du barreau. Les courbes (*fig.* 1 et 2) obtenues en reportant la teneur en fonction de la position présentent un palier correspondant à la composition eutectique en queue de barreau.

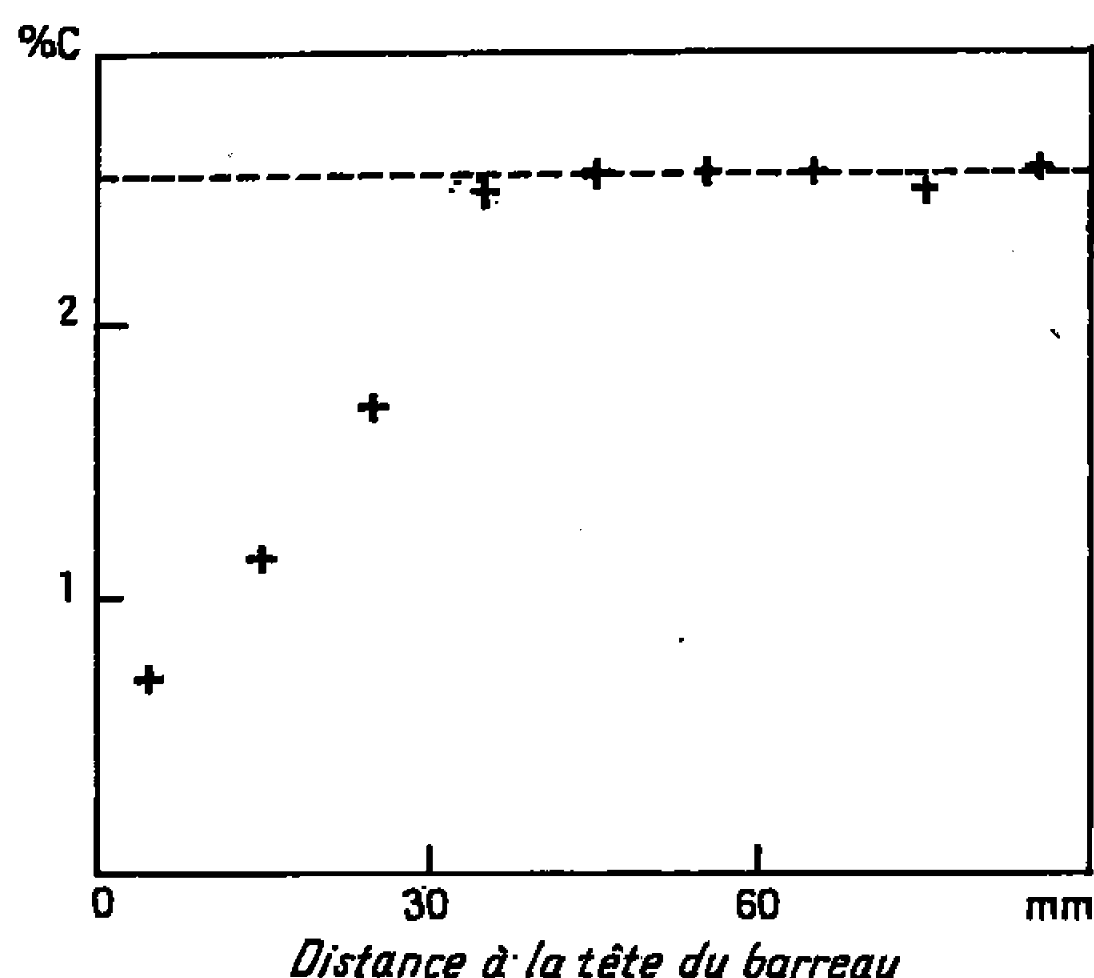


Fig. 2. Alliage Co-C.

Les valeurs ainsi déterminées, 1,90 ± 0,05 % C pour l'eutectique Ni-C et 2,53 ± 0,05 % C pour l'eutectique Co-C, sont sensiblement inférieures à celles données par Hansen ([7]), mais proches des déterminations plus récentes ([9]) comme le montre le tableau ci-dessous :

Alliage.	% C eutectique.	Référence.
Ni-C...........	2,22	([7])
	1,96	([9])
	1,90	Présente étude
Co-C...........	2,90	([7])
	2,68	([9])
	2,53	Présente étude

(*) Séance du 20 février 1967.

([1]) W. G. Pfann, *Zone Melting*, 1958.
([2]) A. S. Yue et J. B. Clark, *Trans. A.I.M.E.*, 221, 1961, p. 383.
([3]) A. S. Yue, *J. Inst. Met.*, 91, 1962-1963, p. 166.
([4]) F. D. Lemkey, R. W. Hertzberg et J. A. Ford, *Trans. A.I.M.E.*, 233, 1965, p. 334.
([5]) H. W. Kerr, J. A. Bell et W. C. Winegard, *J. Aust. Inst. Met.*, 10, 1950, p. 64.
([6]) S. Shapiro et J. A. Ford, *Trans. A.I.M.E.*, 236, 1966, p. 536.
([7]) M. Hansen, *Constitution of binary alloys*, 1958.
([8]) R. P. Elliott, *Constitution of binary alloys* (First Supplement, 1961).
([9]) E. T. Turkdogan, R. A. Hancock et S. I. Herlitz, *J. Iron and Steel Inst.*, 182, 1956, p. 274.

(*Laboratoire de Génie métallurgique,
École Nationale Supérieure de la Métallurgie
et de l'Industrie des Mines de Nancy,
parc de Saurupt, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Spectre d'absorption infrarouge et structure des phases cristallines de* HBr. Note (*) de MM. **Louis-Claude Brunel** et **Maurice Peyron**, présentée par M. Georges Champetier.

Les spectres d'absorption infrarouge dans la région de la vibration moléculaire fondamentale ont été obtenus pour toutes les phases connues de HBr. Ces résultats montrent la nécessité d'obtenir de meilleurs cristaux et de reprendre l'étude par diffraction de rayons X pour préciser la structure des phases.

Le spectre d'absorption infrarouge de HBr au voisinage de la fréquence fondamentale de vibration moléculaire a été examiné à l'aide de l'appareillage décrit précédemment [1]. Cette méthode permet d'explorer de façon continue et réversible un même échantillon dans tout le domaine de température compris entre 20 et 300°K. Elle nous a permis d'obtenir pour la première fois les spectres d'absorption infrarouge de toutes les phases connues de HBr. Les mesures calorimétriques de Glauque et Wiebe [2] et l'étude de constante diélectrique par Brown et Cole [3] ont mis en évidence l'existence de quatre phases solides entre les points de transition suivants : 186,9°K (solidification), 117, 110 et 85°K. A ces trois derniers points correspondent des maximums aigus de chaleur spécifique. On observe des discontinuités de la constante diélectrique à 117 et 110°K et un maximum très important à 85°K. Le seul point de transition observé par diffraction de rayons X par Natta [4] se situe vers 110°K entre une phase cubique haute température et une phase orthorhombique basse température. Les domaines d'existence de ces phases cristallographiques n'ont pas été vérifiés avec précision.

Les spectres d'absorption infrarouge du liquide et des phases que nous appellerons I, II, III et IV, dans l'ordre des températures décroissantes sont représentés sur les figures 1 et 2. Les phases liquides I et II sont composées d'une seule bande dont la largeur décroît en passant respectivement de 46 à 34 puis à 21 cm^{-1} (*fig.* 1). Le maximum d'absorption se déplace brutalement de 2 477 à 2 468 cm^{-1} lors de la solidification. Le passage de la phase I à la phase II se signale par la variation discontinue de l'intensité du maximum d'absorption (voir *fig.* 1 les deux spectres à 117°K : phase I, et 115°K : phase II).

Les spectres des phases III et IV présentent une structure (*fig.* 2). La phase IV à 40 ou 20°K présente la double bande intense caractéristique de la phase orthorhombique à 2 405 et 2 441 cm^{-1}. On peut noter une légère augmentation de la largeur des bandes lorsqu'on passe de 40 à 20°K et l'apparition de quelques bandes de faible intensité, peut-être dues aux impuretés contenues dans le gaz utilisé. Le HBr commercial, purifié par les techniques habituelles de distillation contient encore environ 1 % de HCl. A 86°K, le spectre de la phase IV est profondément

modifié, l'intensité relative des deux bandes étant fort différente. La phase III a une bande large mais dissymétrique, voisine de l'enveloppe de la double bande à 86°K. Le passage de III à IV, caractérisé par l'apparition de la double bande se fait dans un intervalle de ±1 degré autour du point de transition.

L'utilisation de lumière polarisée visible ou infrarouge n'a donné aucun résultat. Le matériau obtenu est donc essentiellement polycristallin, au contraire de HCl ([1]) avec lequel, au moyen des mêmes techniques expérimentales, nous obtenions un cristal bien défini. Là encore, il s'agit peut-être d'un effet dû aux impuretés.

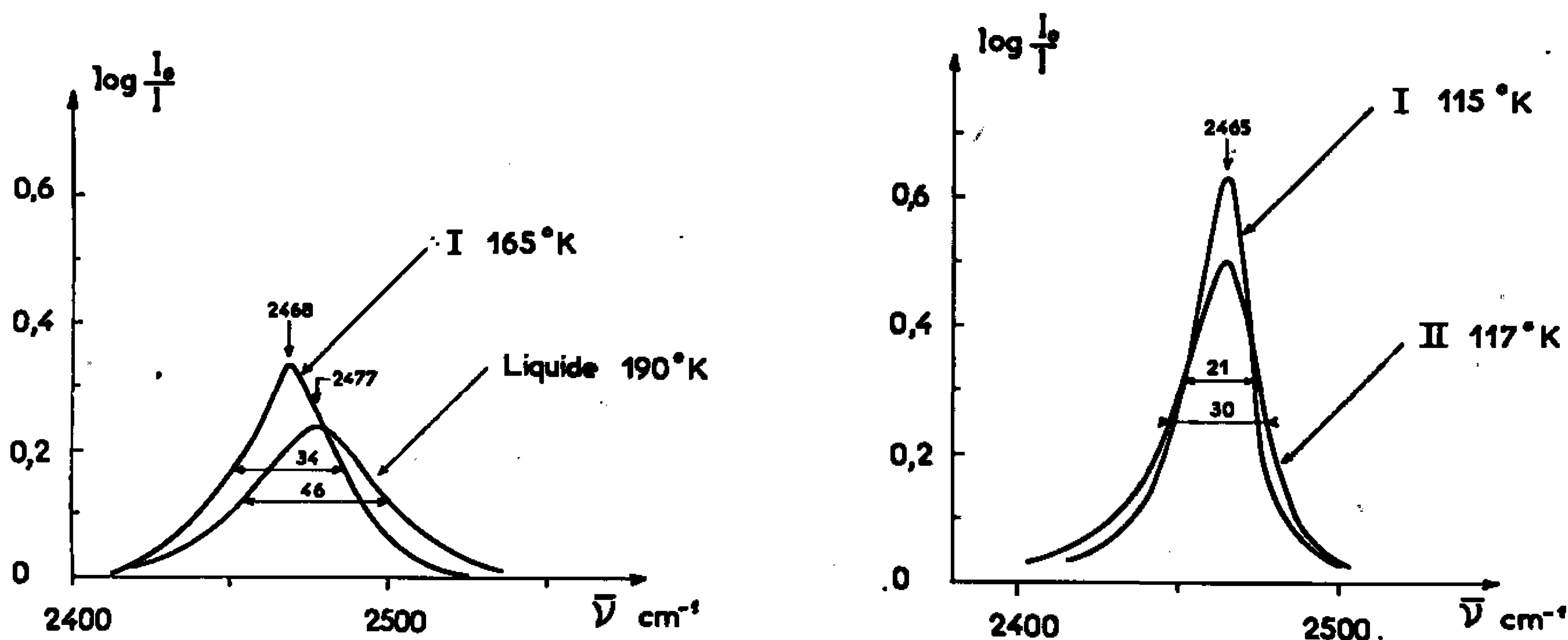


Fig. 1.

Les spectres composés d'une seule bande symétrique (phases I et II) indiquent une phase dont les orientations moléculaires sont désordonnées. Natta ([4]) observe une structure cristallographique cubique dans la région 115-120°K, c'est-à-dire la phase II. La forme analogue du spectre infrarouge suggère la même structure cristalline pour la phase I. Pour préciser si le désordre moléculaire est dû à une rotation libre ou à un phénomène d'orientations multiples, il serait utile d'examiner le spectre d'absorption infrarouge de DBr isolé dans une matrice de HBr. Une expérience analogue faite par Hiebert et Hornig ([5]) dans la phase cubique de HCl leur permet de rejeter l'hypothèse d'une rotation libre.

La nature du spectre dans les deux phases III et IV rappelle certains aspects du spectre de HCl et HBr condensé à 1,5°K à partir de la phase gazeuse ([6]). A basse température (phase IV), le spectre est presque entièrement dû à la modification orthorhombique caractérisée par la double bande d'absorption infrarouge. Dans la phase III, on obtient une bande large et dissymétrique présentant un maximum d'absorption à 2 451 cm^{-1} (90°K). Cette bande pourrait être due à la superposition du spectre de la phase orthorhombique et d'une phase métastable analogue à celle observée dans HCl. Natta observe une structure cristalline orthorhombique à 100°K,

c'est-à-dire dans la phase III. D'autres auteurs ([7]) observent dans HBr un pic à 2 452 cm^{-1} à 10°K qu'ils attribuent à une phase métastable. Une purification soignée de HBr et, en particulier, l'élimination complète de HCl permettrait d'obtenir de meilleurs cristaux et une meilleure struc-

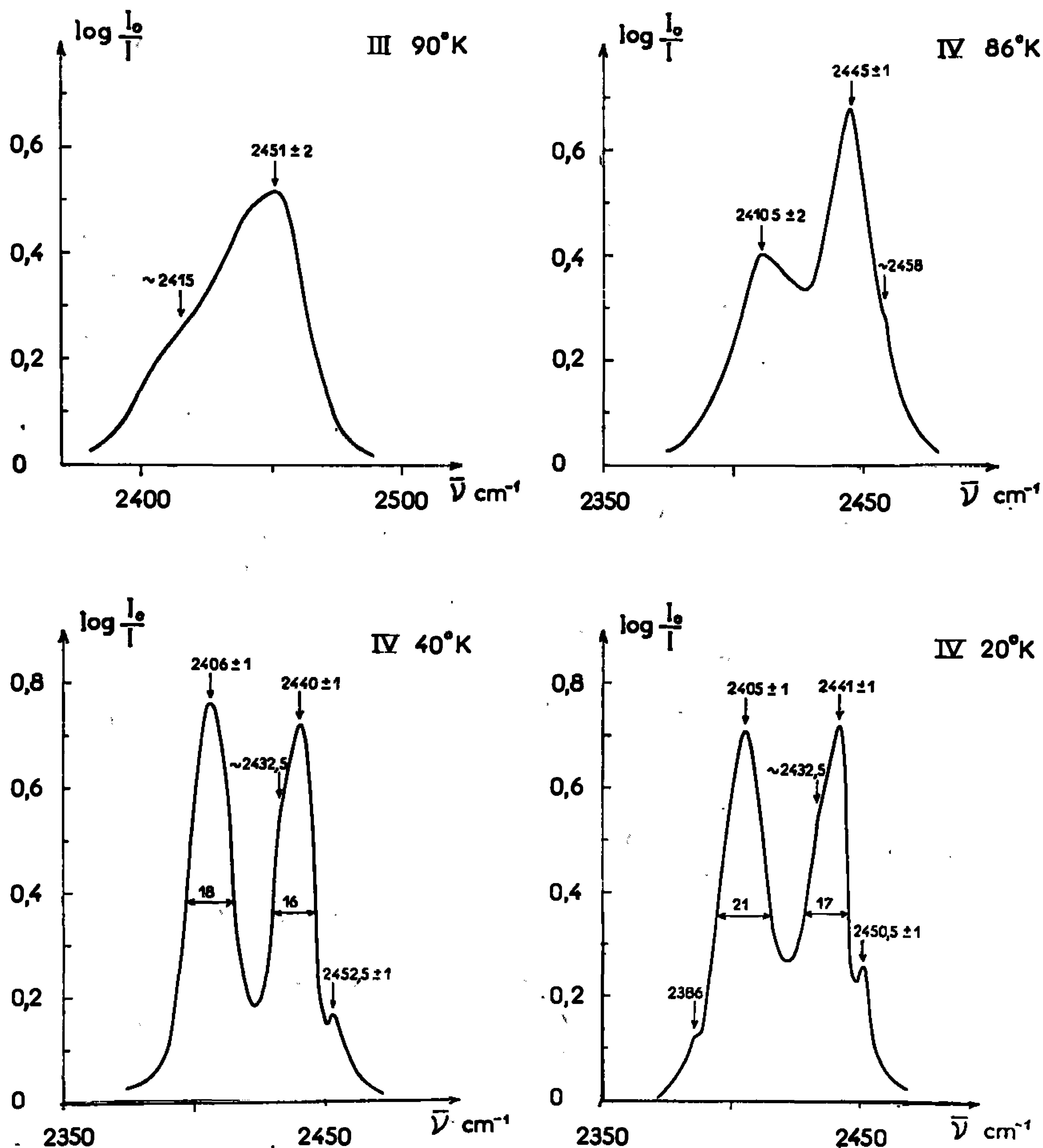


Fig. 2.

ture des spectres infrarouges et sans doute de préciser quelle est la modification qui accompagne le passage de la phase III à la phase IV.

De nombreux résultats concernant la nature des différentes phases sont attendus de l'étude de l'absorption infrarouge de DBr piégé dans une matrice de HBr. Si l'on peut obtenir de bons cristaux dans ces conditions, ce spectre permettra de préciser la grandeur des interactions subies par une molécule isolée dans le solide. Il serait d'autre part souhaitable

que l'étude par diffraction X soit reprise afin de préciser le domaine d'existence des phases cristallographiques et fournir les paramètres relatifs à chaque phase.

(*) Séance du 6 février 1967.

(1) L. C. Brunel et M. Peyron, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 821.
(2) W. F. Giauque et R. Wiebe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 50, 1928, p. 2193.
(3) N. L. Brown et R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 1920.
(4) G. Natta, *Gazz. Chim. Ital.*, 63, 1933, p. 425.
(5) G. L. Hiebert et D. F. Hornig, *J. Chem. Phys.*, 27, 1957, p. 1216.
(6) L. C. Brunel et M. Peyron, *J. Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 181.
(7) R. Savoie et A. Anderson, *J. Chem. Phys.*, 44, 1966, p. 548.

*(Laboratoire de Chimie physique,
Institut National des Sciences appliquées de Lyon,
20, avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.)*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Constantes d'acidité dans les mélanges d'eau et d'amines ou d'acide acétique.* Note (*) de M. **René Gaboriaud**, présentée par M. Georges Champetier.

Les courbes d'ionisation d'indicateurs dans ces milieux sont fortement déformées par les interactions ioniques et par l'intervention des ions du solvant; les constantes correspondantes peuvent cependant être calculées et reliées aux fonctions d'acidité. Le rôle de la constante diélectrique a également été étudié.

Nous avons déjà montré ([1]) que les mélanges d'eau et d'amines constituent des solvants dont le produit ionique : $pK_s = (RNH_3^+).(OH^-)$ est élevé mais mesurable. Pour contrôler les renseignements déjà obtenus par les méthodes de fonction d'acidité nous avons cherché à déterminer les courbes d'ionisation de divers indicateurs dans ces mélanges. La mesure est compliquée par le peu d'étendue du domaine utilisable (2 à 3 unités pH) : peu d'indicateurs ont leur domaine d'ionisation situé dans la zone convenable et il est difficile d'obtenir leurs formes moléculaire et ionique « pures » dans le mélange considéré. Nous avons pu cependant étudier l'ionisation de quelques produits présentant des caractéristiques favorables : dans les mélanges d'eau et d'amines, ce sont des acides faibles dont les ions présentent une bande d'absorption intense dans une région du spectre où la molécule n'absorbe pas. On peut obtenir leur forme ionisée assez facilement et donc parvenir au coefficient d'absorption ε_i dont la connaissance est indispensable pour le calcul du taux d'ionisation. Dans les méthodes classiques de fonction d'acidité on admet que ε_i est indépendant de la composition du milieu. Nous avons effectué une vérification systématique dans chaque mélange et constaté que les ε_i varient très peu pour les acides RNHR'. Par contre le spectre de l'ion correspondant au cyanure de paranitrobenzyle varie fortement avec le milieu et il en est de même pour les bandes moléculaires des bases RNH_2 dans les milieux eau-acide acétique.

Par référence à la solution infiniment diluée dans chaque milieu, les constantes d'acidité dans un mélange eau-amine se définissent par

$$K_a = \frac{(A^-).(RNH_3^+)}{(AH)}.$$

On pose

$$\alpha = \left(1 + \frac{4K_s}{\gamma_+\gamma_-}\right)^{\frac{1}{2}},$$

où γ_+ et γ_- représentent les coefficients d'activité des ions du solvant. Le taux d'ionisation de l'indicateur en présence d'acide fort (HCl) à la concentration a, est donné par

$$\log\frac{|A^-|}{|AH|} = -pK_a - \log a - \log\frac{1+\alpha}{2} - \log\frac{\gamma_{A^-}\gamma_+}{\gamma_{AH}} = -pK_a - \log\mu - \log\frac{\gamma_{A^-}\gamma_+}{\gamma_{AH}},$$

et en présence de base forte (NaOH) à la concentration b par

$$\log \frac{|A^-|}{|AH|} = -pK_a + pK_s + \log b + \log \frac{1+\alpha}{2} + \log \gamma_{AH} \frac{\gamma_-}{\gamma_{A-}} = pK_s - pK_a + \log \mu + \log \frac{\gamma_-}{\gamma_{A-}} \gamma_{AH}$$

où μ représente la force ionique. Les courbes expérimentales s'accordent bien avec ces formules : *les variations du taux d'ionisation avec la force ionique sont dissymétriques*. En milieu acide la pente est nettement inférieure à un ce qui traduit l'intervention du terme $\log \gamma_{A-} \gamma_+$ alors qu'en milieu alcalin cette pente reste voisine de un ce qui prouve que le terme $\log(\gamma_{AH}\gamma_{A-}/\gamma_-)$ reste négligeable. On peut donc obtenir le coefficient ε_i par une extrapolation du type $1/\varepsilon = f(1/\mu)$ puisque les mesures précédentes nous ont permis de connaître la force ionique, ce qui conduit ensuite au pK_a (tableaux I et II, *figure*). L'addition d'un sel étranger pour fixer la force ionique rend les courbes symétriques : la neutralité apparente mesurée par indicateurs se trouve donc relevée.

TABLEAU I.

Mélanges eau-éthanolamine (E.T.A.).

% E.T.A....	10.	20.	30.	40.	50.	60.	70.	80.	90.	100.
(1).....	3,42	3,08	2,84	2,62	2,56	2,49	2,36	2,1	–	–
(2).....	–	–	–	–	–	3,6	3,42	2,83	2,48	2,27

(1) cyanure de paranitrobenzyle; (2) dinitro-4.4′ diphénylamine.

TABLEAU II.

Mélanges eau-diéthglaminoéthanol (D.E.A.).

% D.E.A...	23,5.	33,3	42,7.	52,3.	59,0.	61,9.	71,5.	76,2	80,8.	90,5.
(1).....	1,91	1,95	2,07	2,24	2,40	2,44	2,84	–	3,8	5,2
(2).....	1,84	2,00	2,15	2,36	2,59	2,67	3,08	3,47	4,08	6,2
(3).....	1,87	1,81	1,86	2,03	–	2,52	3,15	3,62	4,1	5,9
(4).....	–	2,07	2,27	2,46	–	2,93	3,49	–	–	–
(5).....	–	2,81	2,90	3,10	–	3,49	–	–	–	–

(1) dinitro-3.6 carbazole, dinitro-2.4 phénylhydrazones du butanal (2), de l'isobutanal (3), de la cyclopentanone (4), de la benzophénone (5).

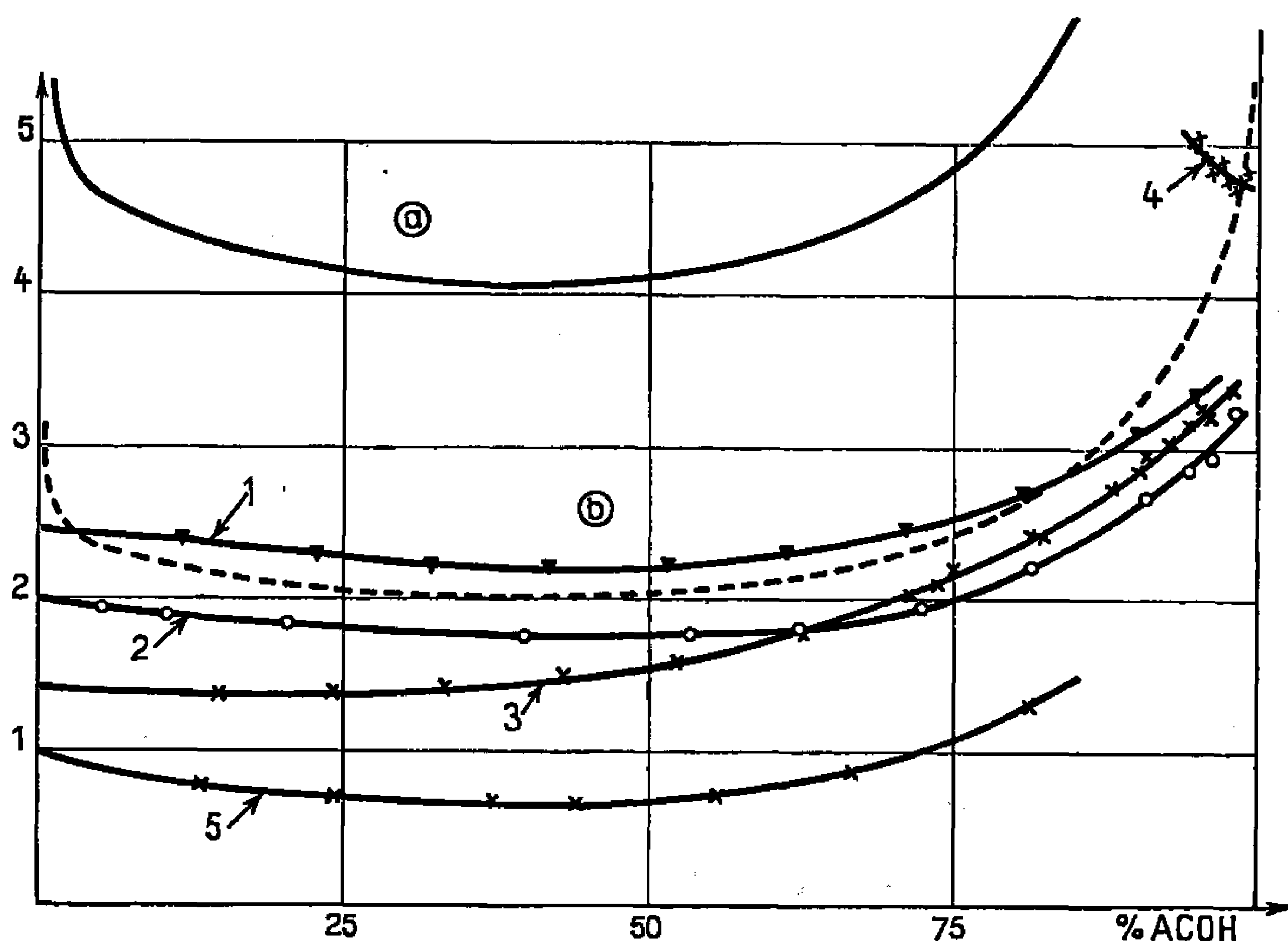
On peut faire un calcul approché en utilisant le taux d'ionisation dans le solvant mixte pur, car les coefficients d'activité sont assez voisins de un pour qu'on puisse poser

$$\log \mu \# \frac{1}{2} pK_s, \qquad \text{d'où} \qquad pK_a \# \frac{1}{2} pK_s - \log \frac{|A^-|}{|AH|}.$$

Cette formule permet le calcul de la fonction d'acidité

$$H_- = pK_{eau} + \log \frac{|A^-|}{|AH|} \# pK_{eau} + \frac{1}{2} pK_s - pK_a.$$

Les pK_a obtenus ne varient pas de façon parallèle et, comme en milieu hydroalcoolique ([2]), l'intervention du solvant dans la réaction amène à classer les courbes par familles. Il en est donc de même pour les fonctions d'acidité et les valeurs de H_- généralement reportées représentent une moyenne effectuée sur des indicateurs voisins. On remarquera qu'avec les mélanges d'eau et d'acide acétique on obtient ainsi des courbes présentant un plateau suivi d'une chute de l'acidité (phénomène comparable à celui observé avec le diéthylaminoéthanol).



Constantes d'acidité dans les mélanges d'eau et d'acide acétique.
(*a*) produit ionique d'après Kilpi ([3]); (*b*) neutralité (1/2 pK_s);
(1) nitro-3 aniline; (2) dichloro-2.4 aniline;
(3) benzèneazodiphénylamine; (4) jaune de beurre; (5) nitro-4 aniline.

Le tracé des courbes d'ionisation permet la mesure du produit ionique pK_s. Il suffit pour celà de transposer la méthode utilisée avec les potentiels d'électrode ([1]) par couplage des mesures effectuées à même concentration en acide et en base : cette détermination n'est précise que si le produit ionique à mesurer est faible et le pK_a de l'indicateur voisin de $pK_s/2$, le champ d'application est réduit mais nous avons pu contrôler ainsi les résultats que nous avions déjà obtenu.

TABLEAU III.

Mélanges eau-butylamine (B.T.A.).

% B.T.A...	7,55	15,0	23,5	30,8	40,0	50,5.	60,4	70,9
pK_s....	3,69	3,70	3,87	4,08	4,55	5,06	5,67	6,50

Nous avons étendu ce contrôle aux mélanges d'eau et de butylamine dont le pK_s obtenu à l'électrode d'hydrogène est donné dans le tableau 3.

Dans ce mélange comme dans les précédents le produit ionique résulte de la réaction



$$RNH_2 + (n+1)\,H_2O \rightleftharpoons RNH^{+}_{3\,\text{solvaté}} + OH^{-}_{\text{solvaté}}$$

et l'on constate que le graphe

$$pK_s + \log c_{(RNH_2)} = f\left[\log \frac{18}{1000}\, c_{(H_2O)}\right]$$

tracé en confondant activités et concentrations est linéaire pour l'ensemble des mélanges contenant au moins 20 % d'eau et que son ordonnée à l'origine correspond au pK_b de l'amine en milieu aqueux. Ceci implique que la *constante diélectrique globale* qui varie fortement entre les milieux extrêmes soit *sans influence sur les potentiels chimiques standard des ions* et qu'il faille effectuer le calcul sans faire intervenir le terme en 1/D de l'équation de Born. Or ce terme traduit la variation des interactions électrostatiques entre les ions et le milieu. Gurney [4] appelle « cosphère » le volume à l'extérieur duquel le champ électrique d'un ion cesse de faire sentir ses effets : les interactions cessent donc à l'extérieur de cette cosphère dont la surface limite l'intégrale de Born. Toute modification du solvant affectant le domaine extérieur est sans influence sur le bilan énergétique de la réaction. Notre résultat est donc justifié si l'on admet que l'environnement immédiat des ions dû à la solvatation par l'eau, et qui constitue la cosphère, *reste inchangé* jusque dans les milieux riches en solvant organique.

(*) Séance du 20 février 1967.

(1) R. GABORIAUD, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 282.

(2) R. GABORIAUD et R. SCHAAL, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 353.

(3) S. KILPI et A. MERETOJA, *Z. Phys. Chem.*, A, 177, 1936, p. 442.

(4) R. W. GURNEY, *Ionic processes in solution*, Mc Graw-Hill, New York, 1953, p. 250 et 257.

(*Faculté des Sciences, Laboratoire Chimie IV, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Conduction thermique suivant le sens du flux de chaleur dans le caoutchouc chargé ayant subi un étirement préalable.* Note (*) de Mme Hélène Bros, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons constaté que la conductivité thermique de certaines plaques de caoutchouc chargé et préalablement étiré variait avec le sens du flux, lorsque celui-ci était parallèle à la direction du tirage.

1. Description et principe de l'appareil. — Notre appareil ([1]) est dérivé du microcalorimètre Tian-Calvet ([2]). L'échantillon E, disque d'épaisseur e et de surface S, est disposé entre les faces s'_1 et s'_2 (*fig.* 1). Un système de chauffage permet de créer un flux thermique Φ mesurable traversant E. Des thermocouples soudés sur s'_1 et s'_2 déterminent la différence de température θ entre ces faces, séparées par une résistance thermique r telle que

$$r = \frac{\theta}{\Phi} = \frac{e}{S}\lambda + r_c = \rho_0 e + r_c,$$

ρ_0 représente la résistance thermique par unité d'épaisseur de E, λ sa conductivité thermique et r_c la somme des résistances de contact de E avec s'_1 et s'_2. Nous utilisons pour une même substance des échantillons d'épaisseur différente [les résistances de contact sont reproductibles ([3])] et nous déterminons leur résistance r. La droite $r(e)$ ainsi déterminée a pour ordonnée à l'origine r_c et pour pente ρ_0.

Les résultats ainsi obtenus sont conformes à la littérature ([4]).

2. Originalité présentée par le caoutchouc étiré. — Par ce procédé nous avons étudié un mélange de type industriel constitué de caoutchouc naturel, de noir de carbone, d'oxyde de zinc, de soufre et d'un accélérateur de vulcanisation. Nous avons mesuré la conductivité thermique de ce mélange préalablement étiré, perpendiculairement, puis parallèlement à la direction de cet étirement.

Nous n'avons obtenu des résultats conformes à l'exposé ci-dessus qu'avec les échantillons des deux types suivants (§ *a*).

a. « *Protecteurs couchés* » *et* « *cylindres en spirale* ». — Les protecteurs couchés sont découpés dans des plaques étirées, le flux qui les traverse est perpendiculaire à la direction du tirage (direction préférentielle des chaînes moléculaires).

Les cylindres en spirale sont obtenus à partir d'une feuille étirée, puis enroulée sur elle-même dans le sens du tirage : les chaînes étirées forment une spirale dans un plan parallèle aux faces du disque et n'ont par suite plus d'axe d'orientation préférentielle.

La résistance r relative aux échantillons de ces deux types est une fonction linéaire de e. Il n'apparaît *jamais de changement* dans les valeurs

obtenues pour *r* après retournement de ces échantillons (*fig.* 2 *a*). Il en est également ainsi pour le caoutchouc ordinaire.

b. « *Protecteurs debout* » *et* « *cylindres debout* ». — Le flux qui traverse les protecteurs debout est parallèle à la direction du tirage. Il en est de même pour les cylindres debout, obtenus à partir d'une feuille étirée, puis enroulée sur elle-même perpendiculairement au sens du tirage.

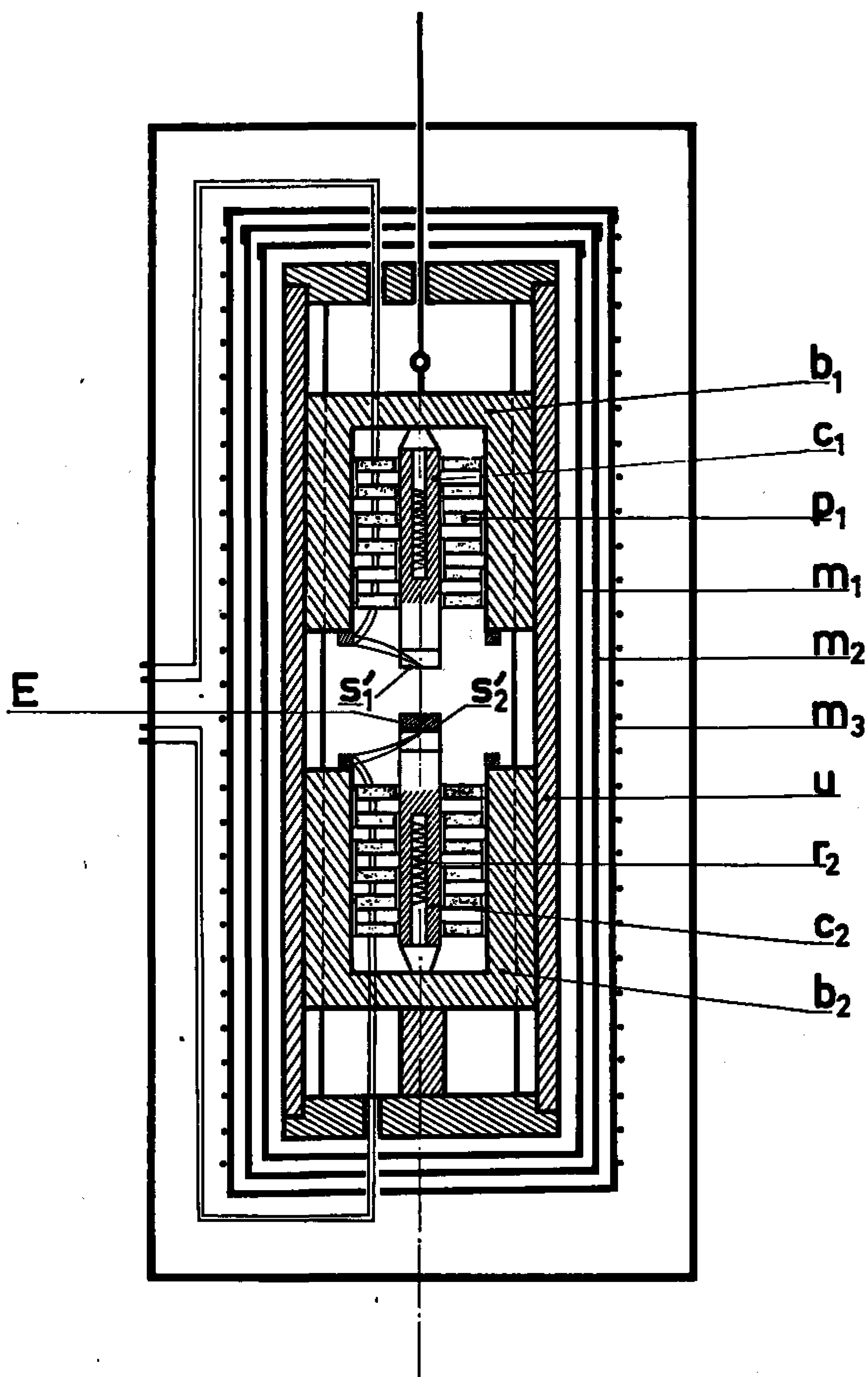


Fig. 1 (0049). — Schéma de l'appareil.

Pour chacune de ces catégories nous avons déterminé la résistance *r* relative à des échantillons d'épaisseur différente et nous avons essayé de tracer la droite $r(e)$: les points obtenus n'étaient pas alignés. Nous avons alors retourné plusieurs fois chacun de ces échantillons et nous avons constaté que *le flux diminuait* et *la différence de température augmentait*, ou *vice versa* (*fig.* 2 *b*); *r* varie donc avec *le sens du flux*; cette variation, due au retournement (environ 3 %), est supérieure aux erreurs expéri-

mentales (inférieures à 1 %). Les deux séries de valeurs de r donnent *deux droites* $r(e)$ se coupant en r_c pour $e = 0$. Il ne s'agit pas d'une variance due à r_c puisque ces deux droites ont même ordonnée à l'origine. Il doit s'agir d'une variance au sein de la masse *selon le sens du flux* à travers les chaînes étirées, car :

— pour un même sens les résultats sont reproductibles;

— cette variance est au moins grossièrement proportionnelle à l'épaisseur;

— elle n'apparaît jamais pour les autres échantillons.

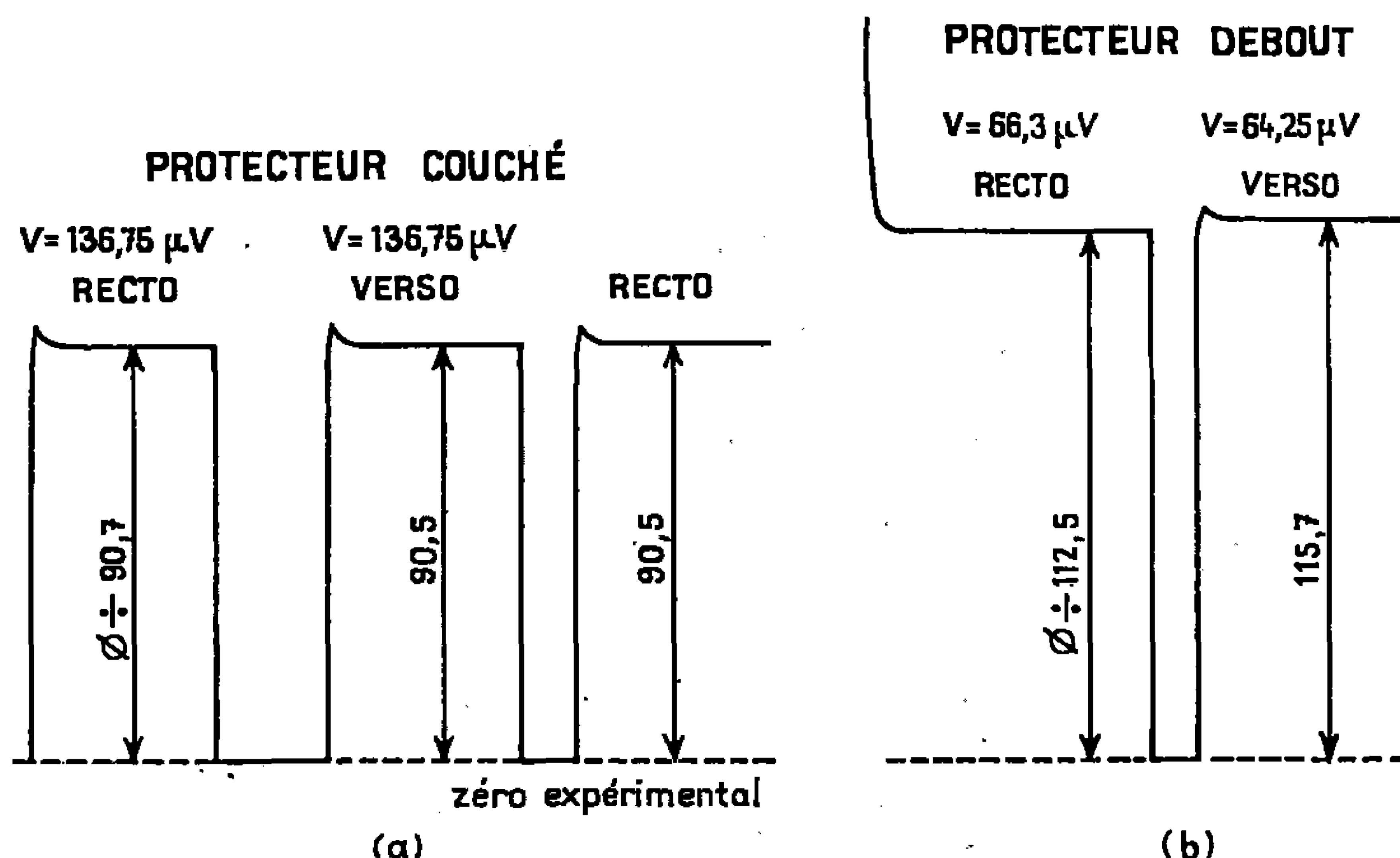


Fig. 2 (0050). — Allure des thermogrammes pour les protecteurs couchés (*a*) et les protecteurs debout (*b*).

3. Conclusion. — Il nous semble prouvé qu'après un étirement suffisant certains mélanges de caoutchouc sont non seulement anisotropes thermiquement, mais que, de plus, dans la direction du tirage *leur conductivité varie avec le sens du flux*. Cette propriété, probablement liée à la dissymétrie de constitution physique, nous paraît susceptible de donner des indications sur la façon dont la chaleur diffuse à travers les substances chargées à structure directionnelle.

M. J. Hanus, de la Société Dunlop France, nous a procuré les divers échantillons.

(*) Séance du 20 février 1967.

(1) E. Calvet, J.-P. Bros et H. Pinelli-Bros, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1164.

(2) E. Calvet et H. Prat, *Microcalorimétrie, applications physicochimiques et biologiques*, Masson et Cie, Paris, 1956, p. 140-143.

(3) C. Bory et H. Cordier, *Résistances thermiques de contact* (*Journées internationales de la Transmission de la chaleur*, Paris, 1961, Institut Français des Combustibles et de l'Énergie).

(4) H. Pinelli-Bros, *Mise au point d'un appareil de mesure des conductivités thermiques des solides en régime permanent* (*Thèse de 3e cycle*, Marseille, 1965).

(*Centre de Recherches de Microcalorimétrie et Thermochimie,*
26, *rue du* 141e *R. I. A.*,
Marseille, 3e, *Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Les complexes moléculaires du chloranil avec certains composés aromatiques en solution dans le chloroforme.* Note (*) de Mlle DANIÈLE NESPOULOUS, MM. JEAN SALVINIEN et PIERRE VIALLET, présentée par M. Georges Champetier.

Les constantes de formation des complexes de transfert de charge du chloranil avec le naphtalène, le phénanthrène, le pyrène, l'α- et β-naphtol et l'α- et β-naphtylamine, ont été déterminées spectrophotométriquement. Les difficultés sont précisément dues au fait que les constantes de formation sont trop faibles pour légitimer les approximations faites habituellement dans ce genre de calculs.

Le chloranil, accepteur d'électrons très énergique, donne des complexes de transfert de charge avec un grand nombre de composés aromatiques. Les auteurs précisent généralement la position de la bande [(1) à (5)], ou des bandes de transfert de charge [(6), (7)] et l'intensité du coefficient d'extinction moléculaire des complexes formés. On trouve plus rarement [(6), (8)] un calcul des constantes de formation, et surtout des résultats cohérents d'un auteur à l'autre.

Les difficultés qu'on rencontre dans la détermination de ces constantes de formation semblent provenir de ce que ces complexes sont, en fait, très dissociés et possèdent un coefficient d'extinction moléculaire assez faible, ce qui entraîne une certaine imprécision sur les résultats.

Pour remédier en partie à ces inconvénients, nous avons utilisé des cuves de 4 cm de chemin optique, ce qui accroît la sensibilité de la détermination de la concentration en complexe absorbant.

Par ailleurs, les écarts considérables entre les constantes de formation d'un même complexe obtenues par des auteurs différents peuvent s'expliquer par une seconde cause d'erreurs. L'examen des théories proposées par Benesi-Hildebrand (9) ou Rose et Drago (10) montre que, pour arriver à une relation linéaire permettant d'obtenir $1/K$ ($K =$ constante de formation), ces auteurs ont dû faire quelques hypothèses simplificatrices qui ne sont pas toujours systématiquement vérifiées. Il n'est pas toujours réalisable, ou souhaitable, que la concentration en donneur d'électrons soit très supérieure à la concentration en accepteur d'électrons. Dans le cas où il n'en est pas ainsi et où la constante de formation est faible, la relation donnant $1/K$ n'est plus linéaire et les points expérimentaux se placent sur une courbe plus complexe. Comme la plupart des auteurs utilisent une méthode d'extrapolation en supposant que la relation linéaire est valable, il y a là une cause d'erreur importante car la courbure de la courbe réelle dépend du domaine de concentration utilisée.

Pour s'affranchir de ces difficultés, on peut établir à partir de la loi de dissociation, une équation générale du second degré qui relie K^{-1} et ε, aux concentrations en donneur et en accepteur.

$$K^{-1} = \frac{(C_{A1})(C_{D1})\varepsilon}{A} + \frac{A}{\varepsilon} - [(C_{A1}) + (C_{D1})].$$

Dans cette équation :

K est la constante de formation du complexe;
A est l'absorption lumineuse mesurée;
ε est le coefficient d'extinction moléculaire du complexe;
C_{A1} et C_{D1} sont les concentrations réellement introduites en accepteur et en donneur respectivement.

L'équation ci-dessus n'est valable que dans le cas où, à la longueur d'onde considérée, le complexe est le seul composé qui absorbe; elle est immédiatement généralisable au cas où l'accepteur ou le donneur d'électrons absorbe lui-même la radiation électromagnétique et ce n'est que par souci de clarté que nous n'avons pas donné l'équation complète.

L'utilisation graphique de cette équation peut être faite de la façon suivante. Pour chaque point expérimental (c'est-à-dire pour C_{A1}, C_{D1}, A fixes) K^{-1} se présente comme une fonction du second degré de ε, représentable par une conique dans un système de coordonnées K^{-1}, ε. Lorsqu'on fait varier C_{A1} pour une longueur d'onde fixe, on obtient donc un faisceau de coniques (une conique pour chaque valeur du couple C_{D1}, A), faisceau de coniques présentant deux points communs dont l'un fournit des valeurs de K^{-1} et de ε physiquement acceptables. Un calcul analogue peut évidemment être fait pour diverses valeurs de λ.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau ci-dessous :

	λ_{max}.	ε_{max}.	K_{moy}.
Pyrène	6 100	400	1,86
Phénanthrène	4 800	1040	2,15
Naphtalène	4 800	600	0,93
α-naphtol	5 200	240	8,5
β-naphtol	4 300	820	1,65
α-naphtylamine	6 350	1435	2,62
β-naphtylamine	6 200	980	4,76

Nous envisageons pour la suite de notre travail l'étude des constantes de formation des complexes moléculaires de mêmes donneurs avec diverses quinones dont la parabenzoquinone, la paranaphtoquinone et la menanione.

(*) Séance du 6 mars 1967.

(1) L. Warner et Peticolas, *J. Chem. Phys.*, 26, 1957, p. 429.
(2) G. Briegler et J. Czekalla, *Z. Physik. Chem. Neue Folge*, 58, 1954, p. 249.

(3) J. Czekalla, G. Briegleb et W. Herre, *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges Physik. Chem.*, 63, 1959, p. 712.
(4) G. Briegleb et J. Czekalla, *Z. Physik. Chem. Neue Folge*, 24, 1960, p. 37.
(5) B. Chakrabarti et S. Basu, *J. Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 1044.
(6) G. Briegleb, J. Czekalla et G. Reuss, *Z. Physik. Chem. Neue Folge*, 30, 1961, p. 5316.
(7) A. Kuboyama, *Nippon Kagaku Zasshi*, 81, 1960, p. 558.
(8) J. Czekalla, G. Briegler, W. Herre et R. Glier, *Z. Elektrocyem. Ber. Bunsenges Physik. Chem.*, 61, 1957, p. 537.
(9) H. A. Benesi et J. H. Hildebrand, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 2703.
(10) N. J. Rose et R. S. Drago, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 6138.

(Laboratoires de Chimie physique de la Faculté des Sciences de Montpellier, Hérault et du Collège Scientifique Universitaire de Perpignan, Pyrénées-Orientales.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le rayonnement γ de l'iode* 131. Note (*) de
MM. **Christian Ythier** et **Gérard Ardisson**, présentée par M. Georges Champetier.

Le rayonnement γ de l'iode 131 a été étudié, après séparation chimique, à l'aide d'un spectromètre utilisant comme détecteur une diode *n-i-p* au germanium. Le schéma de désintégration doit être modifié pour tenir compte du résultat de mesures de coïncidences et de l'observation de plusieurs nouveaux gammas, notamment à 272,2, 317,8 et 405,7 keV.

Introduction. — Il a été proposé ces dernières années pour l'iode 131 [$T_{1/2}$ = 8,06 j (1)] plusieurs schémas de désintégration. Si l'existence de niveaux aux énergies de 80,16, 163,9, 364,46, ∼638,0 et ∼723,9 keV dans ^{131}Xe paraît bien établie (1), un doute subsiste quant à la position d'un gamma de 177 keV. Selon Bérényi et coll. (2), il existerait un γ de 503 keV et une cascade 326 + 177 keV désexcitant un niveau de 503 keV dans ^{131}Xe. Selon Hargrove et coll. (3), ce γ de 503 keV et la cascade 326 + 177 alimenteraient le niveau isomérique de 163,9 keV [$T_{1/2}$ = 12 j (1)]. Selon Wolfson et coll. (4), le γ de (502,99 ± 0,08) keV serait bien le cross-over de la cascade (325,78 ± 0,05) + (177,23 ± 0,03) keV. Il nous a paru utile d'étudier par coïncidences γ — γ la désintégration de ^{131}I en mettant à profit la bonne résolution des diodes *n-i-p* au germanium.

Préparations des sources et mesures. — L'iode 131 a été purifié par extraction selon un procédé décrit ailleurs (5). Le spectromètre γ, équipé d'une diode « R. C. A. SJGG 1 » au Ge (Li), était composé d'un préamplificateur à transistors à effet de champ et d'un amplificateur « Ortec » associé à un sélecteur « Intertechnique » à 400 canaux. Pour l'étude des coïncidences on a utilisé un scintillateur « Quartz et Silice » ayant une résolution de 7,2 % pour la raie de 661 keV de ^{137}Cs et un dispositif de coïncidences rapides dont le temps de résolution était de 80 ns. Pour l'étalonnage en énergie on a utilisé les raies de l'iode dont l'énergie a été mesurée à l'aide d'un cristal courbé (6), ainsi que les émetteurs suivants : ^{182}Ta (7) et ^{137}Cs. Il a été tenu compte de la non-linéarité du spectromètre.

Résultats. — La figure 1 (courbe A) montre le spectre γ de l'iode 131 dans la région de 50 à 450 keV; on discerne des pics peu intenses à 272, 317, 325 et 405 keV. Dans des mesures faites avec une précision améliorée, et en l'absence de diaphragme de plomb, on a observé également un pic de 86 keV. Les courbes B, C et D de la figure 1 montrent, dans le même domaine d'énergie, les spectres en coïncidence avec les gammas de la région de 325 keV (flanc droit du pic de scintillation), 364 keV (sommet et flanc droit) et 80 keV respectivement; on observe de nouveaux gammas à 272,2, 317,8 et 405,7 keV; en outre, il y a une indication d'un pic

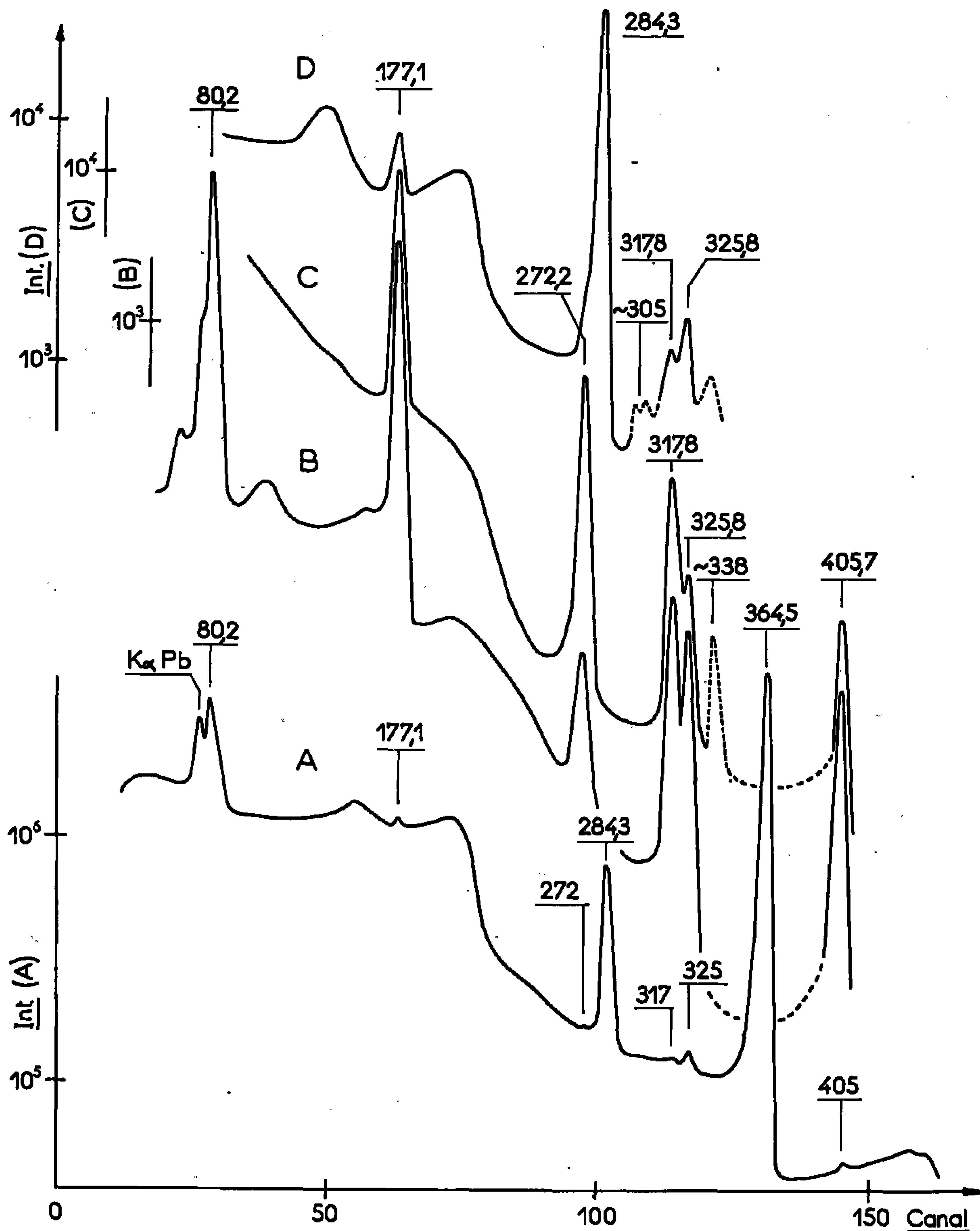


Fig. 1. — Spectre γ de ^{131}I dans la région de 50 à 450 keV.
A, Spectre direct; B, C, D, Spectres en coïncidence avec les gammas de 325 (flanc droit du pic), 364 (sommet et flanc droit, mesure de longue durée) et 80 keV, après soustraction des coïncidences fortuites.

à $\sim$305 et $\sim$338 keV. La présence d'un pic de 272 keV dans la courbe B s'explique par la contribution du 364 keV dans la fenêtre du scintillateur; la présence des pics de 177 et 317 keV, dans la courbe C, s'explique par la contribution du γ de 405 keV, qui a été trouvé en coïncidence avec ces deux gammas. La présence dans la courbe C du γ de 325 keV s'explique par la contribution du γ de 317 keV dans la fenêtre utilisée. Un intense rayonnement de freinage est en coïncidence avec le γ de 364 keV (courbe C, basse énergie).

Discussion. — Le γ de 80 keV est trouvé en coïncidence avec les gammas de 177 et 326 keV, mais non avec le γ de 503 keV. Si ce dernier alimente le niveau de 163,9 keV comme il a été suggéré par Hargrove et coll. (3), la cascade 177 + 326 alimente, elle, le niveau de 80 keV. Un niveau de 405,9 keV se désexcite par un γ de cette énergie et par la cascade 326 + 80 keV; ce niveau est alimenté par les gammas de 177 et 317 keV. Le niveau de 364 keV est surtout alimenté par bêtas comme l'indique le bremsstrahlung, mais aussi, pour une faible part, par le γ de 272 keV. Le γ de 85,9 keV (8) observé ici pourrait correspondre à la transition 722 → 636 keV.

Tableau I.

Énergie et intensité relative des gammas de ^{131}I.

Wolfson (4) et coll.	Moss et coll. (9).		Présent travail.	
E(keV).	E(kev).	Int. rel.	E(keV).	Int. rel.
80,165 ± 0,014	80,166 (**)	3,09	80,164 (*) ± 0,009	3,4 ± 0,4
–	–	–	85,6 ± 1,0	~ 0,1
163,98 ± 0,02	–	–	–	–
177,23 ± 0,03	177,02 ± 0,17	0,31	$177,1_0$ ± 0,3	0,38 ± 0,08
–	–	–	272,2 ± 1,0	~ 0,07
284,32 ± 0,04	284,31 (**)	7,42	284,307 (*) ± 0,049	8,2 ± 0,8
–	–	–	$317,8_6$ ± 1,0	~ 0,05
325,78 ± 0,05	325,68 ± 0,10	0,28	$325,8_1$ ± 0,5	0,37 ± 0,05
364,467 ± 0,050 (*)	364,47 (**)	100	364,467 (*) ± 0,050	100
–	–	–	405,7 ± 1,0	~ 0,06
502,99 ± 0,08	502,74 ± 0,17	0,45	$502,7_2$ ± 0,5	0,37 ± 0,08
636,99 ± 0,09	636,30 ± 0,24	9,08	$636,3_1$ ± 0,5	8,2 ± 0,8
722,89 ± 0,10	722,92 ± 0,06	2,05	$722,8_0$ ± 0,5	1,8 ± 0,2

(*) Énergie d'après (6); raie utilisée comme étalon interne.
(**) Énergie d'après (10); raie utilisée comme étalon interne.

(*) Séance du 6 mars 1967.

(1) *Nuclear Data Sheets*, National Academy of Sciences, National Research Council, Washington, 1961; fiches N. R. C. 61-2-56 et suiv.
(2) D. Bérényi, Gy. Máthé et T. Scharbert, *Nucl. Phys.*, 31, 1962, p. 456.
(3) C. K. Hargrove, K. W. Geiger et A. Chatterjee, *Nucl. Phys.*, 40, 1963, p. 566.
(4) J. L. Wolfson, J. J. H. Park et L. Yaffe, *Nucl. Phys.*, 39, 1962, p. 613.
(5) G. Ardisson et F. X. Petit, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 408.
(6) H. C. Hoyt et J. W. M. DuMond, *Phys. Rev.*, 91, 1953, p. 1027.
(7) J. J. Murray, F. Boehm, P. Marmier et J. W. M. DuMond, *Phys. Rev.*, 97, 1955, p. 1007.
(8) P. E. Cavanagh, *Phil. Mag.*, 43, 1952, p. 648.
(9) G. A. Moss, D. O. Wells et D. K. Mc Daniels, *Nucl. Phys.*, 82, 1966, p. 289.
(10) G. J. Nijgh, A. M. Wapstra et R. Van Lieshout, *Nuclear Spectroscopy Tables*, North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1959.

(Laboratoire de Chimie physique atomique et structurale, Faculté des Sciences, 28, avenue de Valrose, Nice, Alpes-Maritimes.)

CHIMIE DES HAUTES TEMPÉRATURES. — *Sur le caractère réfractaire des solutions solides cubiques formées par la zircone avec certains sesquioxydes de terres rares.* Note (*) de MM. **Marc Foëx** et **Alain Rouanet**, présentée par M. Georges Chaudron.

La zircone forme avec les sesquioxydes de terres rares du groupe yttrique des solutions solides cubiques présentant parfois une réfractairité supérieure à celle de l'oxyde de base. On étudie également l'influence de ces divers sesquioxydes sur la température de la transformation quadratique ⇌ cubique présentée par la zircone à haute température.

Les systèmes formés par la zircone avec les différents sesquioxydes de terres rares ont été étudiés par différents auteurs et, en particulier, par Collongues, Perez y Jorba et Lefèvre [(1), (2), (3)] qui ont examiné ces produits dans de larges domaines de température. Par ailleurs, des travaux

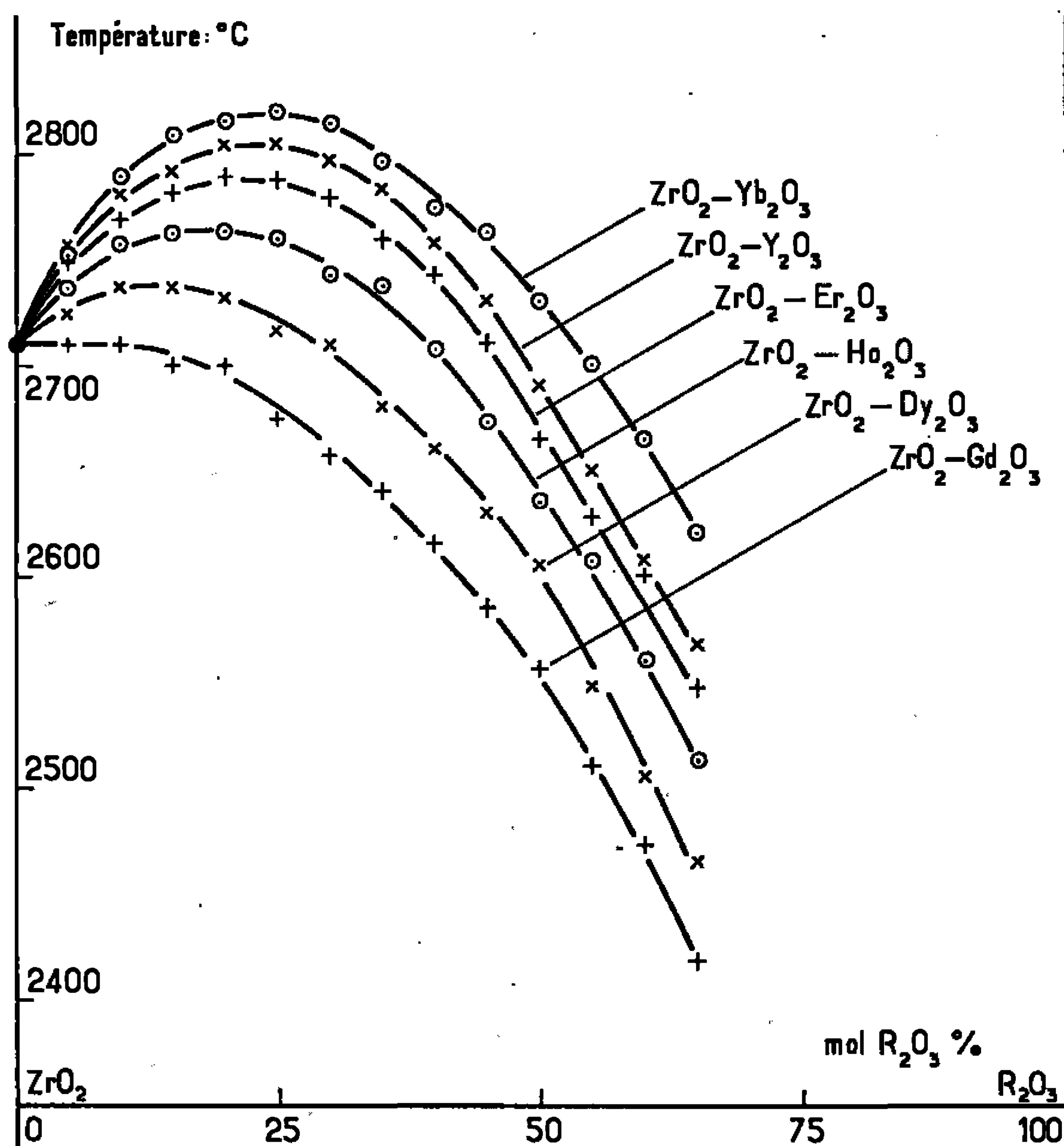


Fig. 1. — Courbes représentant les températures de début de solidification des solutions formées par la zircone avec certains sesquioxydes de terres rares en fonction de la composition.

relativement récents [(4), (5)] ont montré que la zircone présentait vers 2 300°C une transformation réversible quadratique ⇌ cubique, cette dernière forme étant stable jusqu'à la fusion.

L'examen à haute température, au moyen des rayons X, des systèmes formés par la zircone avec les sesquioxydes de terres yttriques permet de

mettre en évidence l'existence de larges domaines de solutions solides, cubique type fluorine, s'étendant depuis la zircone jusqu'à des produits présentant des teneurs élevées en oxyde de terres rares. Cette étude a plus spécialement pour objet de préciser les caractéristiques des diagrammes de solidification des systèmes précédents. On a utilisé pour cela une méthode d'analyse thermique déjà décrite ([6]), qui comporte l'emploi d'un four solaire et d'un pyromètre optique susceptible d'être relié à un enregistreur.

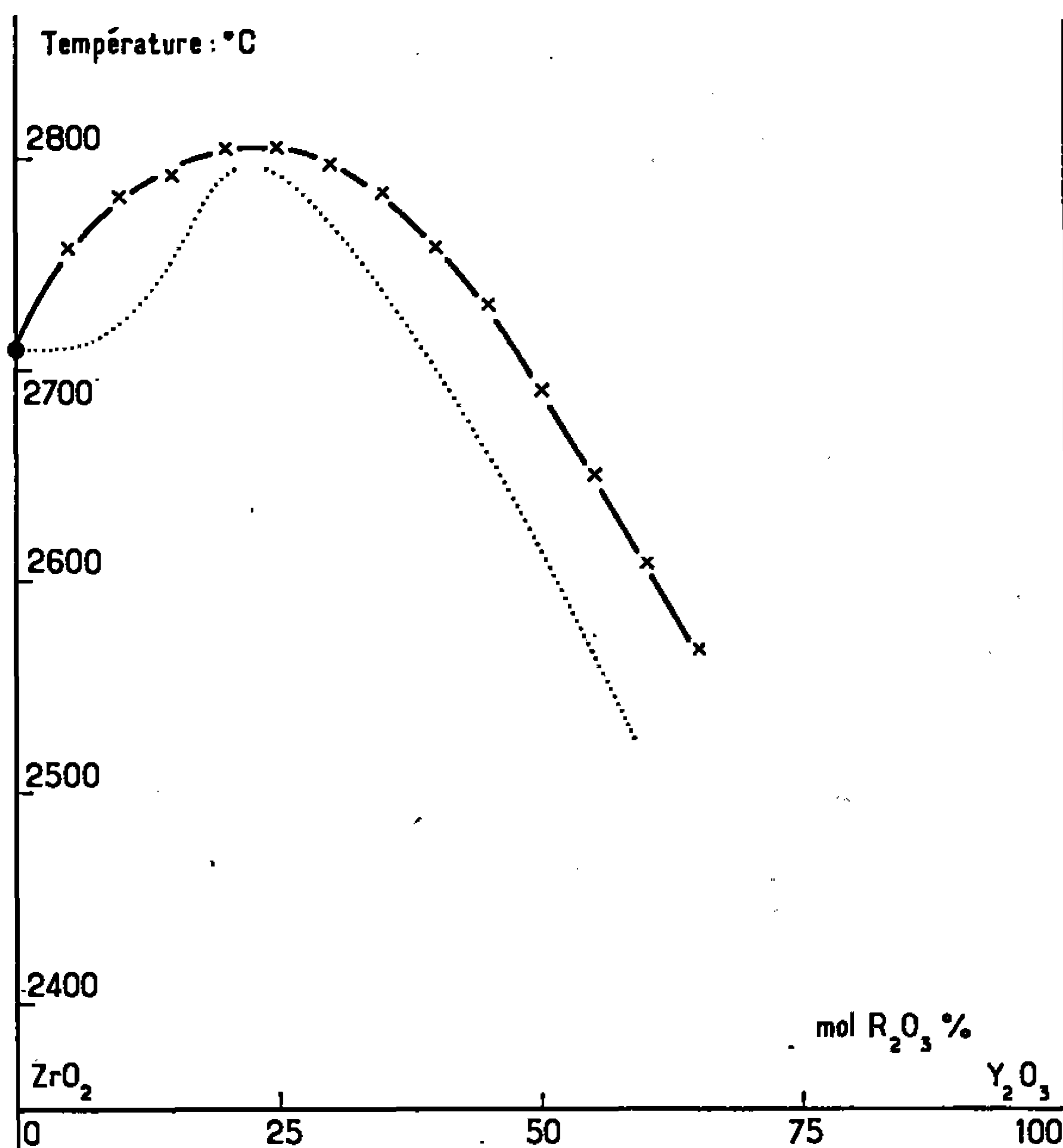


Fig. 2. — Courbe relative au système zircone-sesquioxyde d'yttrium montrant un maximum de réfractairité pour une certaine composition de la solution cubique formée à haute température.

On a examiné par la méthode précédente les systèmes formés par la zircone avec les sesquioxydes de gadolinium, de dysprosium, d'holmium, d'erbium et d'ytterbium, ainsi qu'avec le sesquioxyde d'yttrium.

De faibles quantités d'oxyde de gadolinium ont peu d'influence sur la réfractairité de la zircone (*fig.* 1), pour de plus fortes teneurs on note une baisse sensible des températures de solidification.

Les courbes de solidification correspondant aux systèmes formés par la zircone avec les différents autres sesquioxydes ci-dessus présentent toutes un maximum d'autant plus accusé qu'on est plus avancé dans la série des terres rares (*fig.* 1). La teneur en sesquioxyde des produits correspondant à ce maximum augmente de même avec le poids moléculaire

de l'oxyde considéré. C'est ainsi que le produit contenant 75 molécules de zircone pour 25 molécules de sesquioxydes d'ytterbium (7) se solidifie vers 2 820°C, c'est-à-dire à une température nettement supérieure à celle du point de fusion de la zircone (2 710°C).

Les produits formés par la zircone avec le sesquioxyde d'yttrium sont un peu moins réfractaires que ceux correspondant au sesquioxyde d'ytterbium, bien que le premier de ces sesquioxydes présente un point de fusion (2 440°C environ) un peu plus élevé que le second (2 420°C environ) (8).

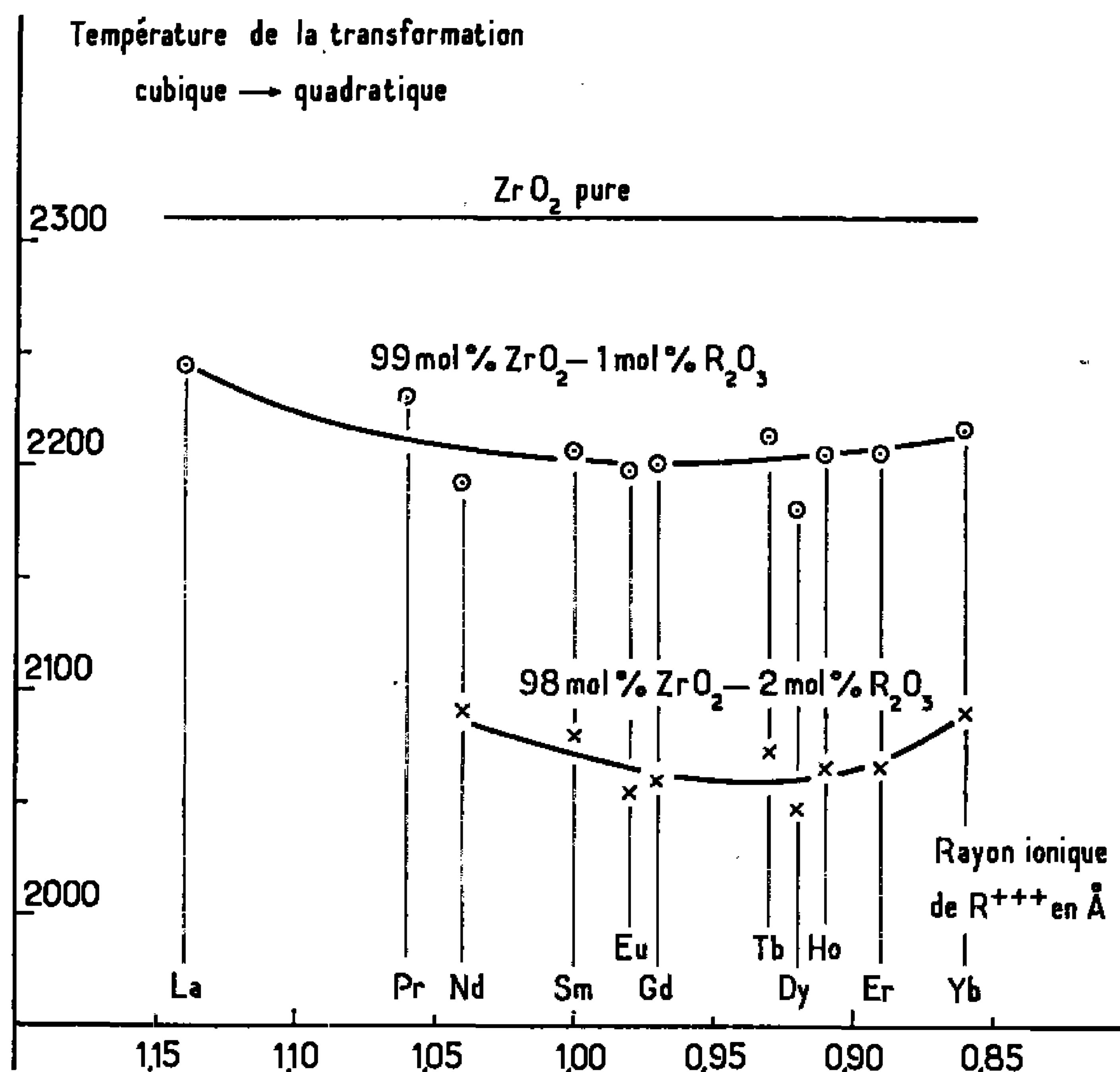


Fig. 3. — Température de la transformation cubique → quadratique décelée lors de l'analyse thermique de solutions solides formées à haute température par la zircone avec différents sesquioxydes de terres rares. Les oxydes précédents sont classés en fonction du rayon ionique de l'élément R^{+++} correspondant.

La figure 2 donne l'aspect du diagramme de solidification observé pour le système ZrO_2-Y_2O_3. A titre indicatif, on a noté en pointillés la courbe correspondant à la fin de la solidification.

La méthode d'analyse thermique utilisée pour déterminer les températures de solidification, permet de bien déceler le passage de la forme cubique de la zircone à la forme quadratique vers 2 310°C (8), ce que confirme, par ailleurs, l'étude aux rayons X.

L'addition à la zircone des différents sesquioxydes de terres rares a pour effet d'abaisser sensiblement cette température de transformation. Les résultats obtenus par analyse thermique avec des produits contenant 1 ou 2 mol % de ces oxydes, sont représentés sur la figure 3. On note que

le rôle des divers sesquioxydes de terres rares est à ce point de vue relativement voisin, leur action étant toutefois un peu plus marquée au milieu de la série. Au-delà d'une certaine teneur en oxyde de terres rares la transformation n'est plus décelable avec la méthode utilisée; il en est ainsi dès 2 mol % dans les cas de La_2O_3 et de Pr_2O_3.

La transformation quadratique ⇌ cubique de la zircone ou des solutions solides précédentes s'effectue sans retard ni phénomènes d'hystérésis importants. Elle diffère ainsi profondément de la transformation monoclinique ⇌ quadratique présentée par ces produits à plus basse température (1100°C environ pour ZrO_2 pur à température ascendante) et n'affecte pas autant que cette dernière la résistance aux chocs thermiques des céramiques.

(*) Séance du 6 mars 1967.

(1) R. Collongues, M. Perez y Jorba et J. Lefèvre, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 70.
(2) M. Perez y Jorba, *Ann. Chim.*, 7, 1962, p. 479.
(3) J. Lefèvre, *Ann. Chim.*, 8, 1963, p. 117.
(4) D. K. Smith et C. F. Cline, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 45, 1962, p. 249.
(5) A. G. Boganov, V. S. Rudenko et L. P. Makarov, *J. Doklady Akademii U. R. S. S.*, 160, 1965, p. 1065.
(6) M. Foëx, *Revue internationale des Hautes températures et des Réfractaires*, 3, 1966, p. 309.
(7) M. Foëx et A. Rouanet, Colloque organisé par la Solar Energy Society, Boston, mars 1966.
(8) M. Foëx, *International Symposium on High Temperature Technology*, Asilomar, septembre 1963, p. 520 (Butterworths, 1964).

(*Laboratoire des Ultra-Réfractaires
du Centre National de la Recherche Scientifique,
B. P. n° 13, Montlouis, Pyrénées-Orientales.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Détermination de la structure de la couche d'adsorption du soufre sur la face* (111) *du cuivre*. Note (*) de MM. **Jean-Louis Domange** et **Jacques Oudar**, présentée par M. Georges Chaudron.

La structure de la couche d'adsorption du soufre sur la face (111) du cuivre a été établie par la diffraction des électrons de faible énergie grâce à l'emploi de soufre marqué au soufre 35 pour la détermination du contenu de la maille élémentaire.

Nous avons décrit dans une Note précédente les expériences qui nous ont permis de déterminer la structure de la couche d'adsorption du soufre sur la face (100) du cuivre [1]. Une étude analogue a été entreprise sur la face (111) de ce même métal à l'aide des mêmes techniques : diffraction des électrons de faible énergie et emploi du soufre radioactif. Le cuivre utilisé était de pureté analogue (99,999 %) et sa surface préparée de façon identique, avant et après introduction dans l'enceinte ultravide du diffractographe. Rappelons qu'il est nécessaire de soumettre la surface à des traitements alternés de bombardement par des ions argon et de chauffage sous ultravide pour obtenir un état stationnaire du contraste du diagramme qui ne présente alors que les taches de diffraction caractéristiques de la structure superficielle de la face métallique étudiée (*pl.* I, *fig.* 1 et 2). Nous avons constaté que l'obtention d'un diagramme de contraste maximal était le meilleur critère de l'absence de contamination.

Sur une surface ainsi préparée nous avons fait réagir le sulfure d'hydrogène à la température ordinaire. Sous une pression de 5.10^{-8} torr, on observe tout d'abord après 30 s de réaction l'apparition de taches supplémentaires qui caractérisent un premier état d'adsorption. Celui-ci évolue lorsqu'on poursuit la réaction dans les même conditions et en 15 mn une nouvelle structure est obtenue correspondant au diagramme de la figure 3 (*pl.* I). Une augmentation de la pression jusqu'à 10^{-5} torr a pour effet d'améliorer le contraste de ce diagramme qui atteint une valeur maximale à l'issue d'une dizaine de minutes d'exposition (*pl.* I, *fig.* 4). On ne note plus ensuite aucune évolution, même lorsqu'on maintient dans l'enceinte expérimentale une pression aussi élevée que 10^{-1} torr.

Cet état final d'adsorption a été également réalisé par traitement thermique sous ultravide à 850°C d'un échantillon contenant 20.10^{-4} % (en poids) de soufre préalablement dissous.

Par utilisation de sulfure d'hydrogène marqué au soufre 35, nous avons déterminé le nombre d'atomes de soufre fixés par unité de surface dans

l'état final d'adsorption. Comme pour la face (100) nous avons retrouvé une valeur égale, dans la limite des erreurs expérimentales, à celle attribuée par l'un de nous à la monocouche de soufre adsorbé sur le cuivre ([2]). Rappelons que cette valeur qui correspond à un poids de soufre fixé par unité de surface de $39 \pm 4 . 10^{-6}$ mg/cm^2, est, dans la limite des écarts précisée ici, identique pour toutes les orientations du métal.

En tenant compte de cette donnée et du diagramme de diffraction, la structure représentée sur les figures 1 et 2 de la planche II, a été déterminée; elle correspond à la valeur théorique de $40{,}4 . 10^{-6}$ mg de soufre fixé par centimètre carré de surface. Lorsque la surface est très proche du plan (111), deux orientations coexistent en accord avec la symétrie du cristal (*pl.* I, *fig.* 3 et 4). Un faible écart de l'ordre de 2 à 3° par rapport à ce plan a pour effet de favoriser la formation préférentielle de l'une ou l'autre de ces deux orientations.

Comme dans le cas de la face (100), nous avons admis que la couche d'adsorption était mixte et pouvait être ainsi considérée comme un véritable sulfure de cuivre bidimensionnel. Nous avons également supposé pour les atomes de cuivre engagés dans la monocouche un arrangement identique à celui des atomes de soufre. Dans l'épitaxie observée — vecteur 11 du composé de surface parallèle au vecteur 21 du métal — deux atomes de soufre sur trois peuvent être considérés comme situés sur un site ternaire.

La maille du composé bidimensionnel de surface étant différente de celle du métal sous-jacent, le diagramme de diffraction est le résultat d'un effet de moiré entre la couche d'adsorption et les premières couches du métal (*pl.* II, *fig.* 3 et 4).

Il y a lieu de remarquer que dans cette structure, l'arrangement des atomes de soufre est le même que dans le plan (111) du sulfure cuivreux cubique, avec cependant une distance entre les atomes de soufre très légèrement inférieure (3,90 Å au lieu de 3,94 Å). C'est là un argument qui nous paraît très solide en faveur du caractère mixte que nous avons admis pour la monocouche d'adsorption.

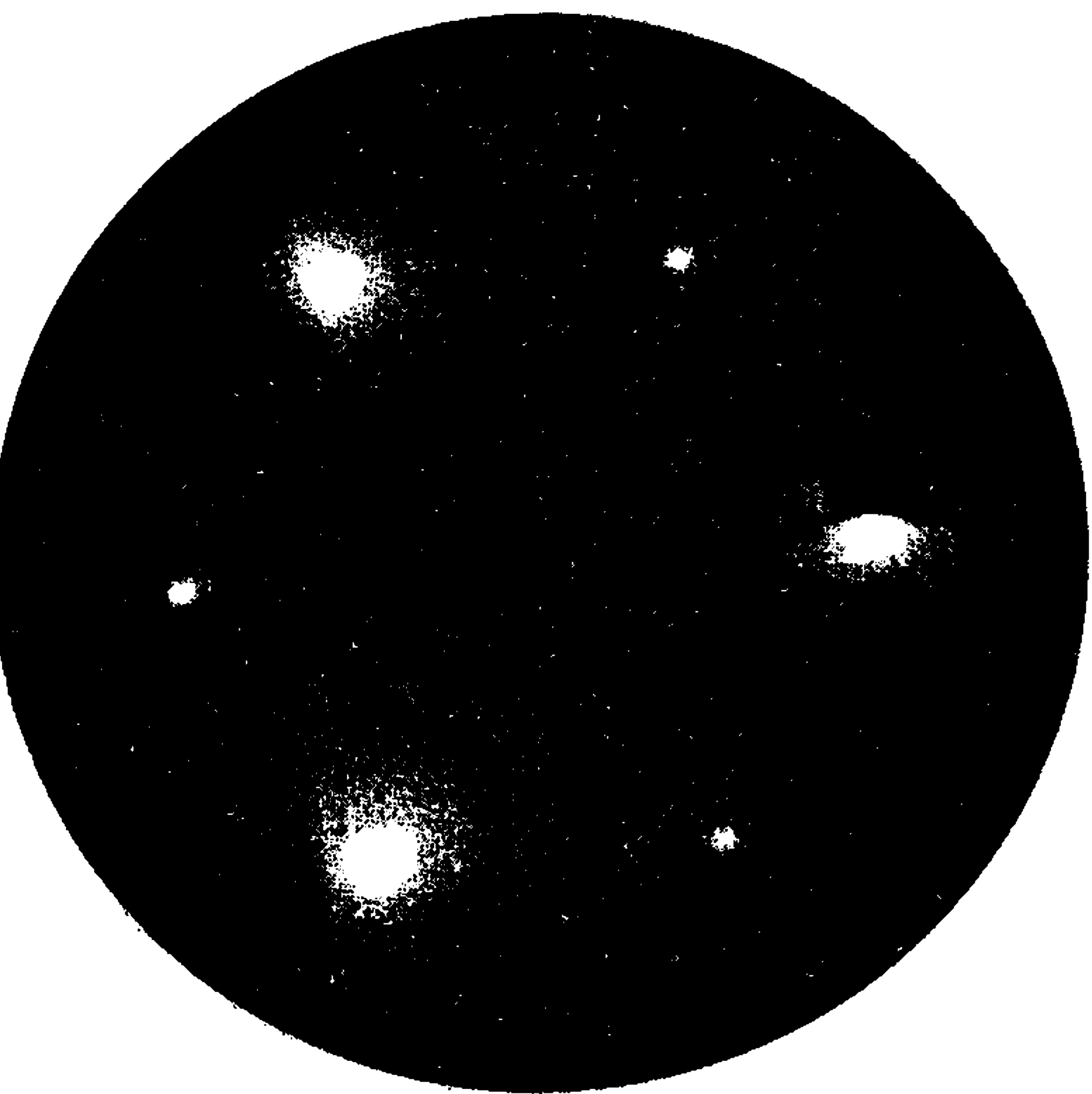
La stabilité thermique de ce composé est très grande : un chauffage à 850°C pendant 5 mn sous ultravide laisse après refroidissement un diagramme aux caractéristiques inchangées, et ce composé peut être

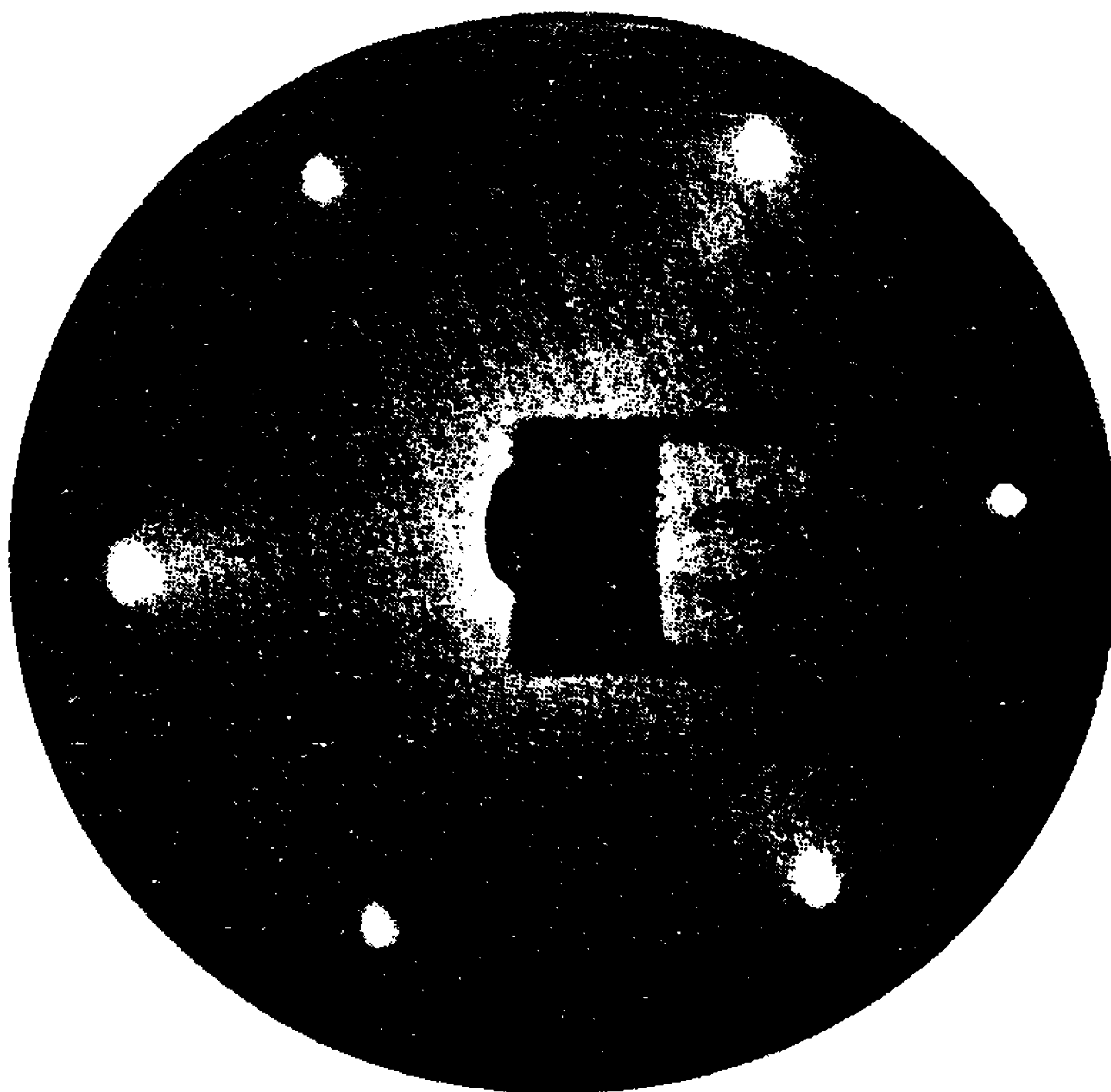
EXPLICATION DES PLANCHES.

Planche I.

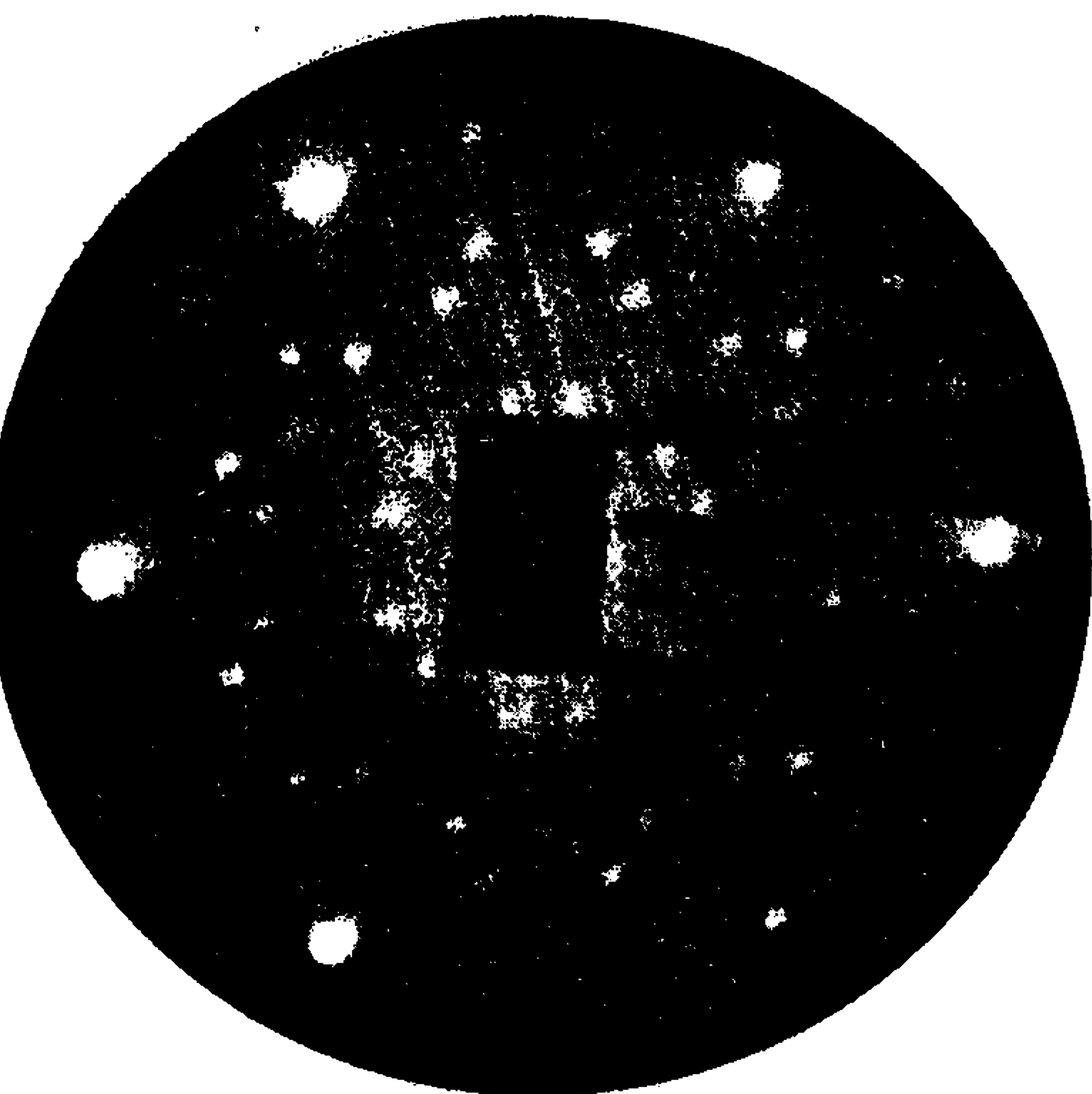
Fig. 1 et 2. — Diagrammes de la surface de cuivre, 169 et 110 V.

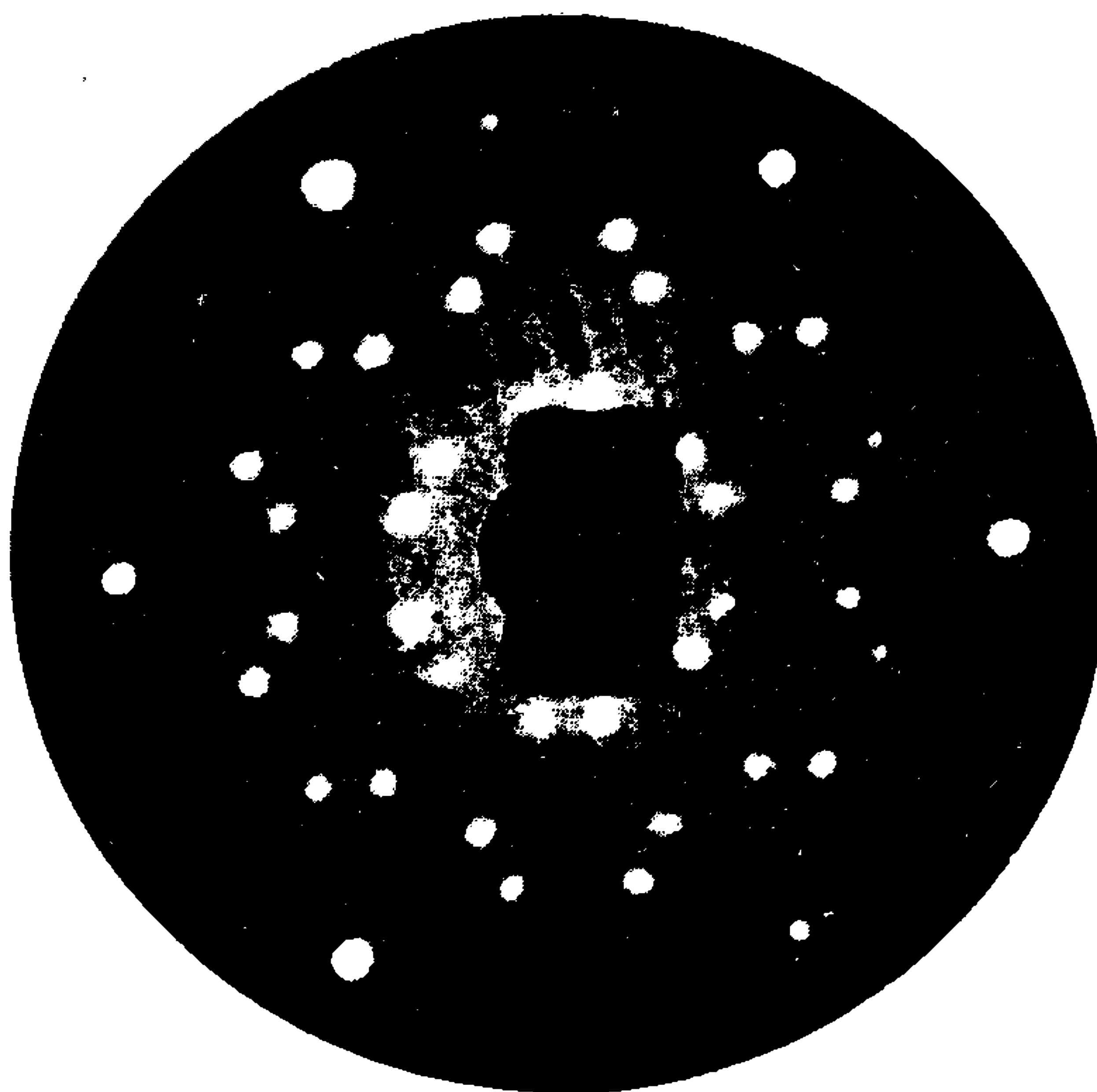
Fig. 3 et 4. — Diagramme du sulfure bidimensionnel, 110 V. Répartition équiprobable des deux orientations.





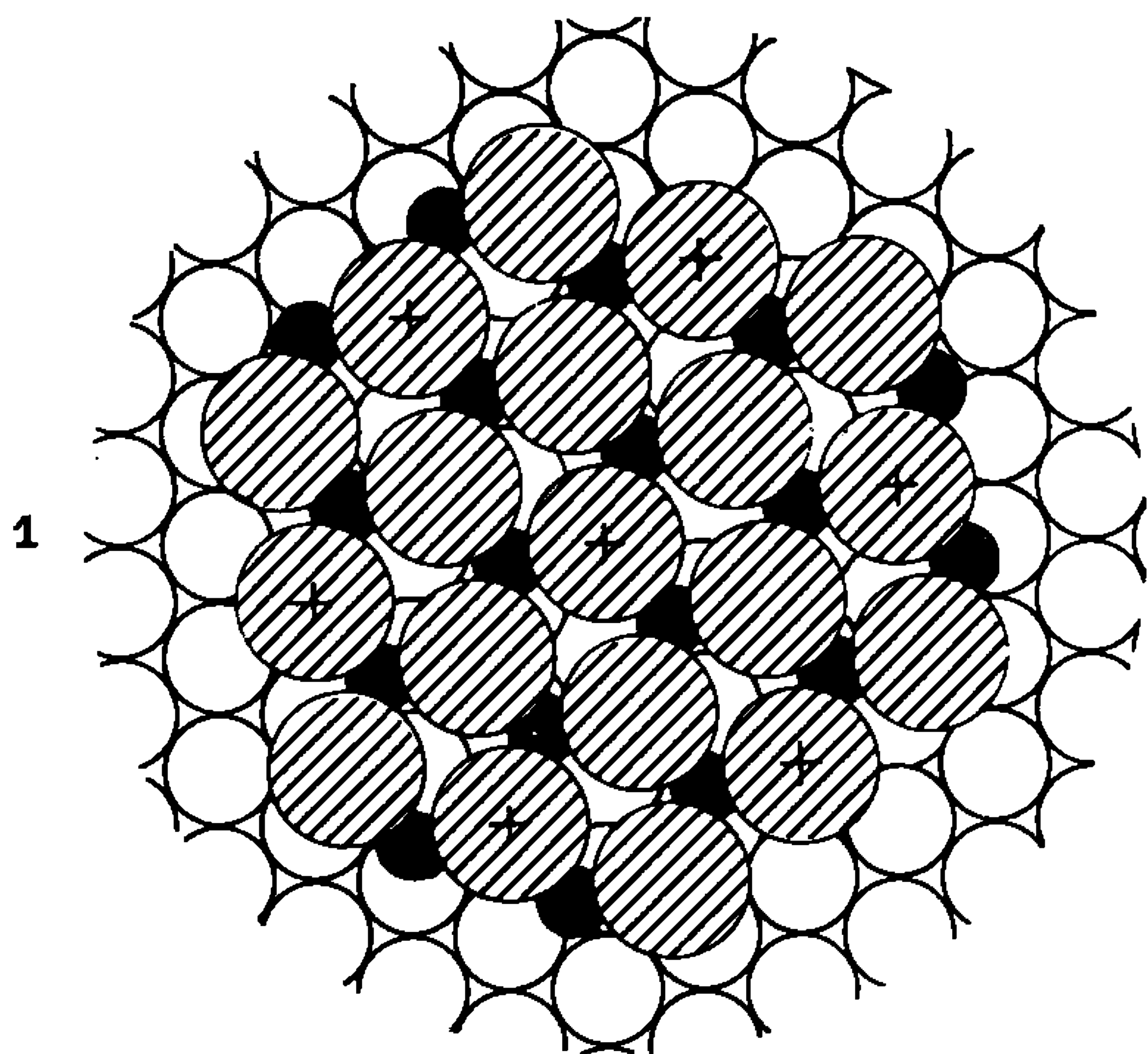
2



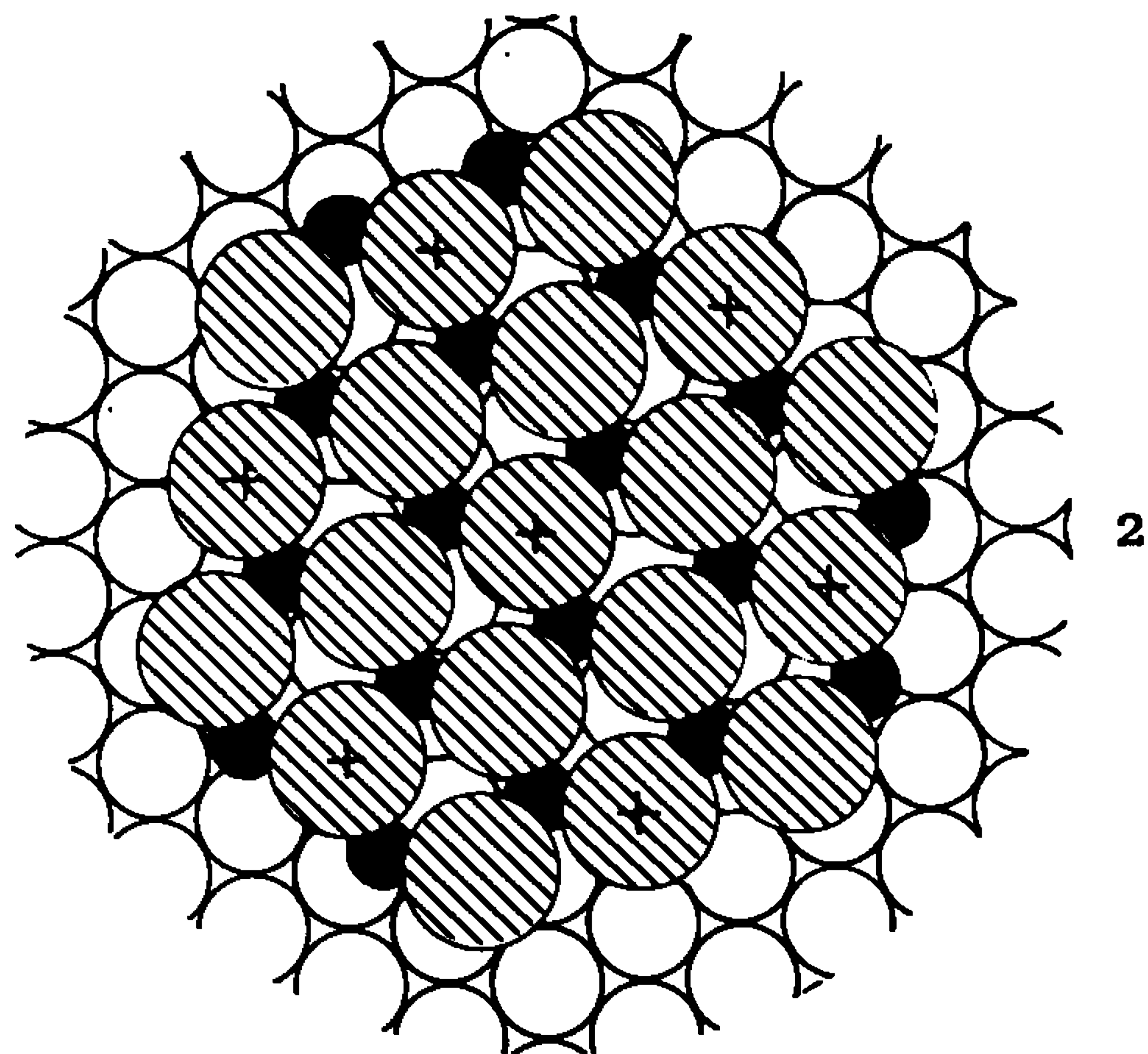


4

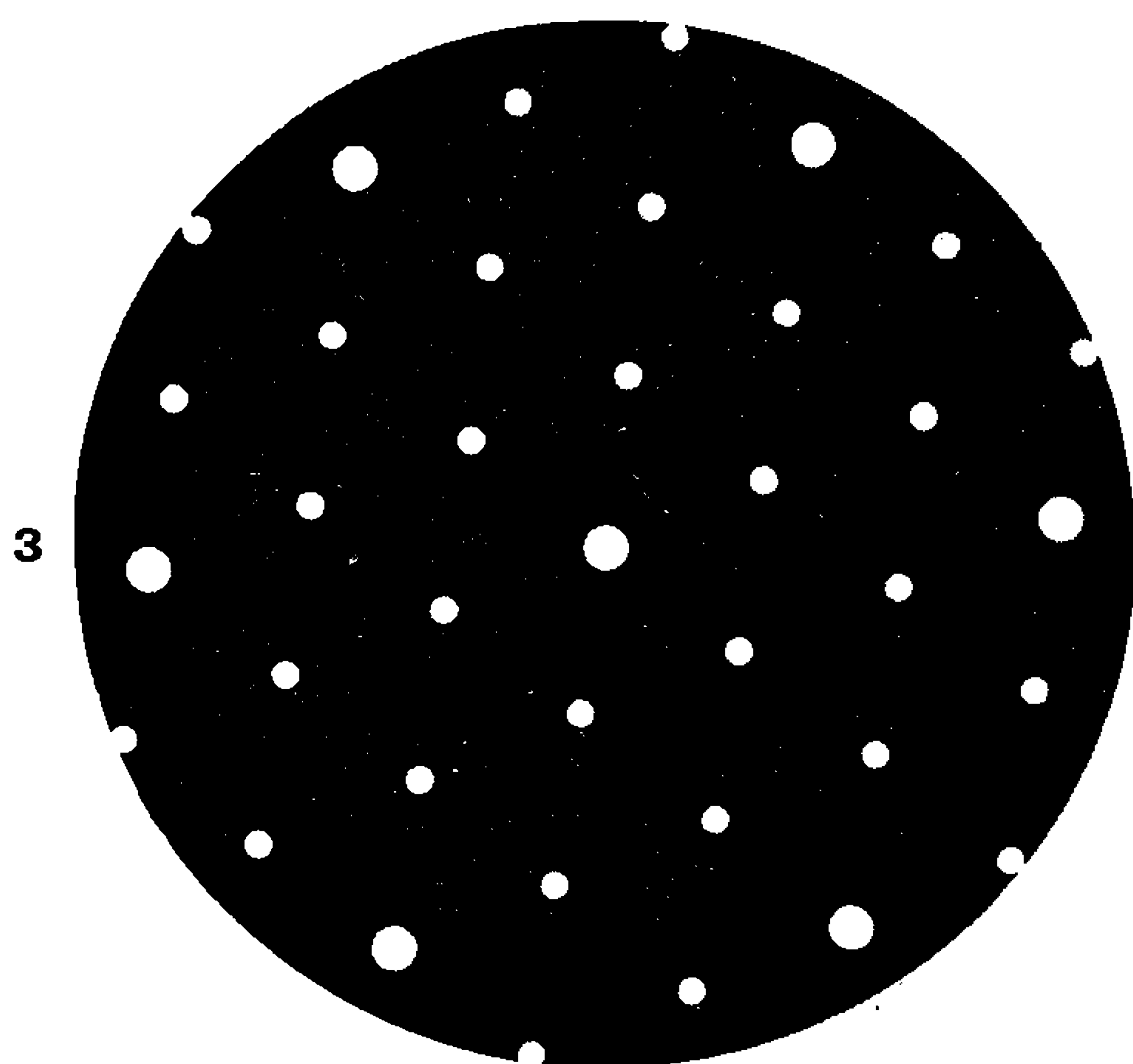
1



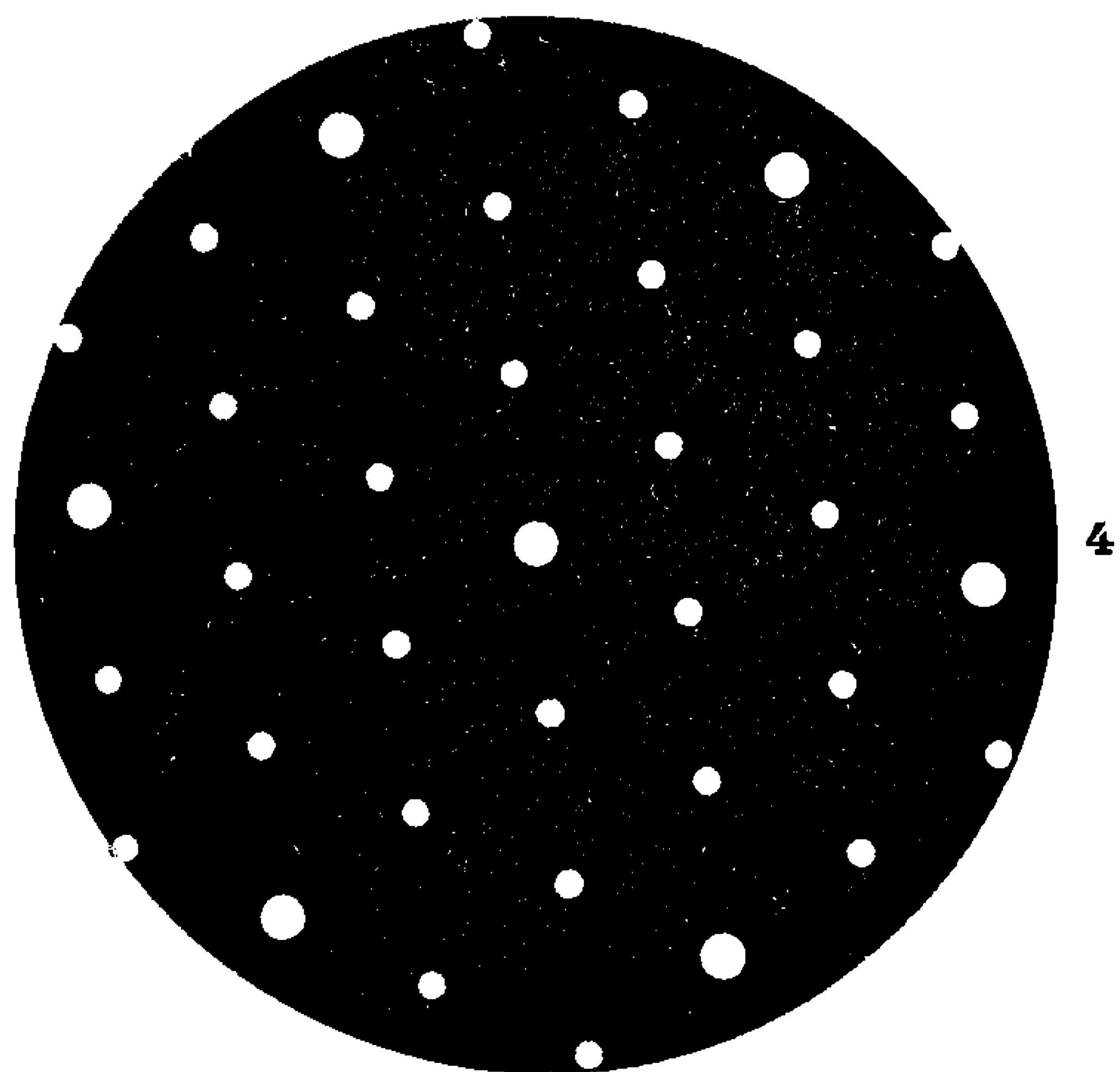
2



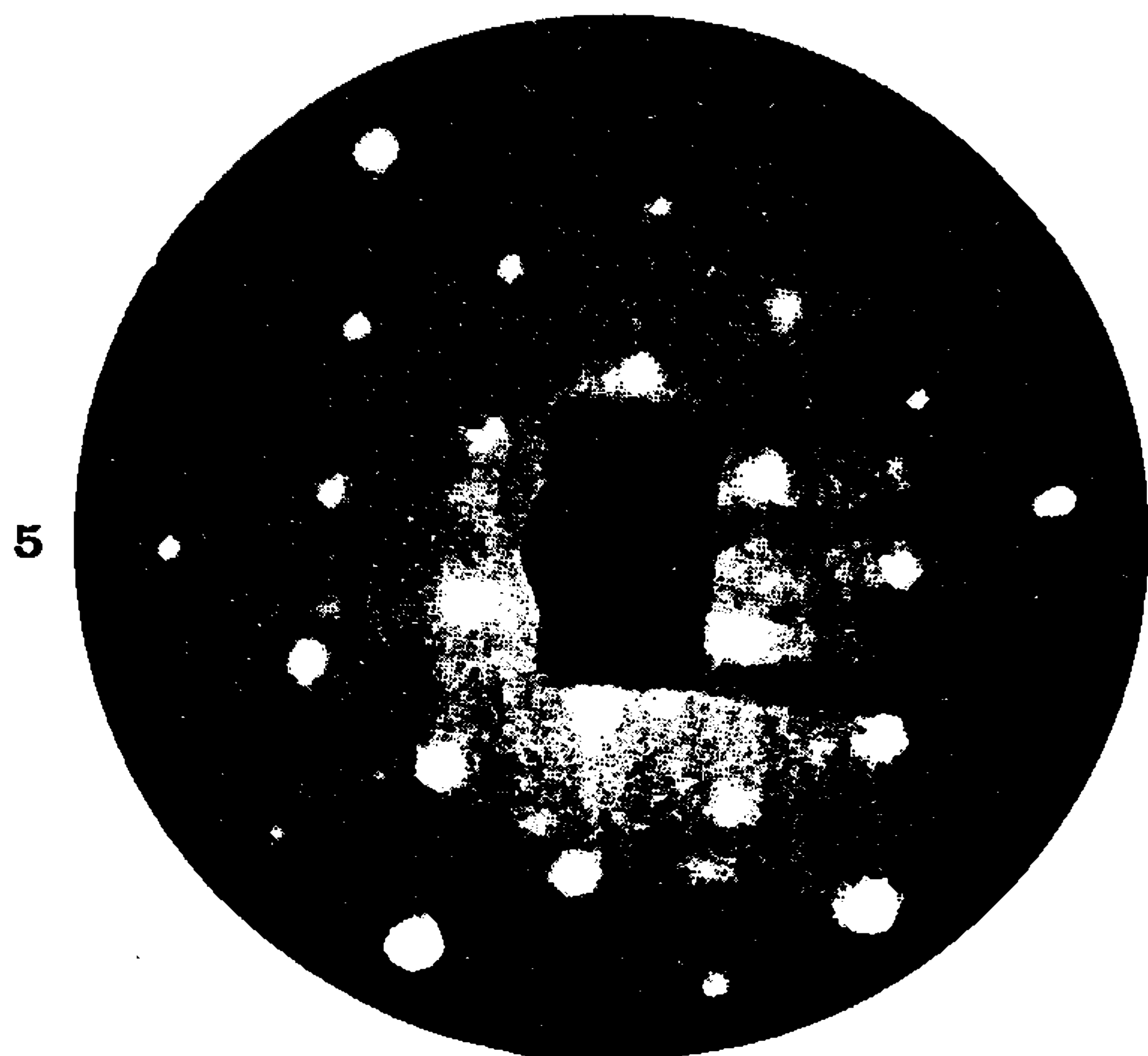
3



4



5



6

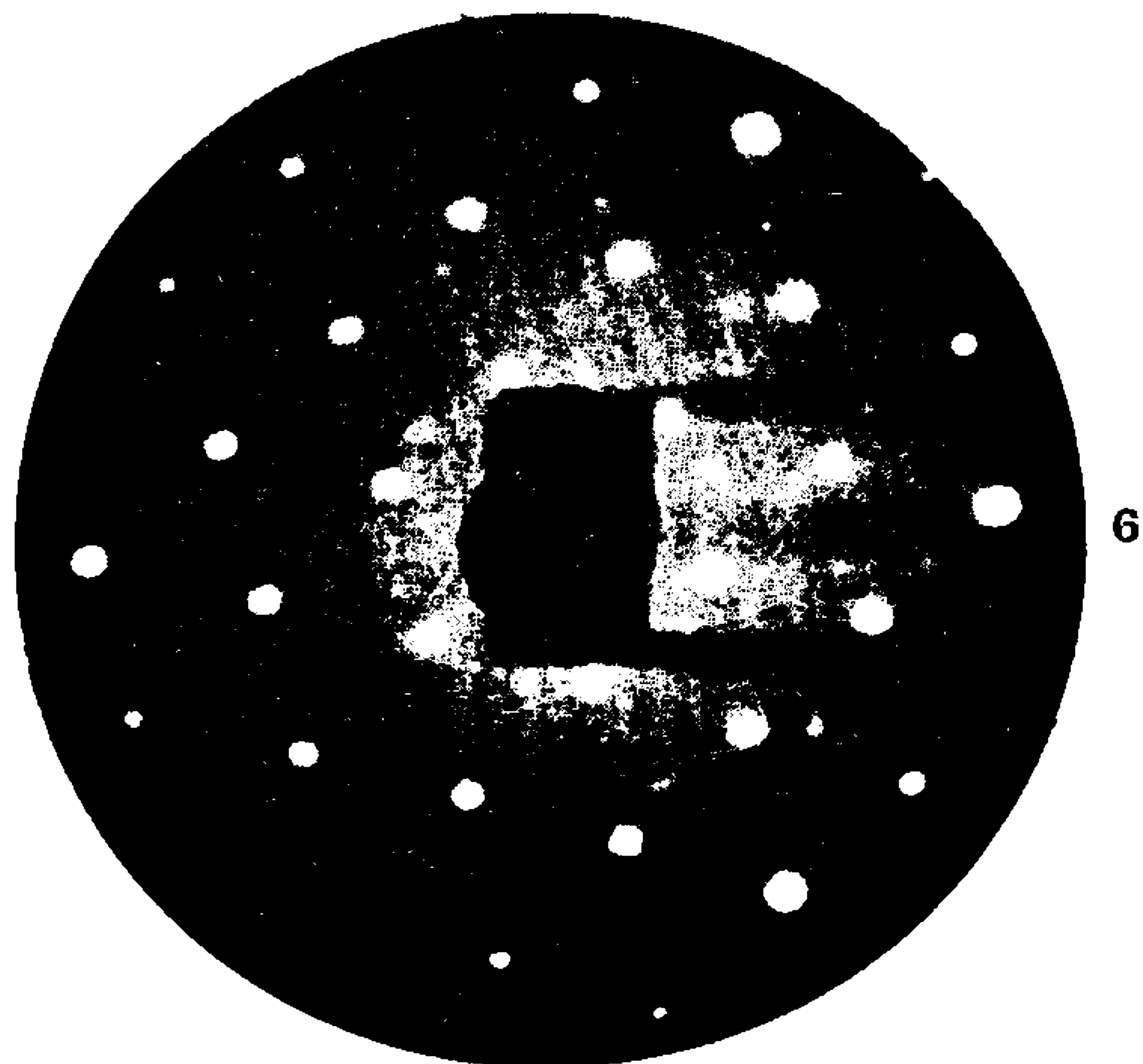


Planche II.

Fig. 1 et 2. — Modèle proposé pour le sulfure bidimensionnel dans ses deux orientations possibles. Les atomes de soufre sont représentés en grisé. Les atomes de cuivre dans le sulfure bidimensionnel sont représentés en noir. Les atomes marqués d'une croix matérialisent la maille de moiré.

Fig. 3 et 4. — Positions des nœuds du réseau réciproque des modèles des figures 1 et 2. Les nœuds du réseau réciproque du substrat de cuivre sont à l'emplacement des taches de grandes dimensions.

Fig. 5 et 6. — Diagrammes observés correspondant aux deux orientations des figures 1 et 2.

obtenu par des réactions à toute température entre l'ambiante et 850°C. Lorsque le recouvrement de la surface de cuivre par le sulfure bidimensionnel est pratiquement total, le diagramme reste visible à 650°C.

Après l'étude des sulfures bidimensionnels de cuivre sur les faces (100) et (111) du cuivre, nous poursuivons l'étude sur la troisième face dense de ce cristal : la face (110).

(*) Séance du 27 février 1967.

(1) J. L. DOMANGE et J. OUDAR, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 35.

(2) J. OUDAR : (*a*) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 91; (*b*) *Métaux Corrosion Industries*, 424, 1960, p. 466.

(Laboratoire de Chimie appliquée,
École Nationale Supérieure de Chimie de Paris,
11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

MÉTALLURGIE. — *Sur l'écrouissage par laminage, à la température ambiante, d'échantillons de zirconium de différentes puretés.* Note (*) de MM. **Louis Renucci** et **Jean-Paul Langeron**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs ont étudié les accroissements de résistivité électrique et de dureté d'échantillons de zirconium de différentes puretés lors de la déformation plastique. Les accroissements dépendent de la pureté et du mode de déformation. La dureté varie comme la racine carrée de l'accroissement de résistivité électrique, c'est-à-dire comme la racine carrée de la densité de dislocations.

Des échantillons de zirconium Van Arkel et de zone fondue ont été laminés à la température ambiante à partir de tôles laminées et recuites 1 h à 650°C ([1]). Les laminages à température ambiante sont effectués par passes très faibles de quelques centièmes de millimètre au plus. L'épaisseur est mesurée à l'aide d'un micromètre et la valeur retenue résulte de la moyenne de 25 pointés. L'erreur absolue est alors inférieure à 5 μ. Après chaque déformation, on mesure la résistivité électrique r_{H_2} définie par le rapport des résistances d'une même éprouvette à la température de l'hydrogène liquide (20,3°K) et à la température ambiante. A partir des valeurs du rapport r_{H_2}, on peut aisément calculer les valeurs de l'accroissement de résistivité $\Delta\rho$ causé par la déformation.

La figure 1 présente, en abscisses rationnelles (logarithme népérien de e_0/e) les accroissements de résistivité pour trois qualités de zirconium : Kroll, Van Arkel, zone fondue. Il apparaît tout d'abord que, à déformations égales, l'accroissement de résistivité est d'autant plus fort que le métal est plus impur. Ceci est particulièrement sensible dans le cas des deux métaux les plus purs : le Van Arkel et le zone fondu. Les courbes relatives à ces deux métaux présentent des irrégularités qui se produisent pour une même valeur de $\Delta\rho$ et non pour une même valeur de la déformation. Ces irrégularités sont particulièrement bien marquées sur le métal le plus pur. Aux déformations élevées ces courbes sont presque parallèles et nous les avons représentées par des droites, ce qui n'est qu'une approximation. Il apparaît d'après ces courbes qu'il n'y a pas saturation du métal en défauts lorsque la déformation augmente. Sur la figure 2, relative au métal Van Arkel, sont portés les accroissements de résistivité pour le métal tractionné et pour le métal laminé; on observe que, pour une même déformation rationnelle, $\Delta\rho$ est 7 fois plus important pour une déformation par laminage que pour une traction. Lorsqu'on déforme par traction du zirconium laminé recuit, seul le glissement intervient alors que, par laminage, on observe la formation de macles dues à la composante de compression intervenant dans ce dernier cas. Tout ceci montre que la valeur de la déformation même exprimée rationnellement n'est qu'un

repère commode mais sans aucune signification de l'écrouissage qui est l'ensemble des défauts de structure ou bien l'augmentation d'énergie interne introduite dans le métal lors de la déformation plastique [(2), (3)]. Par contre la mesure de la résistivité électrique constitue un excellent repère et, dans le cas où un seul type d'imperfections est créé, une mesure de l'écrouissage.

Gondi et coll. (4) ayant étudié l'écrouissage du zirconium Kroll, déduisait de leurs résultats que, pour des taux de déformations supérieurs à 40 %, l'apparition de défauts ponctuels était seule responsable de l'augmentation de la résistivité. Nous avons donc étudié la variation de la dureté Vickers sous 300 g de charge en fonction de la déformation; cette propriété n'est, on le sait, fonction que de la densité de dislocations. La figure 3 présente nos résultats établis sur du métal de zone fondue. La valeur adoptée résulte de la moyenne de 25 pointés, l'erreur absolue sur le diamètre d'empreinte étant de 0,8 μ. On notera la similitude d'aspect entre cette courbe et celle relative au zone fondu de la figure 1 : les irrégularités se produisent pour les mêmes valeurs de la déformation; pas plus que pour la résistivité, il n'y a saturation de la dureté lorsque la déformation augmente. Il se crée donc toujours des dislocations dans le zirconium, quel que soit le taux de laminage : l'augmentation de résistivité ne peut donc pas être attribuée aux seuls défauts ponctuels lorsque le taux de réduction devient supérieur à 40 %. La similitude des variations de dureté et de résistivité en fonction de la déformation nous a incité à porter la première de ces grandeurs en fonction de l'autre, les irrégularités disparaissent et l'on obtient une courbe d'aspect parabolique. En portant les points en échelle logarithmique (*fig.* 4), on constate qu'ils s'alignent suivant une droite de pente 0,56; l'accroissement de dureté varie donc sensiblement comme la racine carrée de l'augmentation de résistivité. Si l'on admet que les défauts créés sont surtout des dislocations, cela signifie que la dureté varie comme la racine carrée de la densité de dislocations, ce qui est conforme à la théorie (5) dans la mesure où la dureté est proportionnelle à la contrainte σ de déformation (6).

Connaissant le rapport $\Delta\rho/N = 60.10^{-19}\ \Omega.\text{cm}^3$ (7) dans le cas du zirconium, nous avons porté, dans le tableau ci-dessous, les densités de dislocations N calculées pour des taux de déformations de 67,5 et 96 %.

Métal.	Taux de déformation (*) ×100.	$\Delta\rho$ $(\Omega.\text{cm}).10^8$.	Densité de dislocations $(\text{cm/cm}^3).10^{11}$.
Zirconium Zone fondu	67,5	83	1,4
	96	170	1,8
Cuivre	96	3,63	1,5
Nickel	67,5	10,3	$\leqq$ 1,03

(*) Laminage à 294°K.

Fig. 1.

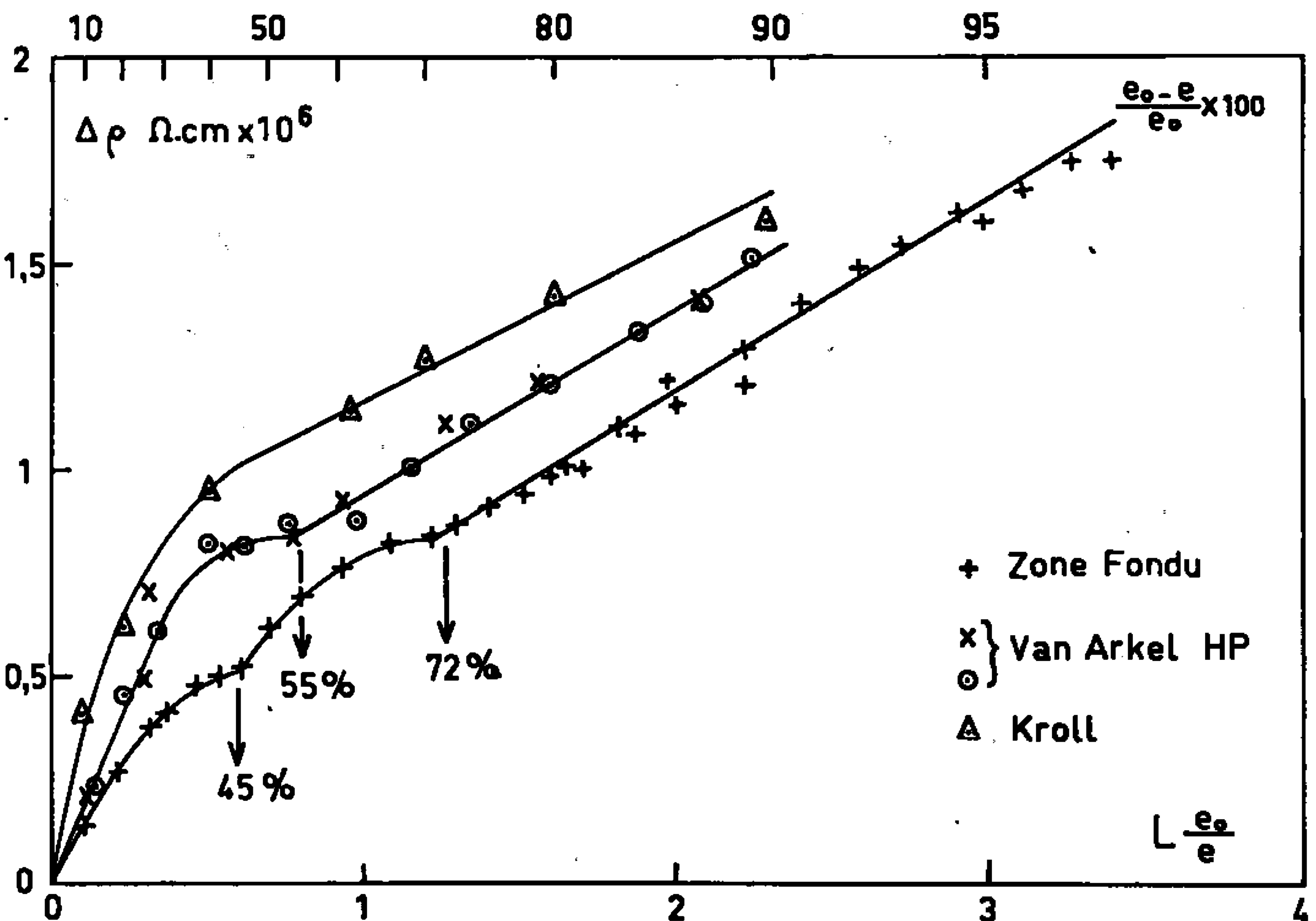
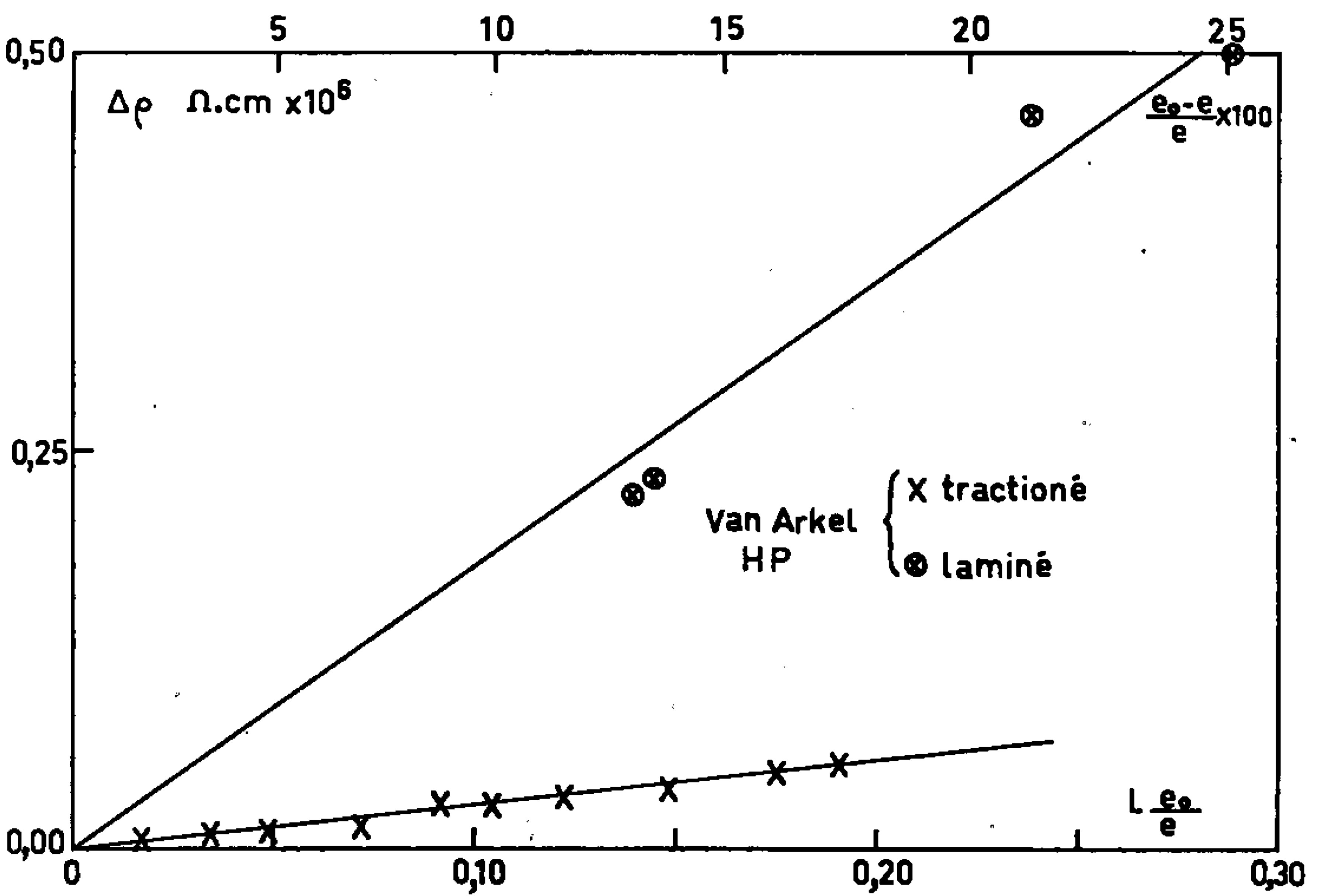


Fig. 2.



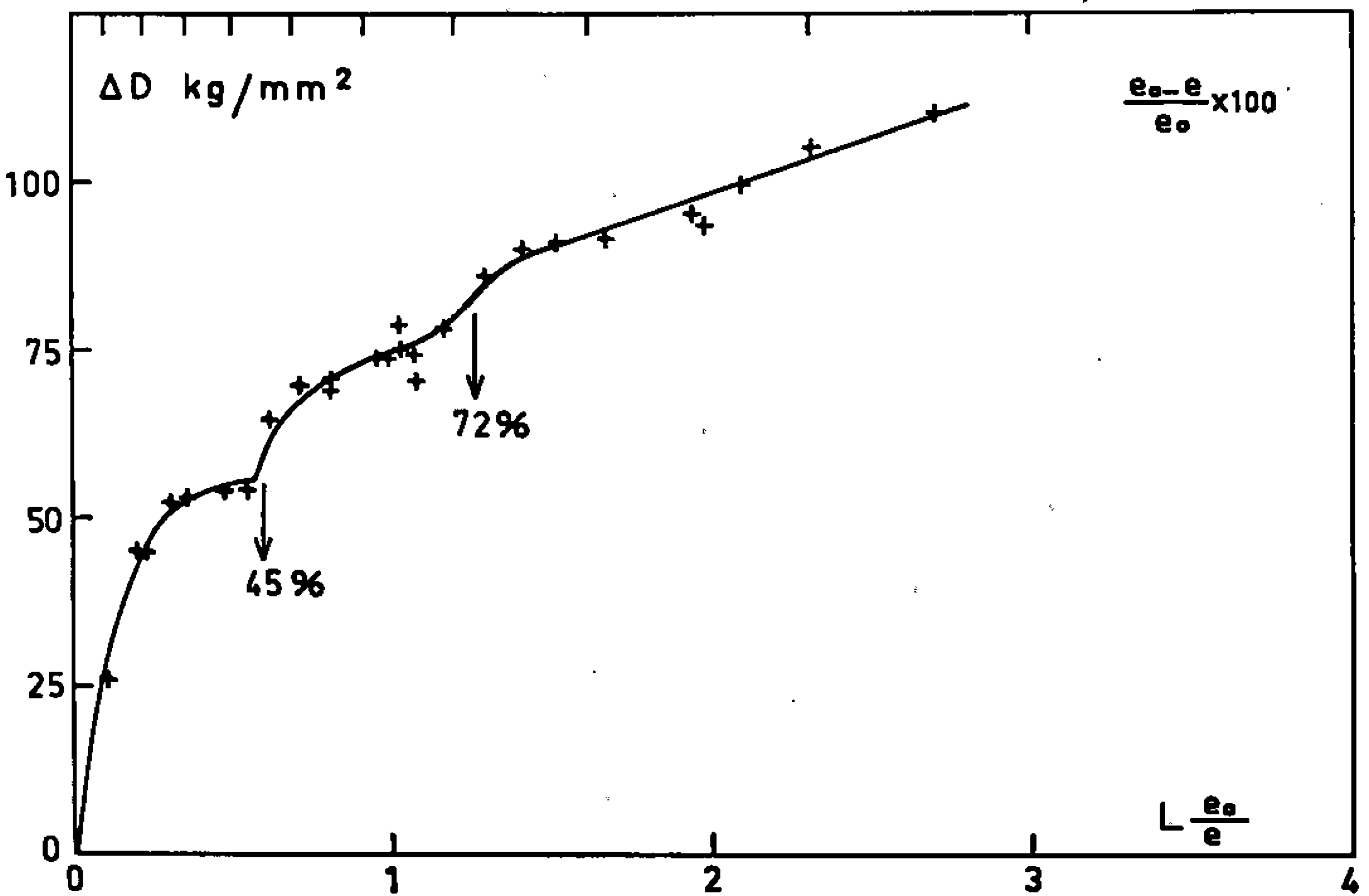


Fig. 3.

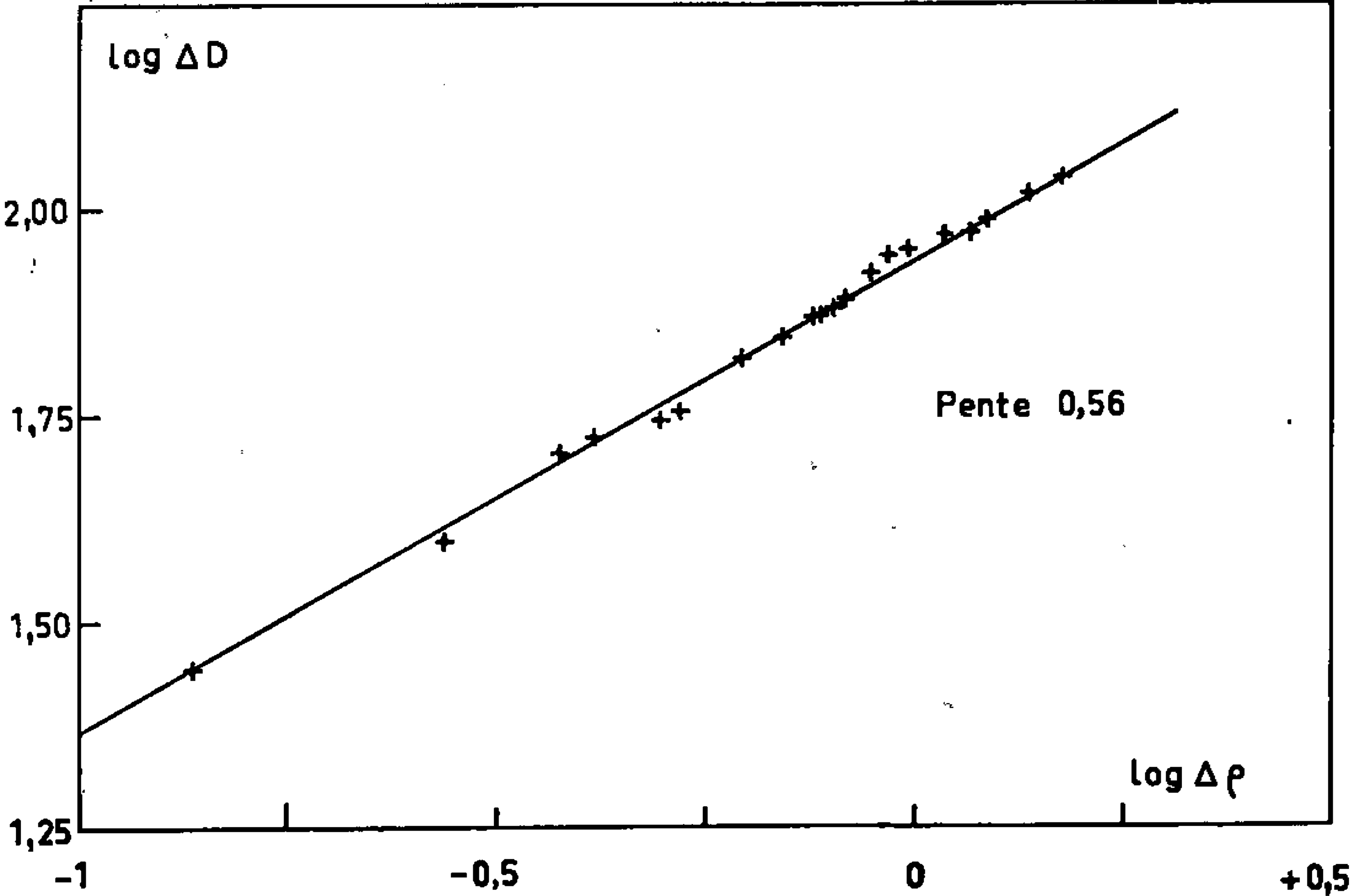


Fig. 4.

LÉGENDES DES FIGURES.

Fig. 1. — Augmentation de la résistivité du zirconium de différentes puretés en fonction de la déformation rationnelle (laminage).
Kroll : résultats déduits des valeurs de Gondi [4].

Fig. 2. — Augmentation de la résistivité du zirconium Van Arkel H. P. en fonction de la déformation rationnelle.

Fig. 3. — Augmentation de la dureté du zirconium de zone fondue en fonction de la déformation rationnelle (laminage).

Fig. 4. — Relation entre les accroissements de dureté et de résistivité pour le zirconium de zone fondue.

Nous avons fait figurer également [(8), (9)] celles relatives au cuivre et au nickel purs (cubiques à faces centrées). Les valeurs obtenues sont en parfait accord. L'accroissement $\Delta\rho$, particulièrement élevé, trouvé pour le zirconium (50 fois plus fort que celui du cuivre), ne se traduit donc pas par une densité de dislocations exagérément élevée; l'influence des ponctuels, s'il y en a, est donc faible sur la résistivité.

(*) Séance du 6 mars 1967.

(1) L. Renucci et J. P. Langeron, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 673.
(2) A. Portevin, *Rev. Métal.*, 10, 1913, p. 689.
(3) M. Galy-Ache, *Rev. Métal.*, 10, 1913, p. 585.
(4) A. Desalvo, P. Gondi, G. F. Misiroli et F. Zignani, *Met. Italiana*, 20, nº 5, 1964, p. 177.
(5) J. Friedel, *Dislocations*, Pergamon Press, 1964.
(6) H. Le Chatelier, *Rev. Métal.*, 3, 1906, p. 689.
(7) C. Brehm, Communication personnelle.
(8) P. Merklen et O. Dimitrov, *Colloque international sur le fer de très haute pureté*, Paris, septembre 1966.
(9) Z. S. Basinski, J. S. Dugdale et A. Howie, *Phil. Mag.*, 8, 1963, p. 1989.

(Centre d'Étude de Chimie métallurgique, 15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur une relation empirique linéaire entre le déploiement des chaînes des réseaux macromoléculaires et les déformations macroscopiques. Loi de comportement élastique à l'état sec.* Note (*) de MM. **Pierre Thirion** et **René Chasset**, présentée par M. Georges Champetier.

On introduit dans la théorie statistique de l'élasticité une relation de couplage qui permet de rendre compte, dans tout le domaine des déformations réalisables, du comportement mécanique en traction et en compression des vulcanisats de caoutchouc.

L'analyse des propriétés élastiques des vulcanisats repose sur la théorie statistique des configurations de chaîne [(1), (2)]. Malgré les perfectionnements apportés aux modèles moléculaires, on n'a pas encore réussi à interpréter les divergences constatées entre les courbes tension-allongement théoriques et expérimentales, même aux petites déformations et au voisinage de l'équilibre [(3) à (7)]. Nous proposons d'y remédier à l'aide d'une relation empirique de couplage exprimant la façon dont le déploiement des chaînes moléculaires dépend des déformations macroscopiques.

Modèle moléculaire à chaînes « orthogonales ». — On considère, comme de coutume, des chaînes filiformes idéalisées, constituées par n segments géométriques d'égale longueur l et librement articulés. Le degré de déploiement d'une chaîne est globalement défini par l'écartement r des extrémités. On admet, en outre, que les propriétés des réseaux créés par la vulcanisation se réduisent à celles d'un modèle formé par des groupes de trois chaînes dont l'une des extrémités est fixée à un même point O; les autres extrémités occupent des domaines de fluctuation de volume constant, centrés respectivement en $r_{i=1,2,3}$ sur trois axes orthogonaux de référence d'origine O. Par unité de volume, il y a N chaînes identiques.

Connaissant pour des chaînes libres et n suffisamment grand, la distribution des r(8), en général non gaussienne, on calcule pour les N chaînes du modèle le travail de déformation W à l'aide de la relation de Boltzmann. Si les changements de configuration s'effectuent de façon réversible et sans variation d'énergie interne, il vient (3) :

$$\text{(I)} \qquad W = -\frac{NT}{3}\left(q - kn\sum_{i=1,2,3}\frac{r_i\beta_i}{nl} + \log\frac{\beta_i}{\operatorname{sh}\beta_i}\right)$$

où T désigne la température absolue, k la constante de Boltzmann, q une constante et β_i des fonctions de Langevin inverses, telles que

$$\text{(II)} \qquad \coth\beta_i - \frac{1}{\beta_i} = \frac{r_i}{nl}.$$

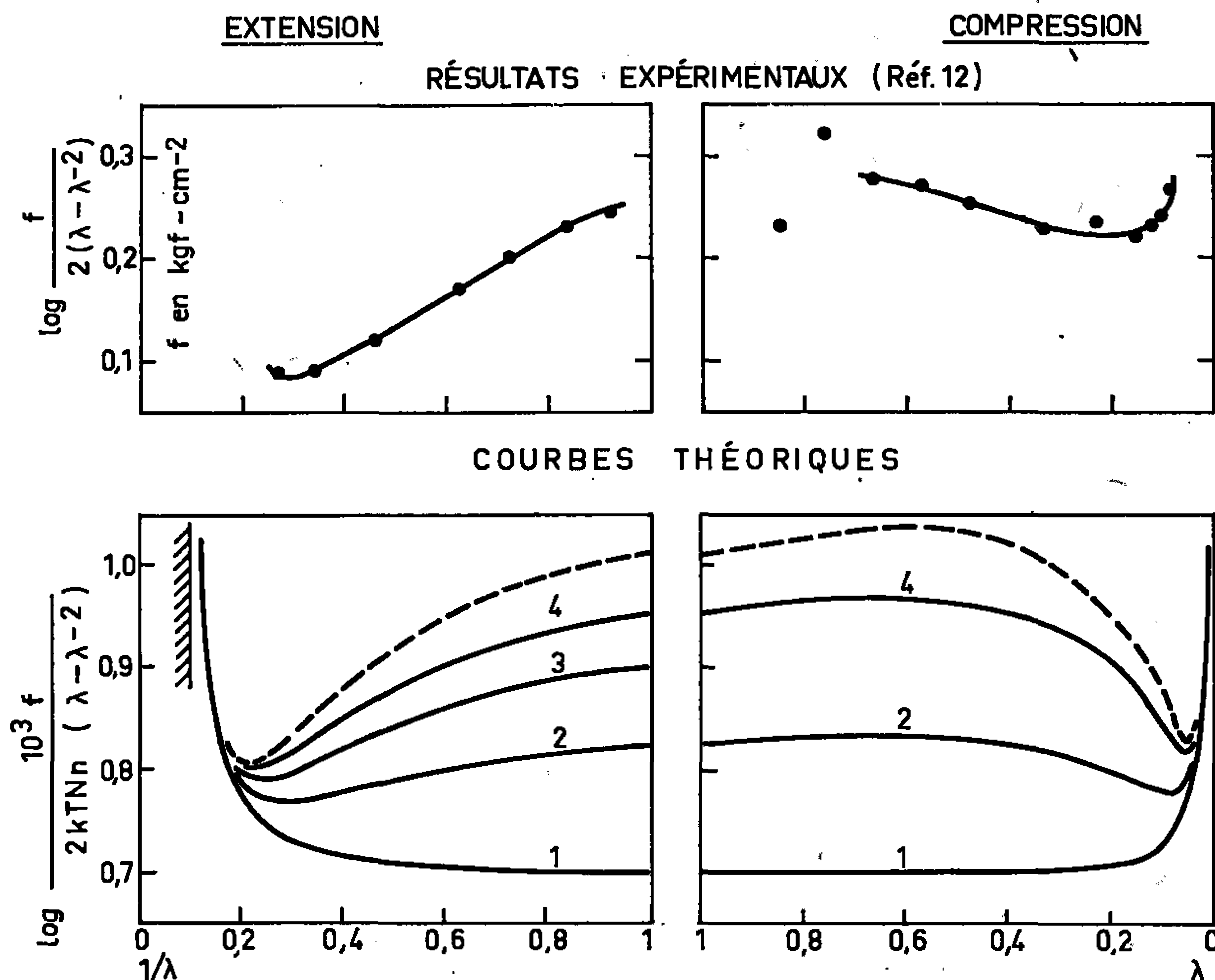
Les lois de déformation élastique du modèle découlent alors de la relation existant entre les paramètres de configuration moléculaire interne r_i et les

coefficients d'extension macroscopiques λ_i suivant chacune des directions principales coïncidant avec les axes de référence.

Relation postulée entre r_i et λ_i. — Dans le cas particulier d'une statistique gaussienne de chaînes, on démontre ([9]) que cette relation se réduit, même pour des réseaux irréguliers, à

$$r_i = r_0 \lambda_i \quad \text{(cas affine)}, \tag{III}$$

où r_0 désigne l'écartement des extrémités de chaînes en l'absence de sollicitations perturbant l'isotropie du système au repos. Toutefois, la statistique



Comparaison entre les relations (VII) et l'expérience pour une déformation pure monoaxiale; les courbes théoriques relatives à $\lambda_m = 10$ sont paramétrées en fonction de θ.

précédente n'est sensiblement obéie que pour de petites valeurs de r/nl, à condition de négliger, en outre, l'influence du covolume, si bien qu'en réalité, la relation (III) n'est pas valable en général. Certains auteurs ont tenté d'y pallier en tenant partiellement compte de l'effet des connexions entre chaînes, mais sans réussir à reproduire correctement les courbes tension-allongement expérimentales [([6]), ([10])].

C'est pourquoi nous avons préféré remplacer (III) par l'expression linéaire (en λ_i).

$$r_i = \frac{nl}{\lambda_m - 1}\left[\lambda_i\left(1 - \frac{r_0}{nl}\right) + \frac{r_0 \lambda_m}{nl} - 1\right], \tag{IV}$$

où il apparaît un paramètre λ_m correspondant à l'extension maximale que peut subir le modèle : en effet, pour $\lambda_i = \lambda_m$, on a $r_i = nl$ quel que soit r_0/nl. De plus, puisque le volume des vulcanisats reste sensiblement constant même aux grandes déformations ([11]), les λ_i sont liés par $\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1$.

Loi de déformation du modèle en traction et en compression. — Pour ce type de déformation, la force normale f développée par unité de section au repos est, si $\lambda = \lambda_1$:

(V) $$f = \frac{dW}{d\lambda}$$

ou encore, d'après (I) et (II) :

(VI) $$f = \frac{kNT}{3l}\left(\beta_1 \frac{dr_1}{d\lambda} + 2\beta_2 \frac{dr_2}{d\lambda}\right).$$

Compte tenu de la symétrie axiale ($\lambda_2 = \lambda_3$), de la constance du volume et de la relation (IV), (VI) devient

(VII) $$\begin{cases} f = \dfrac{kTNn}{3} \dfrac{\lambda_m - \theta}{\lambda_m(\lambda_m - 1)}\left(\beta_1 - \lambda^{-\frac{3}{2}}\beta_2\right), \\ \coth\beta_1 - \dfrac{1}{\beta_1} = \dfrac{1}{\lambda_m - 1}\left[\left(1 - \dfrac{\theta}{\lambda_m}\right)\lambda + \theta - 1\right], \\ \coth\beta_2 - \dfrac{1}{\beta_2} = \dfrac{1}{\lambda_m - 1}\left[\left(1 - \dfrac{\theta}{\lambda_m}\right)\lambda^{-\frac{1}{2}} + \theta - 1\right], \end{cases}$$

où $\theta = \lambda_m r_0/nl$ est égal à 1 dans le cas affine.

La figure illustre la réaction du modèle en fonction de $1/\lambda$ pour l'extension et de λ pour la compression, ce changement de variable facilitant la représentation. En ordonnées, on a porté, au lieu de la force, le logarithme de $f/2kTNn\,(\lambda - \lambda^{-2})$ qui ne dépend plus de λ pour des réseaux de chaînes gaussiennes. Dans le cas de l'extension, les courbes théoriques passent par un minimum à des allongements d'autant plus grands que θ est plus élevé. En compression, un second minimum est précédé par un maximum se produisant pour une valeur unique de λ, égale à 0,63. A partir d'une valeur suffisante de θ, telle que $\coth\beta_1$ et $\coth\beta_2 \simeq 1$ quel que soit λ, la force ne dépend plus de θ et l'on obtient la courbe en pointillés.

Dans l'ensemble, pour des valeurs de θ de l'ordre de 2 au moins, on retrouve l'allure des courbes expérimentales dont un exemple typique ([12]) est représenté en haut de la figure.

Signification moléculaire. — La relation de couplage (IV) conduit ainsi à des valeurs de r_0/nl notablement plus grandes que celles communément admises, voisines de $n^{-1/2}$. On peut cependant l'expliquer par des interactions moléculaires accompagnant la rétification de polymères constitués par de longues chaînes linéaires. En effet, dès le début de celle-ci, de nombreuses liaisons pontales intramoléculaires créent des boucles fermées ([13]) qui enserrent d'autres éléments de chaînes n'ayant plus la possibilité de se dégager, en raison de leurs propres connexions.

La diminution des degrés de liberté des chaînes ainsi partiellement prisonnières devrait alors provoquer un certain déploiement des boucles initialement formées, lesquelles finiraient de se fixer dans cet état au réseau, au cours de la vulcanisation.

(*) Séance du 6 mars 1967.

(1) A. V. Tobolsky, *Properties and structure of polymers*, New-York, John Wiley and Sons, 1960.
(2) P. J. Flory, *Principles of polymer chemistry*, Cornell University Press, New-York, 1953.
(3) L. R. G. Treloar, *The physics of rubber elasticity*, Oxford, the Clarendon Press, 1958.
(4) L. Mullins, *J. Appl. Polymer Sci.*, 2, 1959, p. 257.
(5) W. R. Krigbaum et Ryong Joon Roe, *Rubber Chem. Tech.*, 38, 1965, p. 1039.
(6) G. Gee, *Polymer*, 7, 1966, p. 373.
(7) A. Ciferri, *J. Polymer Sci.*, 54, 1961, p. 149.
(8) W. Kuhn et F. Grün, *Kolloïd Z.*, 101, 1942, p. 248.
(9) H. M. James et E. J. Guth, *J. Chem. Phys.*, 11, 1943, p. 455.
(10) L. R. G. Treloar, *Trans. Faraday Soc.*, 50, 1954, p. 881.
(11) G. Gee, J. Stern et L. R. G. Treloar, *Trans. Faraday Soc.*, 46, 1950, p. 1101.
(12) R. S. Rivlin et D. W. Saunders, *Phil. Trans.*, A, 243, 1951, p. 251.
(13) W. W. Graessley, *J. Chem. Phys.*, 41, 1964, p. 3604.

(*Institut français du Caoutchouc,*
42, rue Scheffer, Paris, 16e.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Application de la chromatographie pyrolytique à l'étude de la polymérisation radiochimique des mélanges isoprène-méthacrylate de méthyle.* Note (*) de Mlle **Monique Vacherot**, MM. **Jean Marchal** et **André Hinschberger**, présentée par M. Georges Champetier.

La polymérisation radiochimique du couple isoprène-méthacrylate de méthyle a été réalisée par irradiation γ, en absence d'oxygence, à 25 et —16°C. L'analyse des produits de la réaction par chromatographie pyrolytique permet de prouver la coexistence de deux mécanismes de polymérisation de l'isoprène irradié, l'un de nature radicalaire et l'autre de nature cationique.

Dans une première partie du travail [1], nous avions déterminé, par chromatographie en phase gazeuse, la vitesse de la consommation de chaque monomère dans les mélanges isoprène-méthacrylate de méthyle (MAM) exposés, en absence d'oxygène, au rayonnement γ du radiocobalt. Les expériences avaient été réalisées à 25 et — 16°C sous un débit de dose d'exposition respectivement égal à 30 $r.s^{-1}$ et 21 $r.s^{-1}$. Elles avaient permis de déterminer la composition des produits de la polymérisation en fonction de la composition des mélanges irradiés. On voit sur la figure 1 que l'enrichissement en isoprène des polymères obtenus à — 16°C est trop important pour être dû simplement à la variation thermique des rapports des réactivités des deux monomères. Le MAM ne polymérisant pas par voie cationique, nous avions alors expliqué le phénomène par la formation simultanée d'un polyisoprène cationique et d'un copolymère radicalaire dont la porportion décroît rapidement avec la température.

Nous allons montrer qu'il est possible d'aboutir aux mêmes conclusions en appliquant la chromatographie en phase gazeuse aux produits de la pyrolyse des polymères récupérés après évaporation sous vide des monomères non consommés.

1. Mode opératoire. — Les expériences ont été réalisées à l'aide d'un appareil « Aerograph » modèle 1520 muni d'un détecteur à ionisation de flamme et équipé d'une unité de pyrolyse. La décomposition thermique des échantillons de polymère ($\simeq$ 10 μg) était effectuée, après dépôt par évaporation de solvant, sur un filament de platine chauffé vers 500°C, pendant 7 s, dans un courant d'azote utilisé comme gaz vecteur (débit de 30 ml/mn). Les produits de la pyrolyse étaient séparés par passage dans une colonne de 2 m de long et de 1,5 mm de diamètre intérieur, remplie de chromosorb W imprégné de 5 % en poids d'une phase stationnaire polaire (Ucon polar 50 HB 2000). La température de la colonne était programmée de 80 à 130°C avec une vitesse constante de 6°/mn.

2. Résultats préliminaires. — 1° *Pyrolyse des homopolymères.* — D'après Lehman et Brauer [2], la pyrolyse du polyméthacrylate de méthyle

à 500°C restitue quasi intégralement le monomère. D'autre part, nous avons montré ([3]) que :

— la pyrolyse des polyisoprènes tout 1-4 *cis* ou *trans* restitue le monomère et un dimère, le dipentène, avec des rendements molaires voisins de 70 et 30 % ;

— la présence d'additions 3-4 se traduit par la formation d'un composé supplémentaire voisin du dipentène ;

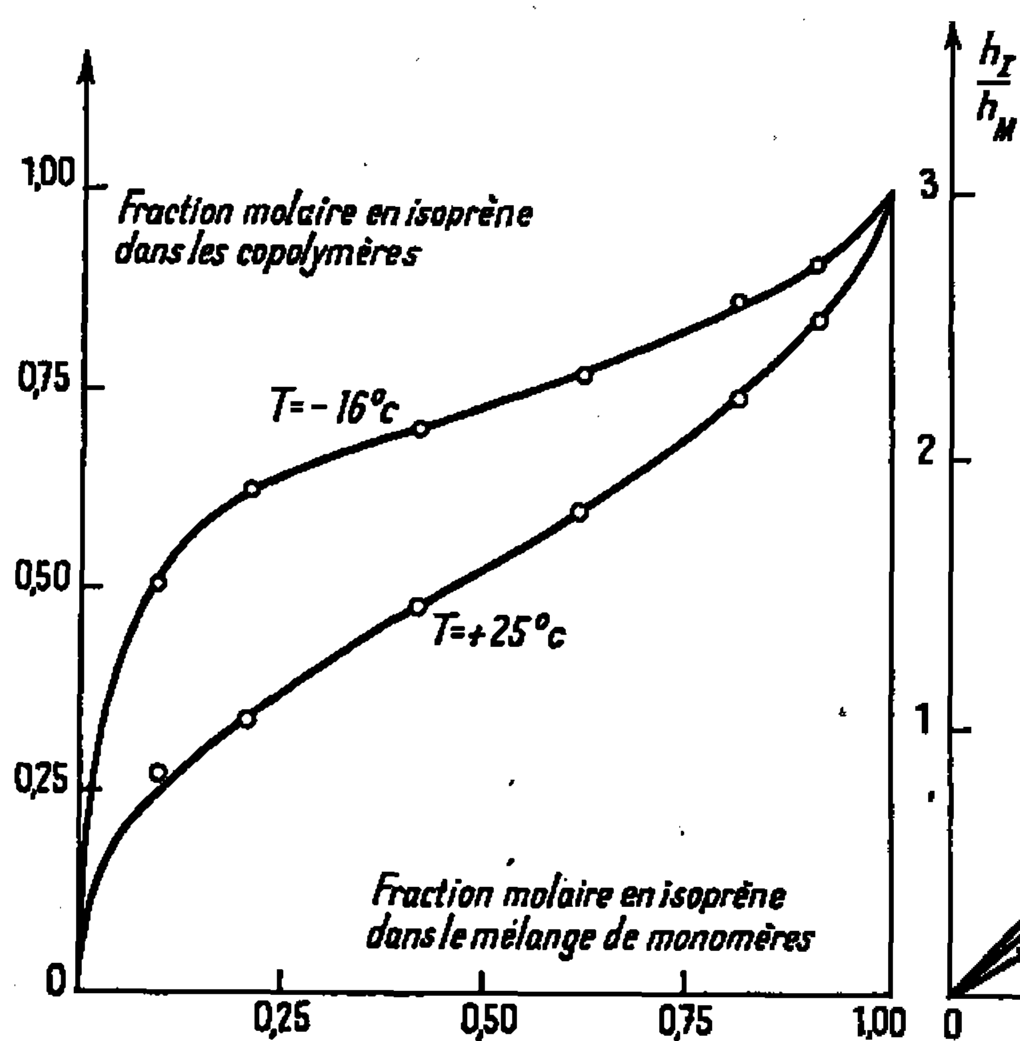


Fig. 1.

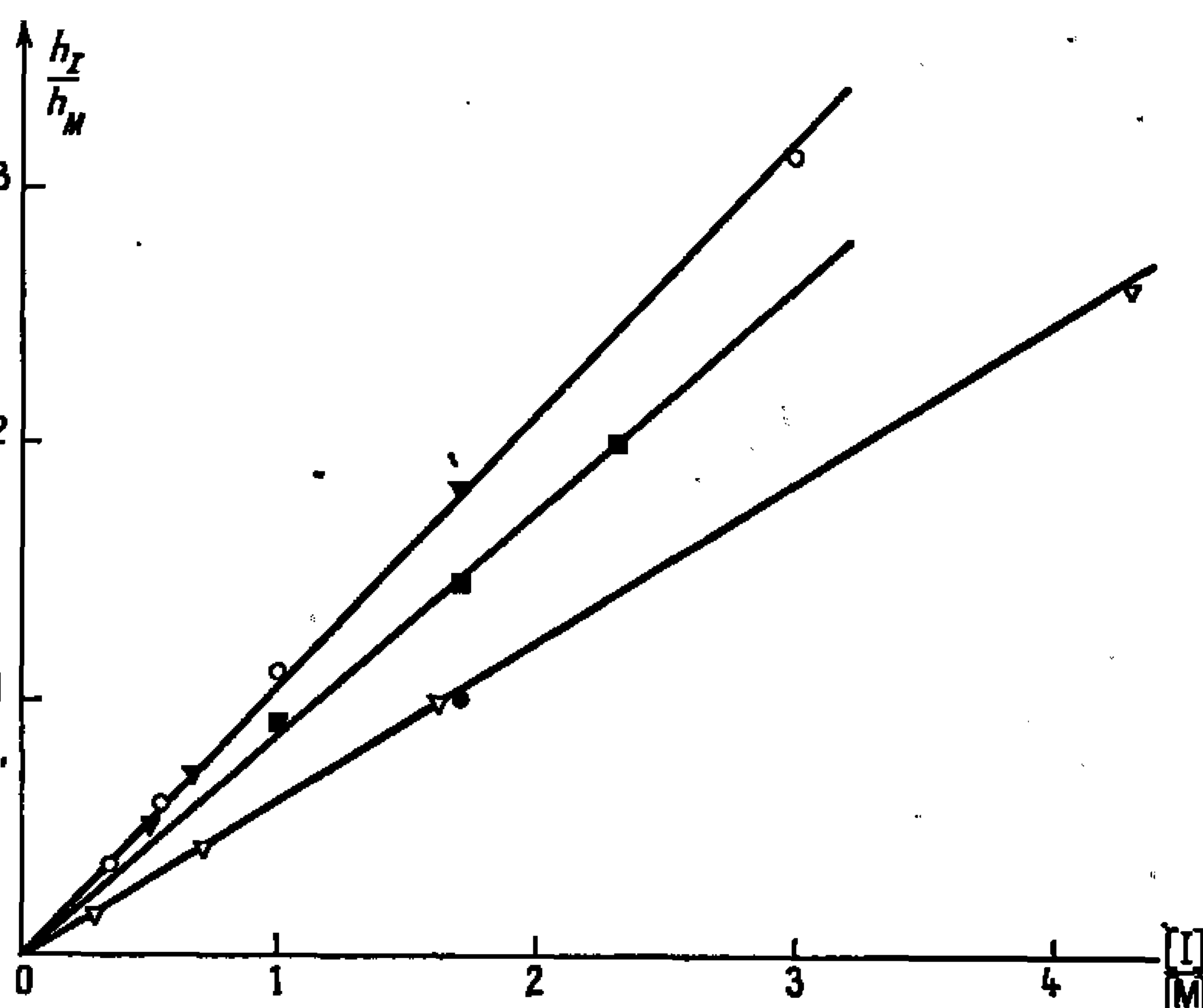


Fig. 2.

Fig 2. — ▽ mélange d'homopolymères;
● copolymère séquencé;
▼ » statistique;
○ produit de la polymérisation radiochimique à 25°C;
■ » » » à —16°C.

— les additions 1-2 ne semblent pas conduire à la formation d'un composé spécifique.

2° *Pyrolyse des mélanges d'homopolymères.* — La pyrolyse des mélanges n'est accompagnée d'aucun effet secondaire. De ce fait, la valeur du rapport h_I/h_M des hauteurs des pics relatifs à l'isoprène et au MAM est directement proportionnelle à celle du rapport [I]/[MAM] des fractions molaires en motifs monomères dans les mélanges. La pente de la droite représentant les résultats sur la figure 2 est égale au rapport des rendements de formation des deux monomères à la température de la pyrolyse multiplié par un facteur constant k dépendant des caractéristiques de la détection de chaque monomère. Dans les conditions expérimentales utilisées, k est voisin de 0,9.

3° *Pyrolyse des copolymères séquencés et statistiques.* — Nous disposions d'un copolymère biséquencé (fraction molaire [I] = 63 %) obtenu au laboratoire par Y. Gallot en faisant suivre la polymérisation anionique de l'isoprène par celle du MAM. La réaction avait été réalisée à 25°C, en milieu non polaire, avec le butyllithium comme initiateur. Nous disposions également de trois copolymères statistiques ([I] = 33, 40 et 63 %) obtenus au laboratoire par B. François en effectuant la copolymérisation radicalaire en émulsion dans l'eau, à 50°C, avec amorçage par l'azo-bis-isobutyronitrile.

L'expérience montre que la pyrolyse ne différencie pas le copolymère séquencé d'un mélange équivalent d'homopolymères (*fig.* 2). Par contre

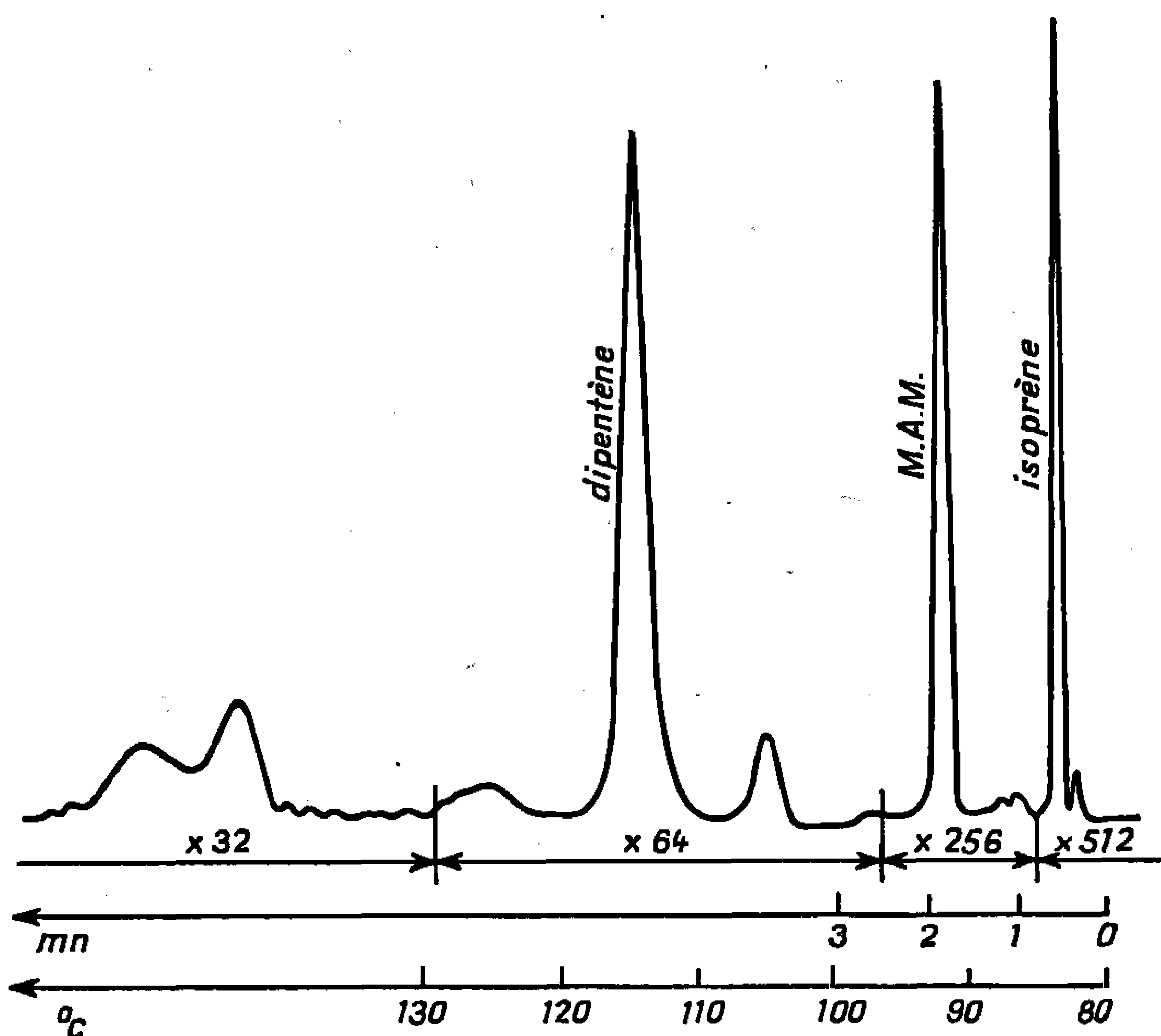


Fig. 3. — Chromatogramme des produits de la pyrolyse d'un copolymère statistique : [I] = 63 %.

la pyrolyse des copolymères statistiques fait apparaître deux faits nouveaux (*fig.* 3) :

— d'une part, on observe l'augmentation du rendement en isoprène au détriment du dimère. Ce fait est lié à la diminution de la longueur des séquences de polyisoprène. Dans le domaine des compositions couvert par les échantillons utilisés, il se traduit, sur la figure 2, par une variation linéaire du rapport h_I/h_M en fonction de [I]/[MAM] plus rapide que dans le cas des mélanges d'homopolymères;

— d'autre part, on observe deux produits supplémentaires dont les temps de rétention sont supérieurs à celui du dipentène. Les rendements en ces produits qui résultent des liaisons entre motifs isoprène et MAM restent faibles.

La conséquence intéressante que nous tirons de ces expériences préliminaires est que, si les produits de l'irradiation γ des mélanges isoprène-MAM sont constitués par un copolymère de nature radicalaire et un homopolyisoprène (de nature cationique), leur pyrolyse doit aboutir, pour une même composition des échantillons en motifs isoprène et MAM, à des valeurs du rapport h_I/h_M plus faibles que celle qui correspondrait à la pyrolyse d'un copolymère radicalaire pur.

3. PYROLYSE DES POLYMÈRES OBTENUS PAR IRRADIATION γ DES MÉLANGES ISOPRÈNE-MAM. — On voit sur la figure 2 que les points relatifs à la pyrolyse des produits des irradiations effectuées à — 16 et 25°C dans les conditions rappelées dans l'introduction de cette note sont situés, à la précision des expériences près, sur deux droites nettement séparées.

La droite relative aux produits des irradiations à 25°C est pratiquement confondue avec celle qui avait été obtenue pour les copolymères radicalaires préparés en émulsion à 50°C. L'influence de la température de polymérisation étant très faible sur la composition des produits d'une copolymérisation radicalaire, ce résultat montre que la proportion d'homopolyisoprène formé à côté du copolymère radicalaire sous irradiation γ à 25°C est trop faible pour être détectée par pyrolyse.

La droite relative aux produits des irradiations à — 16°C est située entre les droites obtenues pour les copolymères radicalaires et les mélanges d'homopolymères. Elle apporte la preuve qu'à cette température la production d'homopolyisoprène (de nature cationique) par irradiation est devenue importante à côté de celle du copolymère radicalaire.

Ces résultats corroborent les conclusions des études cinétiques de la polymérisation radiochimique de l'isoprène [([4]) à ([7])].

(*) Séance du 13 février 1967.

([1]) A. HINSCHBERGER, M. VACHEROT et J. MARCHAL, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 620.

([2]) F. A. LEHMANN et G. M. BRAUER, *Anal. Chem.*, 33, 1961, p. 673.

([3]) M. VACHEROT, 6e *Symposium de chromatographie en phase gazeuse*, Paris, 1966; M. VACHEROT et J. MARCHAL, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 210.

([4]) Y. TABATA, R. SHIMOZAWA et H. SOBUE : 1° *Isotopes and Radiation*, 3, 1960, p. 373; 2° *J. Polymer Sc.*, 54, 1961, p. 201.

([5]) J. GROSMANGIN, B. BESANÇON et J. MAURIN, 6e *Congrès mondial du Pétrole*, Francfort-sur-le-Main, 1963.

([6]) A. HINSCHBERGER et J. MARCHAL : 1° *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2327; 2° *Ibid.*, 263, série C, 1966, p. 667.

([7]) A. HINSCHBERGER, *Thèse*, Strasbourg, 1966.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Répartition des charges π nettes des ions carbéniate-énolate formés par l'addition d'ions alcoxyde sur les α-énals et les α-énones.* Note (*) de MM. **Robert Luft** et **José Basso**, transmise par Mlle Marguerite Perey.

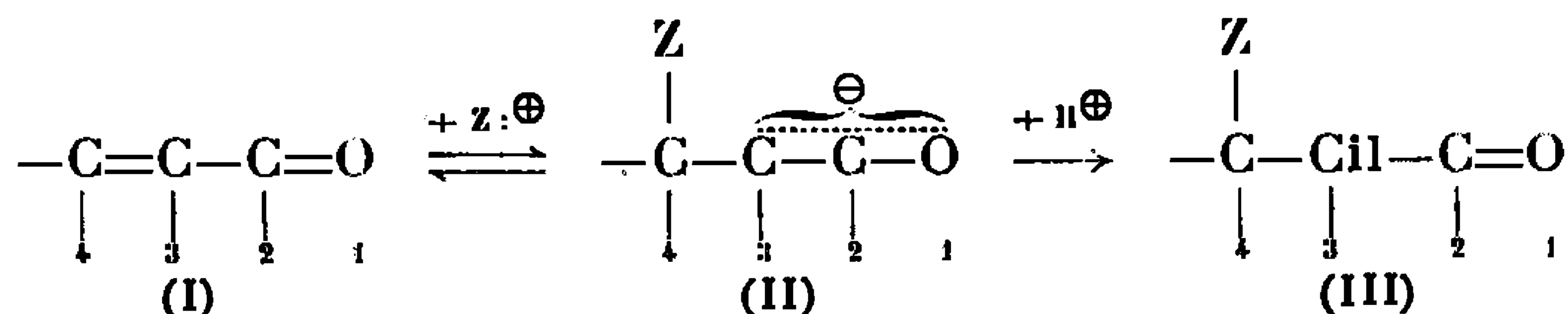
Le calcul des charges π nettes des ions carbéniate-énolate formés par addition d'ions alcoxyde sur le propène-2 al et ses dérivés mono et polyméthylés fait apparaître une charge π plus forte sur le carbone que sur l'oxygène du squelette —C—C—O (⊖ délocalisé). Le mécanisme de stabilisation de cet ion par un proton, suggéré par nos résultats ne semble pas impliquer le passage par la forme énol.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons rapporté les résultats de la détermination des charges π nettes d'une famille de composés possédant tous le squelette (I) et se distinguant entre eux par le nombre et la position des substituants méthyle fixés sur ce squelette.

Bien que nous ayons supposé arbitrairement la planéité du squelette (I), des mesures de l'angle dièdre θ de distorsion du plan de conjugaison n'ayant pas encore été effectuées, nous pensons que les résultats du calcul sont voisins de la réalité, car la détermination de l'énergie ΔE ([2]) de la première transition $N \rightarrow V$ fait apparaître une très bonne concordance de la position calculée, à partir de ΔE, du maximum d'absorption avec le nombre et la position des substituants.

Ainsi, chaque méthyle fixé sur l'atome 4 du squelette (I) entraîne un déplacement bathochrome de 11,5 nm si l'atome 3 porte un hydrogène; de 14,0 nm si l'atome 3 porte un méthyle, que l'atome 2 soit méthylé ou non.

Lorsqu'on place les composés caractérisés par le squelette (I) dans un milieu contenant des ions nucléophiles Z :⁻ tels que les alcoxydes, on assiste à une réaction d'addition en deux étapes [([3]), ([4])], l'ion intermédiaire (II) se stabilisant par capture d'un proton.



L'étude de la répartition des charges π nettes des espèces chimiques du type (II), plus ou moins substituées par des groupements méthyle, pourrait fournir une indication au sujet de l'atome sur lequel le proton aura tendance à se fixer de préférence au cours de la deuxième étape. Aussi avons-nous entrepris ces calculs en utilisant la « méthode des combi-

naisons linéaires des orbitales atomiques sans recouvrement » et en faisant appel aux paramètres retenus pour le travail précédent. Bien qu'il ne soit pas encore possible de faire intervenir dans ces calculs les paramètres caractérisant la polarisation du milieu, nous pensons que l'écart avec la réalité doit être faible.

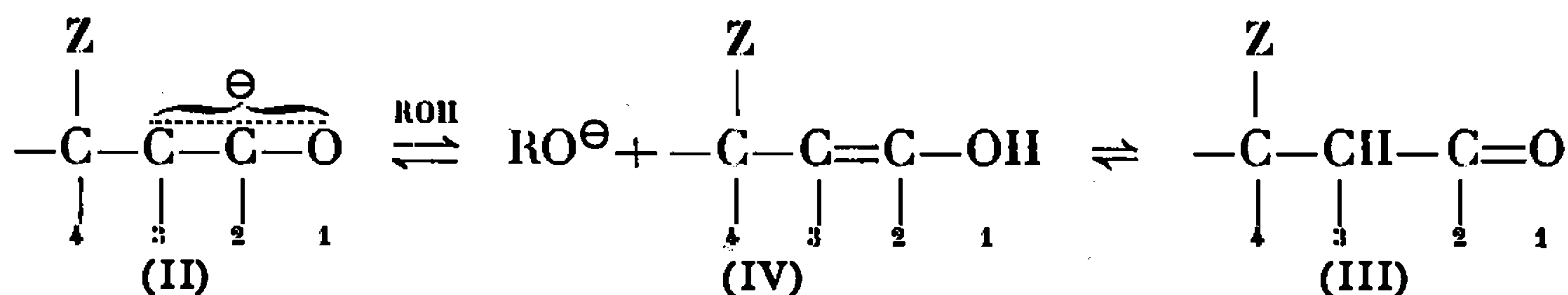
Nos résultats sont reproduits dans le tableau I.

TABLEAU I.

Ion du type (II).	Charges π nettes. q_1.	q_2.	q_3.	Indices de liaison π. $l_{1,2}$.	$l_{2,3}$.
Z–C–C(H)⋯C(H)⋯O⊖	—0,433	+0,120	—0,687	0,796	0,591
Z–C–C(CH_3)⋯C(H)⋯O⊖	—0,453	+0,095	—0,642	0,776	0,626
Z–C–C(H)⋯C(CH_3)⋯O⊖	—0,475	+0,165	—0,690	0,781	0,601
Z–C–C(CH_3)⋯C(CH_3)⋯O⊖	—0,493	+0,130	—0,656	0,759	0,635

Les calculs des charges nettes des ions du type (II) suggèrent que la fixation du proton au cours de l'étape 2 a lieu sur l'atome 3 (carbone) de ces ions, plutôt que sur l'atome 1 (oxygène), pour conduire à des molécules de type (III).

Il faut remarquer que dans la réaction voisine d'addition de composés organomagnésiens sur les α-énones ([5]), la plupart des chercheurs admettent une autre évolution, le passage par l'énol (IV) qui conduit cependant au même résultat final, ce qui, dans le cas présent, conduirait au schéma suivant :



Nous avons tenté de vérifier par résonance magnétique nucléaire l'existence transitoire d'un énol qui serait le produit cinétique de la réaction d'addition d'alcools sur les α-énones. A cet effet, nous avons retenu la

méthyl-4 pentène-3 one-2 dont nous savions qu'elle réagit rapidement avec le méthanol. Nous n'avons pu observer pour l'instant l'apparition d'un pic caractéristique des énols, soit que sa concentration dans l'état stationnaire de la réaction soit trop faible, soit qu'il ne se forme pas.

En effet, il faut envisager que $XMg^{\oplus}$ ne puisse accéder commodément au carbone 3 du fait de son volume important, alors que le proton, de taille nettement inférieure, ne subirait pas d'effet stérique de la part des substituants du carbone 4.

L'examen de ce dernier problème est en cours.

(*) Séance du 6 mars 1967.

(1) R. Luft et J. Basso, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 126.
(2) A. Julg, *Chimie théorique*, Dunod, Paris, 1964, p. 265.
(3) C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New-York, 1953, p. 694.
(4) E. Toromanoff, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1190.
(5) J. Munch-Petersen, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 471.

(Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences, parc Valrose, Nice, Alpes-Maritimes.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les réactions de la silice avec l'ammoniac.* Note (*) de MM. **Roger Marchand** et **Jean Lang**, présentée par M. Paul Pascal.

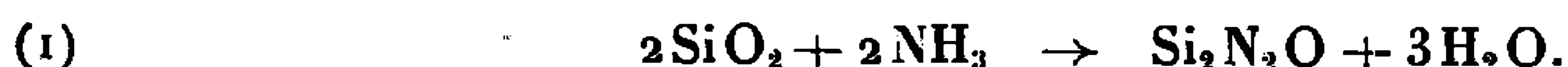
Avec une silice amorphe préparée à basse température, l'ammoniac est capable de réagir dès 550°C pour donner l'oxynitrure Si_2N_2O dont nous avons étudié quelques propriétés, notamment l'oxydation qui donnerait lieu à la formation d'un second oxynitrure. A 1250°C, l'action de l'ammoniac sur la silice donne directement du nitrure $Si_3N_4\alpha$ dont nous avons également étudié l'oxydation.

La préparation des nitrures métalliques fait généralement intervenir l'azote comme agent nitrurant, mais il est parfois préférable, voire nécessaire, d'utiliser la réaction que donne l'ammoniac avec le métal ou l'un de ses oxydes comme dans le cas du germanium ou du vanadium, par exemple. Par ailleurs, Collongues et ses collaborateurs [(1) à (4)] ont montré que plusieurs oxydes, réputés réfractaires ou super-réfractaires, inertes vis-à-vis de la plupart des atmosphères gazeuses, étaient sensibles à l'action de l'ammoniac, et ce, à température relativement modérée. Citons, par exemple, les cas du rutile, de l'alumine, de la zircone, avec lesquels on a obtenu, selon l'oxyde utilisé et la température de réaction, divers oxynitrures ou le nitrure correspondant.

De même, nous avons étudié l'action de l'ammoniac sur la silice. Aucune action de ce genre n'est signalée dans la littérature à propos des diverses variétés cristallisées. Pour réagir, cet oxyde doit posséder une réactivité particulière; c'est pourquoi nous utilisons une silice préparée de la façon suivante : l'ammonolyse par l'ammoniac liquide, du tétrachlorure de silicium fournit un mélange de chlorure d'ammonium et de silicidiimide $[Si(NH)_2]_x$, qu'on hydrolyse puis lave à l'eau distillée jusqu'à disparition des ions chlorure. La silice ainsi préparée, dont la solubilité dans l'eau n'est pas négligeable, est ensuite séchée de diverses manières : par étuvage à 120°C pendant quelques heures ou sous courant d'oxygène sec à 400-500°C. Elle constitue une poudre blanche, très légère, complètement amorphe à l'analyse radiocristallographique.

Cette silice et l'ammoniac peuvent, selon la température à laquelle est réalisée l'expérience, donner deux réactions qui fournissent respectivement un oxynitrure et le nitrure normal.

Réaction à basse température. — Cette réaction commence à se manifester dès 550°C et donne l'oxynitrure Si_2N_2O selon



(1) $$2SiO_2 + 2NH_3 \rightarrow Si_2N_2O + 3H_2O.$$

A cette température, la vitesse de la réaction est très lente et la teneur en azote du produit obtenu après 7 jours, est seulement de 2,30 % avec un échantillon de 300 mg environ. Ce taux d'azote croît rapidement avec la température de réaction comme l'indiquent les quelques valeurs suivantes : 6,65 % en 7 jours à 680°C avec un échantillon de 300 mg environ, 25,7 % en 4 jours à 900°C avec un échantillon de 500 mg environ. Les meilleurs résultats sont obtenus pour des expériences réalisées à des températures comprises entre 900 et 1000°C. Aux températures supérieures interviennent des réactions parasites qui provoquent, notamment, l'apparition d'une coloration brunâtre superficielle due peut-être à une réduction préférentielle de la silice.

La fixation d'azote s'accompagne d'une perte de masse de l'échantillon qui s'accorde avec les prévisions théoriques.

L'oxynitrure Si_2N_2O avait déjà été préparé par deux autres procédés :

— par chauffage des produits d'ammonolyse de l'hexachlorodisiloxane Si_2OCl_6. Ce procédé de Schumb et Lefever (5) donne un composé qui contient toujours un peu de chlore résiduel;

— par chauffage, à 1450°C, sous atmosphère d'argon contenant 5 % d'azote, d'un mélange équimoléculaire de silicium et de quartz. Brosset et Idrestedt (6) obtiennent ainsi, après purification, un produit cristallisé dont ils ont déterminé la structure; Si_2N_2O est orthorhombique (7).

Voici, comparés aux nombres fournis par les auteurs antérieurs, les résultats de nos analyses :

Si_2N_2O, % N, calculé : 27,96; trouvé : le présent travail : 26,45, 26,0 et 27,75; Schumb et Lefever : 25,1 et 26,1 ; Brosset et Idrestedt : 25,7.

L'oxynitrure que nous obtenons est un produit blanc, de grande surface spécifique comme la silice de départ, et il est amorphe comme celui qu'ont préparé Schumb et Lefever (5).

Si_2N_2O manifeste une réactivité chimique d'autant plus grande qu'il a été obtenu à plus basse température. Préparé à 550°C, il est légèrement hydrolysé en atmosphère humide. L'hydrolyse par l'humidité de l'air est, au contraire, pratiquement négligeable et reste très lente, même au sein de l'eau, pour un produit préparé à des températures supérieures à 700°C. Si_2N_2O se dissout dans les lessives de soude chaudes selon



$$(2) \qquad Si_2N_2O + 4NaOH + H_2O \rightarrow 2Na_2SiO_3 + 2NH_3\uparrow.$$

A 1000°C sous courant d'hydrogène, l'oxynitrure reste inaltéré.

Dans l'oxygène pur, l'oxydation commence à se manifester dès 600 ou 700°C environ selon que le composé a été préparé à 900 ou 1000°C. Les prises de poids de différents échantillons, mesurées dans des conditions diverses, représentent, de façon reproductible, les 3/4 de la prise de poids théorique correspondant à la formation de silice. Le composé formé serait

donc un oxynitrure intermédiaire de formule $Si_8N_2O_{13}$. Il est blanc, et encore stable à 1450°C sous courant d'oxygène. Jusqu'à 1200°C, il est obtenu amorphe et, au contraire, bien cristallisé, à 1450°C. Son spectre Debye-Scherrer présente beaucoup d'analogies avec celui de la cristobalite α. La différence réside dans la présence de plusieurs raies faibles qu'il est possible d'indexer en attribuant à $Si_8N_2O_{13}$ une maille élémentaire dont les paramètres seraient :

$$a = b = 2a' = 2b' = 9{,}942\ \text{Å},$$
$$c = 2c' = 13{,}836\ \text{Å},$$

a', b', c' étant les paramètres de la cristobalite α.

En admettant un encombrement analogue de la maille pour l'oxynitrure et la cristobalite α, soit $Z = 4$, on trouve pour la densité de celle-ci $d_{calc} = 2{,}34\ g/cm^3$ et pour la densité de celui-là $d_{calc} = 2{,}24\ g/cm^3$ qui s'accorde avec la valeur expérimentale $d_{exp} = 2{,}28\ g/cm^3$.

Enfin, chauffé sous courant d'ammoniac, à 1250°C, Si_2N_2O conduit à la formation de la seule variété α du nitrure de silicium, réaction que n'ont pas observée Schumb et Lefever ([5]) au cours de la purification de leur produit par ce moyen, mais leur expérience était de courte durée.

Réaction à température élevée. — On peut, par ailleurs, obtenir le nitrure Si_3N_4 par action de l'ammoniac sur la silice de départ. Cette seconde réaction qui exige une température nettement plus élevée (nous avons opéré à 1250°C) a lieu selon



(3) $$3SiO_2 + 4NH_3 \rightarrow Si_3N_4 + 6H_2O.$$

Il se forme directement du nitrure de silicium cristallisé dans sa seule variété α comme l'indique le spectre Debye-Scherrer.

A l'exception de la méthode de Billy ([8]) qui nécessite un traitement thermique prolongé de Si_3N_4 amorphe, tous les procédés habituels de préparation du nitrure de silicium fournissent un mélange en proportions variables des variétés β et α, celle-ci étant, en général, un peu plus réactive que celle-là. Cette activité se manifeste dans l'action de l'oxygène sur le nitrure de silicium que nous avons obtenu. Alors que Billy ([8]) n'observe aucune transformation du nitrure de haute température, après plusieurs heures de chauffe à 1000°C et que Collins et Gerby ([9]) concluent dans le même sens en n'observant un début d'oxydation qu'à partir de 1200°C, l'oxydation de notre produit, suivie à la thermobalance, commence à se manifester dès 950°C environ. La vitesse de réaction ne devient notable que vers 1100°C et est assez élevée à 1400°C. A 975°C, en régime isotherme, il est possible d'observer un arrêt de la réaction dû, probablement, au frittage et à l'enrobement des grains de nitrure. Aucun stade intermédiaire n'intervient dans l'oxydation, les seules phases détectées à l'analyse radiocristallographique étant le nitrure de départ et la cristobalite.

Signalons enfin que la silice que nous avons préparée, reste amorphe mais perd une grande partie de sa réactivité si on la chauffe à 1000°C sous azote pendant 40 h. Sa nitruration par l'ammoniac est encore possible à 1250°C, mais elle reste très lente et ne donne aucun produit cristallisé.

(*) Séance du 6 mars 1967.

(1) J. C. Gilles et R. Collongues, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1084.
(2) A. M. Lejus, J. Théry J. C. Gilles et R. Collongues, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1534; *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 157.
(3) R. Collongues, J. C. Gilles et A. M. Lejus, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 2113; *Corrosion et Anticorrosion*, 12, 1964, p. 99.
(4) J. C. Gilles, *Rev. Hautes Tempér. et Réfract.*, (3), 2, 1965, p. 237.
(5) W. C. Schumb et R. A. Lefeveb, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 5882.
(6) C. Brosset et I. Idrestedt, *Nature*, 201, 1964, p. 1211.
(7) I. Idrestedt et C. Brosset, *Acta Chem. Scand.*, (8), 18, 1964, p. 1879.
(8) M. Billy, *Thèse*, Paris, 1959, *Ann. Chim.*, 4, 1959, p. 795.
(9) J. Collins et R. Gerby, *J. Metals*, 7, 1955, p. 512.

(*Laboratoire de Chimie minérale C, Faculté des Sciences, avenue du Général-Leclerc, Rennes-Beaulieu, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un appareillage d'analyse thermique sous pression. Application à l'analyse thermique différentielle dans le système eau-chlorure de baryum.* Note (*) de M. **Jean-Jacques Kessis**, présentée par M. Paul Pascal.

Un appareil d'analyse thermique sous pression est décrit. Il réduit notablement l'espace nuisible et permet d'opérer en analyse thermique différentielle. Le système H_2O-$BaCl_2$ a pu être ainsi étudié. Un invariant nouveau s'est manifesté : la péritexie du monohydrate à 209°C, donnant un demi-hydrate dont la participation aux équilibres solide-liquide n'avait pas encore été signalée.

Les appareils d'analyse thermique sous pression [(1), (2)], communément appelés bombes, comportent généralement une partie inférieure (corps) à cavité cylindrique contenant le produit à analyser et une partie supérieure formant couvercle et portant la gaine protège-couple. La jonction étanche entre ces deux parties est assurée grâce à un joint de cuivre, et l'assemblage, dans les modèles les plus simples, par un chapeau taraudé que l'on peut visser fortement sur le corps de bombe.

Avec une telle disposition, il est difficile d'éviter l'existence d'un espace vide entre le couvercle et la surface du mélange contenu dans la bombe. De plus, on ne peut tasser le produit comme il conviendrait car la gaine protège-couple doit pouvoir s'enfoncer dans la masse de mélange lorsqu'on place le couvercle. Il en résulte un espace nuisible supplémentaire entre les grains du produit, ainsi qu'une mauvaise conductibilité thermique et des affaissements en cours d'expérience; ces derniers peuvent provoquer des accidents parasites sur la courbe d'analyse thermique.

Les inconvénients de l'espace nuisible sont bien connus : au cours de l'expérience le constituant volatil du système étudié se sépare en partie de celui-ci et constitue dans l'espace nuisible une phase gazeuse sous une pression qui croît au cours de l'échauffement. La composition de l'ensemble des phases condensées qui se trouvent au voisinage du couple est donc modifiée de façon difficile à apprécier. Dans l'étude de mélanges comprenant l'eau, par exemple, il n'est pas toujours possible de faire l'analyse thermique des produits à très faible teneur en eau, car ceux-ci finissent par se déshydrater complètement à l'intérieur de la bombe.

L'appareil proposé (*fig.* 1), réalisé en acier inoxydable, a été conçu en vue de porter remède à ces inconvénients. Il comporte : une partie A comportant la gaine protège-couple; un couvercle simple C dont la partie étroite s'ajuste exactement à la cavité cylindrique de la pièce A; un joint annulaire en cuivre B; enfin un chapeau taraudé D fixant le couvercle. Les parties A et D comportent des pans pour faciliter le serrage et le desserrage. La partie A contient la substance étudiée qui est tassée par l'action d'une presse; elle est ainsi remplie sensiblement jusqu'au contact du

couvercle; l'espace nuisible est de cette manière réduit au minimum, tant au-dessus du mélange qu'entre les grains.

Cette bombe a été réalisée en vue de l'étude du système H_2O-$BaCl_2$. Du fait de la masse atomique élevée du baryum, la phase monohydrate, par exemple, ne contient que 8 % d'eau en poids. Aussi les essais dans une bombe classique s'étaient avérés peu satisfaisants : des accidents non reproductibles apparaissaient à l'échauffement des mélanges pauvres en eau. Cela était confirmé par l'absence de phénomènes au refroidissement et lors d'un second échauffement.

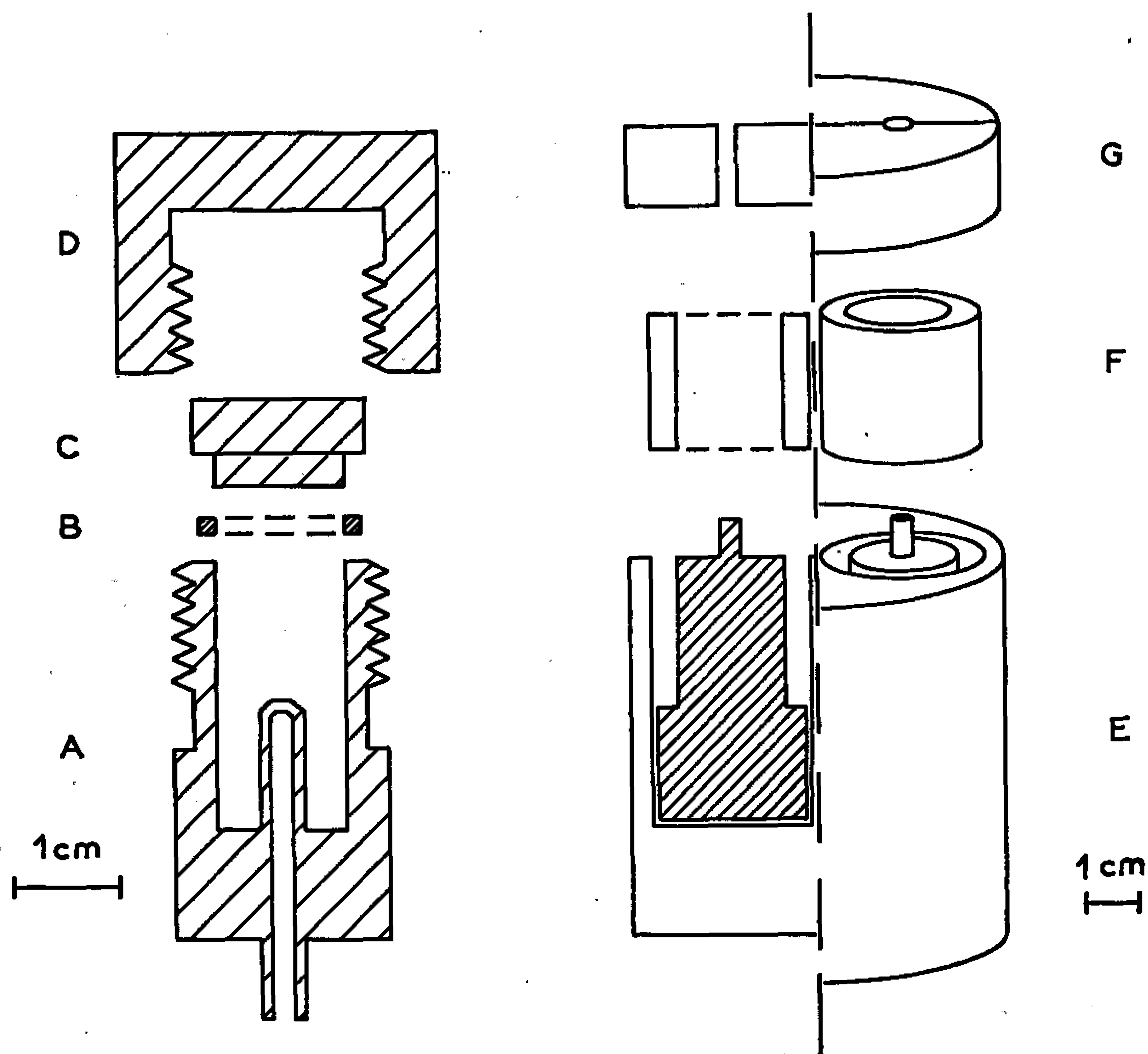


Fig. 1. — Appareillage d'analyse thermique différentielle sous pression.

Le nouvel appareil a été utilisé dans un montage différentiel (*fig.* 1) : deux bombes identiques, dont l'une contient le corps témoin — ici le chlorure de potassium — sont logées, après retournement, dans un bloc cylindrique d'aluminium E comportant deux cavités symétriques. Les deux bagues F et le couvercle G, en aluminium également, assurent le contact thermique et la répartition symétrique des températures. La moitié gauche de cet ensemble est représentée en coupe sur la figure. Deux couples « Thermocoax » permettent d'obtenir les courbes d'analyse directe et différentielle. Avec ce dispositif, les paliers d'invariance observés à l'échauffement sont retrouvés au refroidissement, ainsi que les accidents différentiels correspondants. Un second échauffement donne des résultats sensiblement identiques. Les inconvénients de l'espace nuisible sont donc fortement réduits.

Le diagramme d'équilibre (*fig.* 2) comporte trois invariants péritectiques A, B, C, situés à 105, 209 et 272°C, et concernant respectivement le dihydrate, le monohydrate et un demi-hydrate du chlorure de baryum, comme le montrent les graphiques de Tammann; les effets thermiques ont été mesurés par l'aire du pic différentiel et ramenés à l'unité de l'échelle moléculaire utilisée dans le diagramme.

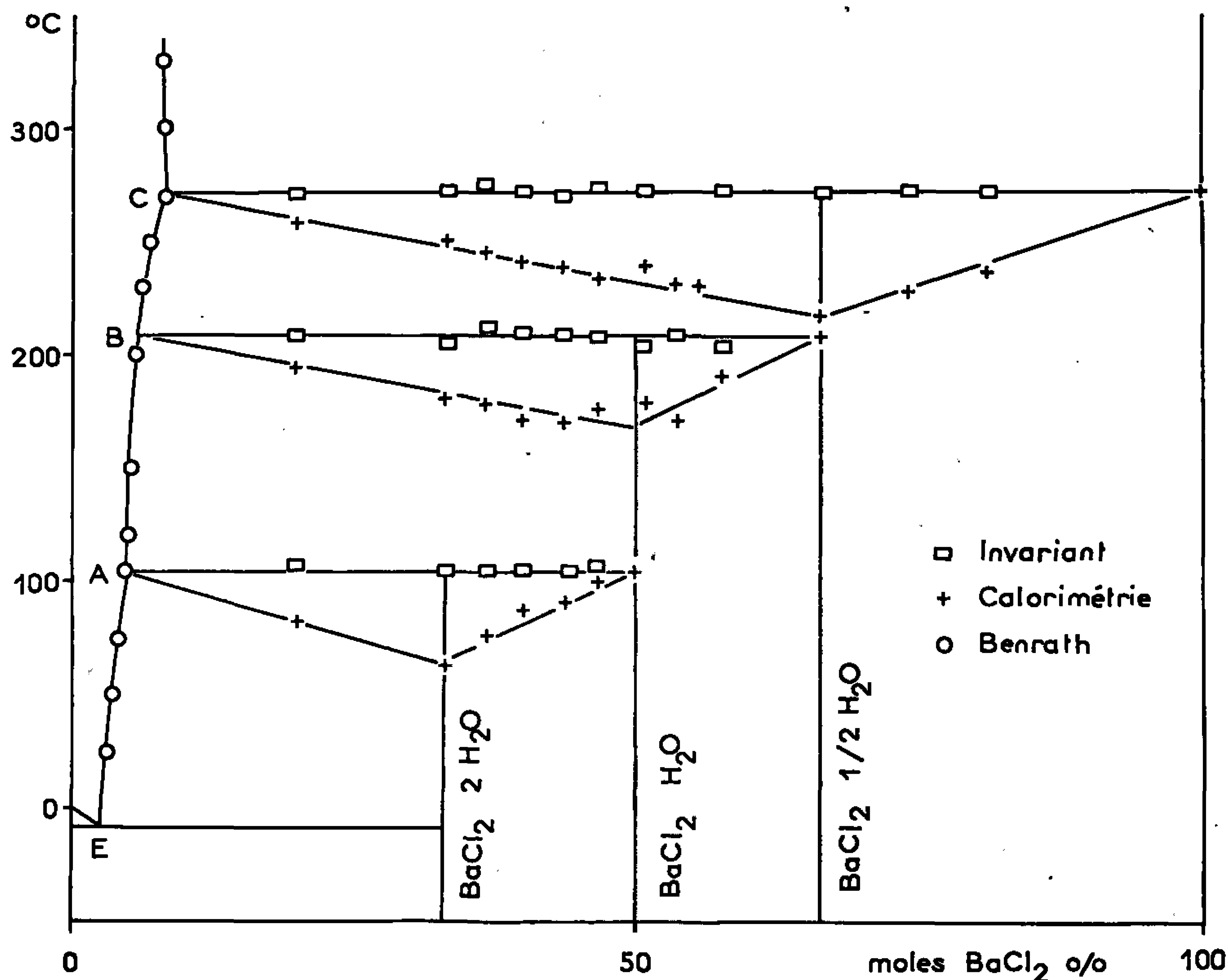


Fig. 2. — Le système eau-chlorure de baryum.

Benrath ([3]) opérant par mesures de solubilité, observait deux brisures à 102 et 270°, qu'il attribuait respectivement aux péritexies du dihydrate et du monohydrate. L'invariant nouveau à 209°C, qui est la véritable péritexie du monohydrate, ne s'était pas manifesté sur la courbe de solubilité du fait de sa faible thermicité.

Le demihydrate du chlorure de baryum a été signalé par Assarson ([4]) qui l'a mis en évidence par thermogravimétrie et radiocristallographie. Mais il apparaît ici pour la première fois dans les équilibres liquide-solide.

(*) Séance du 6 mars 1967.

([1]) Rollet et Bouaziz, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2578.
([2]) Milman et Bouaziz, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 7.
([3]) Benrath, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 247, 1941, p. 147.
([4]) Assarson, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 294, 1958, p. 330.

(*Laboratoire de Chimie minérale des Sels, Faculté des Sciences, 9, quai Saint-Bernard, Paris, 5e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de la réduction et de l'isomérie des acides 2-arsénio 18-molybdique et 2-phospho 18-molybdique.* Note (*) de MM. **Pierre Souchay, Roland Contant** et **Jean-Marc Fruchart**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les acides 2-arsénio et 2-phospho 18-molybdiques ont été réduits sur électrode de platine en milieu acide, ce qui a permis de mettre en évidence trois stades de réduction à 2, 4 et 6 e^-.

Mise en évidence d'isomères par polarographie et spectrophotométrie.

La réduction partielle des 2-phospho 18-molybdates a été étudiée par Wu [1]. Par voie chimique et suivant le réducteur employé (SO_4Fe; $HI + NaHSO_3$ et $HI + H_2S$) il a préparé des composés dans lesquels 2, 4 et 6 Mo (VI) étaient remplacés par Mo(V).

Nous avons repris l'étude par voie électrolytique sur les acides 2-phospho et 2-arsénio 18-molybdiques afin de préciser les conditions d'obtention et d'existence de leurs dérivés réduits.

Les acides 2-arsénio 18-molybdique et 2-phospho 18-molybdique étant très oxydants ne sont pas polarographiables à l'électrode à goutte de mercure. Les polarogrammes ont donc été effectués sur électrode de platine tournante [2]. En milieu acide, on observe quatre vagues de réduction dont les trois premières ont des hauteurs égales correspondant à deux électrons et la quatrième, très proche de la décharge des ions H^+, une hauteur double de chacune des autres. Ces vagues se déplacent vers les potentiels négatifs lorsque le pH augmente. En milieu $HClO_4$ 0,5 M les potentiels de demi-vague par rapport à l'électrode à calomel saturée sont les suivants :

pour $[(AsO_4)_2(MoO_3)_{18}]H_6$: + 0,48, + 0,36, + 0,19 et — 0,17 V;

pour $[(PO_4)_2(MoO_3)_{18}]H_6$: + 0,46, + 0,34, + 0,16 et — 0,14 V.

Les composés correspondant aux trois premières vagues de réduction ont été obtenus en solution acide de concentration 3.10^{-2} à 2.10^{-1} en molybdène, par électrolyse à potentiel contrôlé sur cathode de platine (et sous atmosphère inerte pour les plus réduits). L'avancement de la réduction a été suivi par coulométrie et vérifié par titrage au permanganate.

Appelons n le nombre de Mo (VI) (sur les 18) réduits à l'état de Mo (V); en portant les potentiels redox et les densités optiques à une longueur d'onde convenablement choisie en fonction de n (*fig.* 1), on observe trois points d'équivalence pour $n = 2$, $n = 4$ et $n = 6$ correspondant à des composés que nous noterons respectivement II, IV et VI. Les polarogrammes de ces composés sont représentés (*fig.* 2) pour l'acide 2-phospho 18-molybdique à pH 2. On note que la première vague (II), puis la deuxième (IV) et la troisième (VI) passent successivement sans changement dans la partie anodique, montrent ainsi la réversibilité et la rapidité de la réaction à l'électrode.

La mesure de l'indice de potentiel ($E_{3/4}$-$E_{1/2}$) sur les courbes redox confirme bien les étapes de deux électrons pour les stades II et IV. Par contre, pour le stade VI, cet indice est supérieur à la valeur théorique, ce qu'on ne remarque pas dans un milieu eau-éthanol à 50 % en volume.

Lorsqu'on poursuit la réduction en milieu acide, on ne peut obtenir le composé X qui correspondrait à la quatrième vague. Il y a vraisemblablement destruction de l'hétéropolyacide, la hauteur totale du polarogramme diminuant.

Les zones de stabilité des dérivés réduits sont plus étendues que celles des non réduits. Ainsi, alors que les composés non réduits ont leur domaine de stabilité limité entre les fortes acidités et pH 3 environ, les composés II

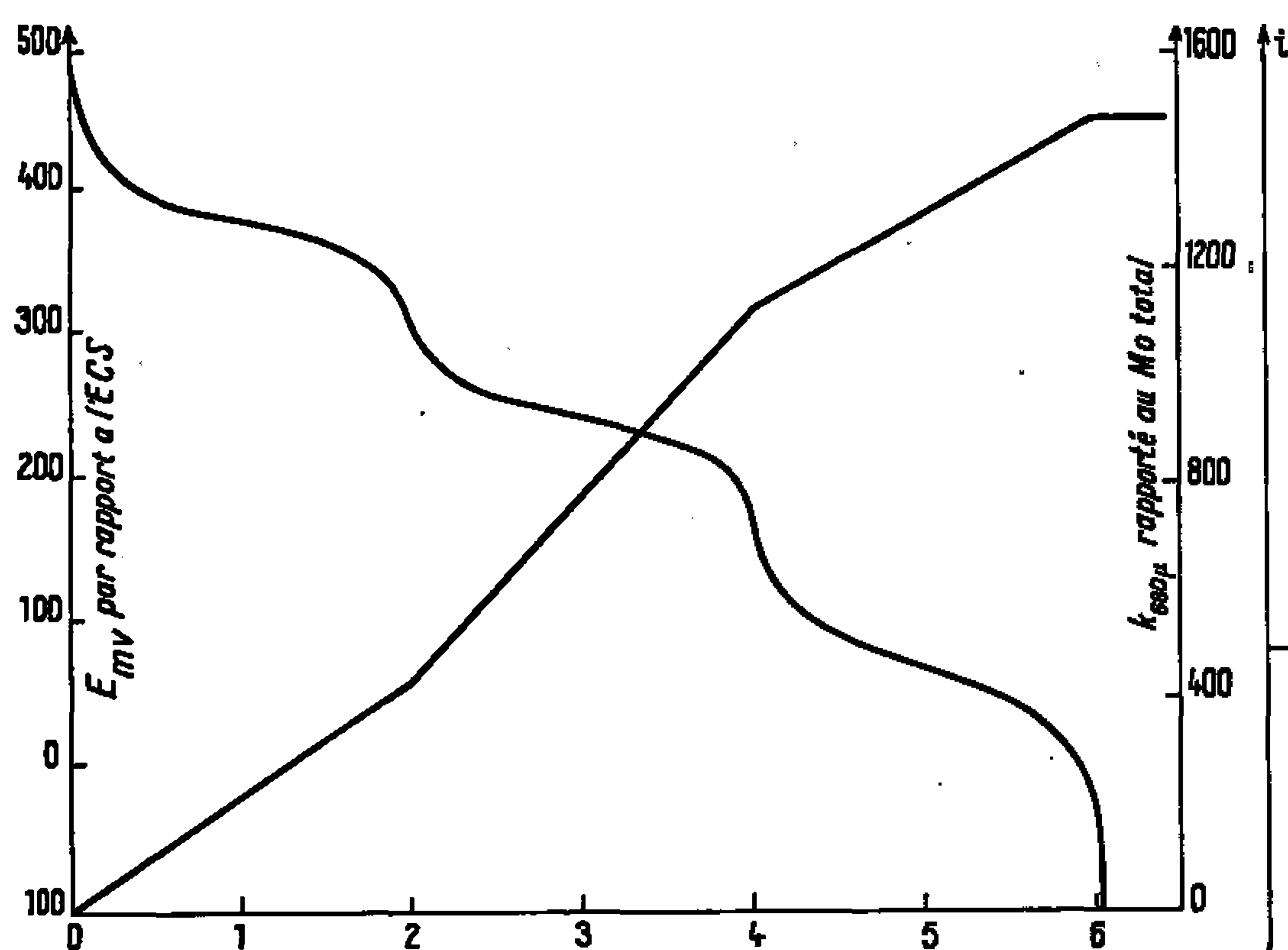


Fig. 1.

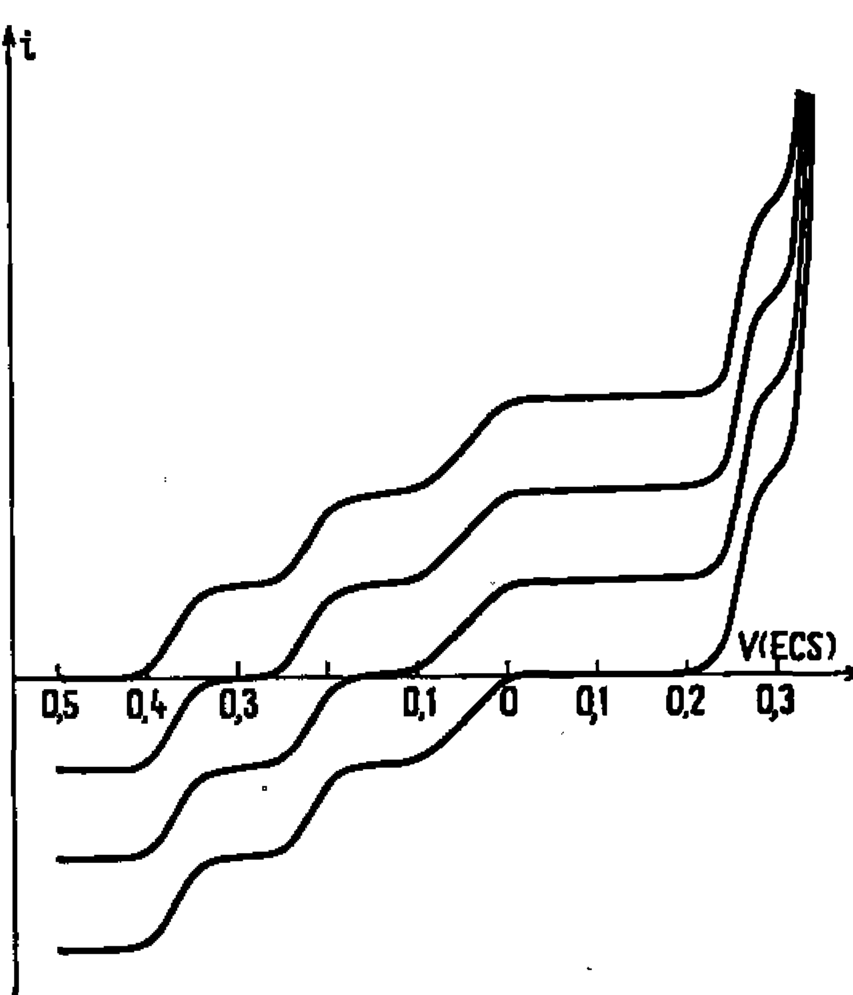


Fig. 2.

sont stables en milieu acide, et jusqu'à pH 5. Au-delà de ce pH, on constate une dismutation en IV et produits de décomposition du dérivé non réduit.

Les composés IV et VI sont stables respectivement jusqu'à pH 7-8 et 11-12. Contrairement à ce qui a été mis en évidence ([3]) sur les composés tungstiques et sur la série 12-molybdique, on n'observe jamais, quel que soit le pH, de stade de réduction à un électron.

Les polarogrammes d'acides réduits effectués quelques heures après leur préparation montrent un déplacement des potentiels de demi-vague vers des valeurs plus positives, sauf en ce qui concerne le dérivé phosphomolybdique II dont le polarogramme reste inchangé. Dans le même temps, les spectres sont modifiés (*fig.* 3). La transformation est plus rapide pour les composés arséniomolybdiques que pour les composés phosphomolybdiques et d'autant plus rapide que l'acide est plus réduit. En milieu HCl_4 0,5 M, les potentiels de demi-vague sont alors :

pour $[(AsO_4)_2(MoO_3)_{18}]H_6$: + 0,55, + 0,43, + 0,25 et — 0,10 V;

pour $[(PO_4)_2(MoO_3)_{18}]H_6$: + 0,53, + 0,41, + 0,22 et — 0,07 V.

La réoxydation en milieu aqueux des solutions de dérivés réduits évoluées conduit aux composés non réduits initiaux. Cependant, en réoxydant dans un milieu stabilisant ([2]) (éthanol à 95 %, on mélange eau-dioxanne à 50 % en volume), on obtient pour l'acide non réduit le polarogramme des formes évoluées. Ainsi en réoxydant une solution évoluée concentrée d'acide 2-arsénio 18-molybdique réduit dans le dioxanne à 50 %, nous avons pu obtenir le sel de potassium de la « forme instable ». On vérifie par polarographie que la solution de ce sel dans un mélange eau-dioxanne en milieu acide correspond bien à la forme évoluée (*fig.* 4). Le spectre de ce composé diffère dans le visible, de celui de la forme initiale, l'absorption étant environ deux fois plus grande.

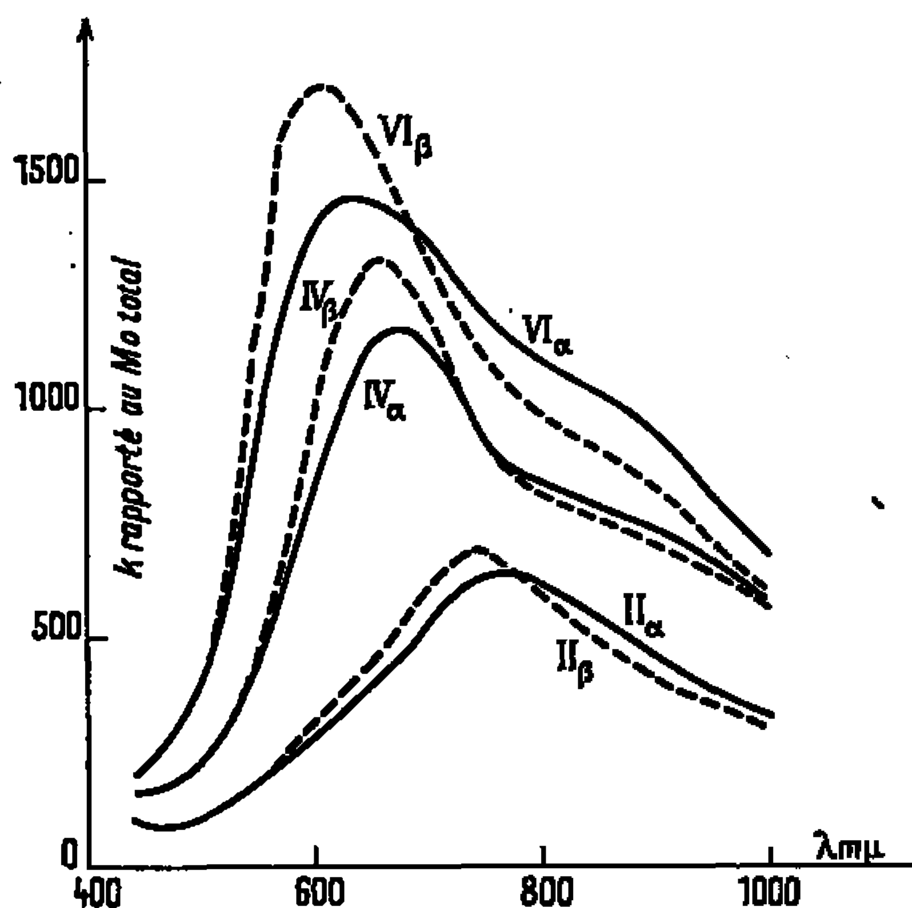


Fig. 3.

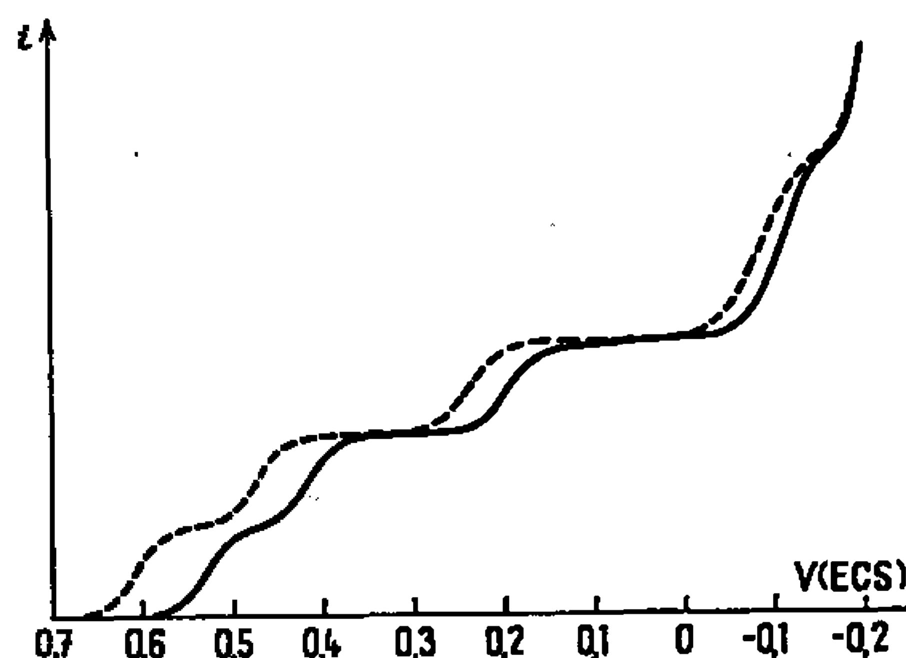


Fig. 4.

Spectre des acides 2-arsénio 18-molybdiques réduits à pH 2.

L'étude polarographique et spectrographique des acides phospho et arsénio 12-molybdiques et de leurs dérivés réduits a montré que cette transformation n'est pas un passage de la série 9 à la série 12.

Nous pouvons conclure qu'il s'agit de deux isomères différents que nous appellerons α et β, l'isomère β étant, par analogie avec la série 12, celui qui a les potentiels les plus positifs; la forme stable courante est l'isomère α.

(*) Séance du 20 février 1967.

([1]) Wu, *J. Biol. Chem.*, 43, 1920, p. 189.
([2]) R. Massart et P. Souchay, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1297.
([3]) P. Souchay, R. Massart et G. Hervé, *International Congress of Polarography*, Kyoto, 1966.

(*Laboratoire de Chimie IV, 8, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Polymérisation de l'éthylène-diamino-tétraacétato-mercurate* (II) *de sodium*. Note (*) de MM. SERGE COMBET, GUY LESGARDS et Mme JEANNINE BARATTI, présentée par M. Georges Champetier.

Les propriétés coordinatives du cation Hg (II) expliquent la polymérisation croissante de l'ion complexe éthylène-diamino-tétraacétato-mercurate avec l'acidification du milieu. Un polymère insoluble instable et une forme cristalline définie ont été obtenus.

L'éthylène-diamino-tétraacétato-mercurate (II) de sodium Na_2HgY obtenu par action directe de l'oxyde mercurique rouge en suspension dans une solution aqueuse du sel disodique Na_2H_2Y a été étudié par Schwarzenbach [1] qui a prouvé en particulier l'existence en milieu alcalin d'un anion $[Hg(OH)Y]^{3-}$ et, en milieu acide, d'un anion $[HgHY]^-$. Cependant, malgré d'autres études partielles [[2], [3]], l'existence d'une polymérisation de certains de ces complexes n'a jamais été soupçonnée; nous estimons que la connaissance de ce phénomène permet d'éclaircir la réactivité du complexe en tenant compte des observations des divers auteurs.

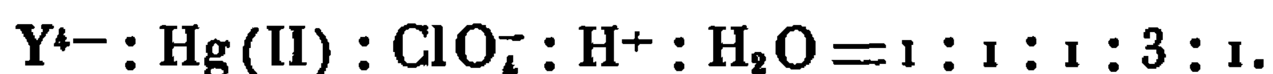
Une étude cryoscopique au point de transition du sulfate de sodium décahydraté des solutions de $Na_3[Hg(OH)Y]$ acidifiées par H_2SO_4 dans des proportions x variables permet de préciser la valeur du degré moyen de condensation n en fonction de la molalité m_2 et de x.

Espèce prépondérante.	$[Hg(OH)Y]^{3-}$.					$[HgY]^{2-}$.
x	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
$m_2 = 0,45$	1	1,23	1,54	1,89	2,38	2,90
$m_2 = 0,15$	1	1,19	1,37	1,61	2,00	2,34
$m_2 = 0,08$	1	—	—	—	—	1,94
	$[HgY]^{2-}$.				$[HgHY]^-$.	
x	1,2	1,4	1,6	1,8	2	2,2
$m_2 = 0,45$	3,27	3,62	4,13	4,63	5,26	Précipité
$m_2 = 0,15$	2,56	2,70	2,70	2,70	2,64	2,67
$m_2 = 0,08$	2,13	2,22	2,18	2,04	1,89	1,72

En milieu basique ($x = 0$), le complexe $[Hg(OH)Y]^{3-}$ se trouve entièrement sous la forme monomère. Lorsqu'on passe à la forme $[HgY]^{2-}$ pour $x = 1$ au voisinage de pH égal à 6, le degré moyen de condensation tend vers la valeur 3, à concentration m_2 suffisamment élevée [4]. Pour des valeurs de x supérieures à 1, il augmente encore, et l'on se trouve limité, en ce milieu saturé de sulfate de sodium, par la précipitation assez rapide des solutions concentrées au-delà de $x = 2$.

D'autre part, cette polymérisation provoquant un accroissement sensible de viscosité spécifique de la solution, est facilement décelable par le déplacement des courbes de titrage acidobasiques sous l'influence de la dilution.

Le phénomène peut même conduire à un changement de phase intéressant. A la température ambiante et en milieu aqueux l'addition progressive d'acide perchlorique à des solutions concentrées (0,5 M) de Na_2HgY conduit rapidement à l'apparition temporaire d'une gomme blanche qui se redissout progressivement par agitation. A température supérieure (30°C), cette précipitation n'a pas lieu. Enfin, dans ces deux cas, la solution laisse déposer des cristaux incolores, rapidement à 20°C si la solution est concentrée (0,5 M) et seulement en quelques heures si elle est assez diluée (jusqu'à 0,01 M) ou si la température est plus élevée. Après recristallisation, l'analyse révèle une composition constante :



$$Y^{4-} : Hg(II) : ClO_4^- : H^+ : H_2O = 1 : 1 : 1 : 3 : 1.$$

Mais à concentration trop élevée (8 M) en acide perchlorique le complexe est détruit avec précipitation de l'acide éthylène diamine tétracétique peu soluble.

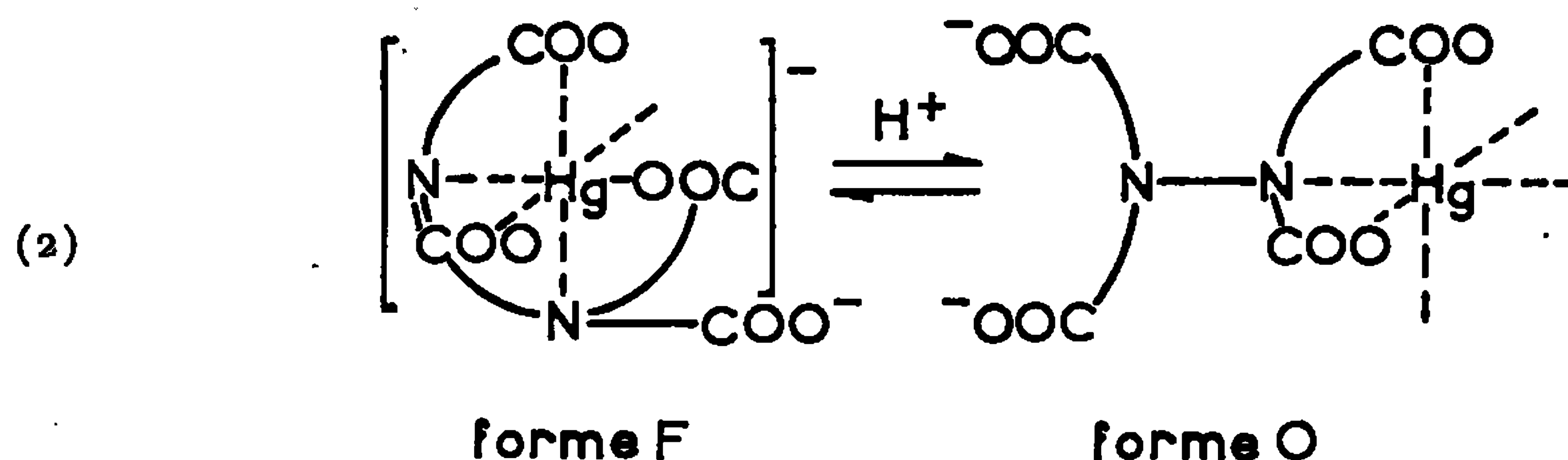
Par analogie avec d'autres complexes [(5), (6)], la forme non condensée $[Hg(OH)Y]^{3-}$ stable en milieu alcalin peut avoir une structure pentadentate avec un groupe acétate libre, la sixième position de coordinence étant occupée par un groupement hydroxo qui peut d'ailleurs être substitué par un ion halogénure X^- en donnant $[HgXY]^{3-}$ monomère stable. Le passage normal de la forme hydroxo à la forme *aquo* par acidification [(7), (8), (9)] s'accompagne ici d'une polymérisation qui ne peut être attribuée à un pontage mercure-groupe acétate libre. Cette polymérisation, pressentie pour le complexe de l'éthylène diamine avec le chlorure mercurique (10), a son origine dans la stabilisation très marquée du système coordiné N-Hg(II)-N par une disposition axiale (11) qui ne peut être réalisée dans la forme monomère $[Hg(H_2O)Y]^{2-}$ où la liaison azote-cation central est justement plus faible que dans le cas des autres cations divalents de transition [(12), (13)]. En effet la stabilité réduite de l'une des liaisons N-Hg(II) est liée à l'aptitude exceptionnelle du complexe mercurique à se protoner sur l'un des atomes d'azote (12) :



$$(1) \qquad HgY^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HgHY^-.$$

Dans cette réaction (1), on peut envisager les structures (2) pour les ions complexes :

(2)



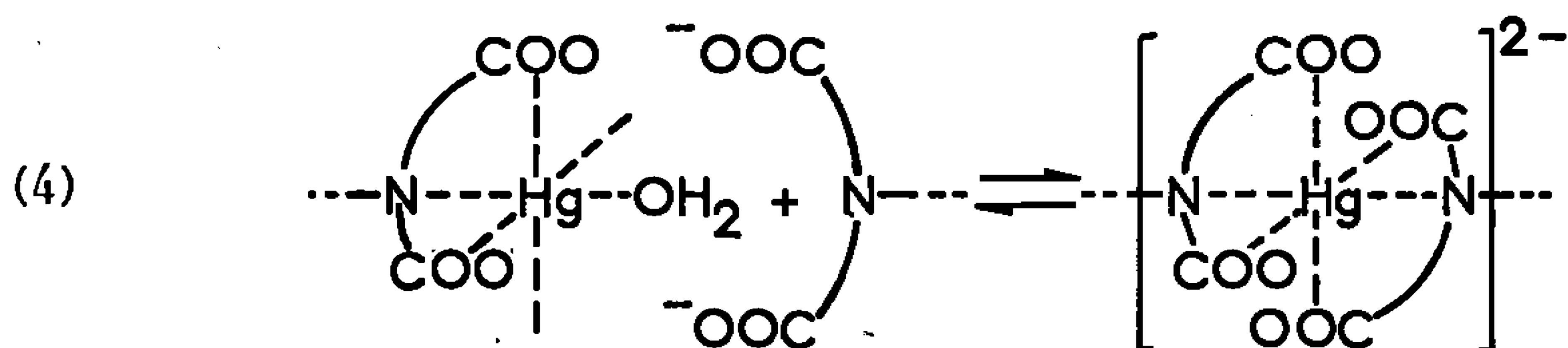
Le passage à la forme ouverte O s'accompagne dans cette hypothèse de la dissociation d'un groupe bifonctionnel aminoacétate et, par suite, l'enthalpie ΔH_1 de la réaction (1) doit être la somme de l'enthalpie de dissociation ΔH_2 d'un complexe Hg(II)-glycine, par exemple, et de l'enthalpie ΔH_3 d'addition d'un premier proton sur Na_4Y, selon l'équation (3) :

(3) 
$$Y^{4-} + H^{+} \rightleftharpoons HY^{3-}.$$

Nous trouvons, par titrages à faible concentration (10^{-2} M), entre 25 et 40°C, $\Delta H_1 = -1{,}0 \pm 0{,}15$ kcal.mole^{-1} et ΔH_2 peut être évalué à $+4{,}6 \pm 0{,}3$ kcal.mole^{-1}, ce qui donnerait $\Delta H_3 = -5{,}6 \pm 0{,}45$ kcal.mole^{-1}. Or nous mesurons expérimentalement $\Delta H_3 = -5{,}4 \pm 0{,}15$ kcal.mole^{-1}, ce qui confirme l'hypothèse ci-dessus.

Il est alors possible d'envisager en milieu non acide l'existence d'un équilibre pour le complexe aquo $[Hg(H_2O)Y]^{2-}$ entre la forme F et la forme O qui, par ailleurs, a été utilisée comme étape intermédiaire dans des études cinétiques d'échange de cations divalents ([14]).

La forme O peut donner une réaction d'autoaddition avec élimination d'une molécule d'eau et établissement d'une liaison axiale privilégiée N-Hg(II)-N selon l'équation (4) :

(4) 

Ce mécanisme rend compte de la formation de polymères $(HgY)_n^{2n-}$ pouvant exister sous forme cyclique pour $n = 3$ en milieu neutre. En milieu acide, le déplacement de l'équilibre (2) conduit à l'allongement de la chaîne linéaire jusqu'à des formes insolubles ne représentant d'ailleurs pas l'état le plus stable. En effet, l'attaque des protons à concentration élevée finit par dépolymériser le complexe, ce qui aboutit à la séparation de l'espèce cristalline définie : $H_3[Hg(ClO_4)(H_2O)Y]$. En particulier si la solution de départ est assez diluée pour que la polymérisation intermédiaire soit faible, l'acidification conduit directement aux cristaux ci-dessus.

(*) Séance du 27 février 1967.

(1) G. Schwarzenbach et G. Anderegg, *Helv. Chim. Acta*, 40, 1957, p. 1773.
(2) R. W. Schmid et C. N. Reilley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 5513.
(3) T. Goffart, G. Michel et G. Duychaerts, *Anal. Chim. Acta*, 9, 1953, p. 184.
(4) G. Lesgards et S. Combet, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 925.
(5) W. C. E. Higginson, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 2761.

([6]) G. S. SMITH et J. L. HOARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 556.
([7]) G. SCHWARZENBACH, *Helv. Chem. Acta*, 32, 1949, p. 839.
([8]) I. A. W. SHIMI et W. C. E. HIGGINSON, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 260.
([9]) R. A. CARE et L. A. K. STAVELEY, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 4571.
([10]) G. NEWMANN et D. B. POWELL, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 477.
([11]) R. D. GILLARD et H. M. IRVING, *Chemical Reviews*, 1965, p. 603.
([12]) D. T. SAWYER et J. E. TACKETT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2390.
([13]) G. SCHWARZENBACH et G. ANDEREGG, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 282, 1955, p. 286.
([14]) D. W. MARGERUM, D. L. JANES et H. M. ROSEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 4463.

(*Département de Chimie physique et minérale,*
Laboratoire de Physicochimie ionique et macromoléculaire,
Faculté des Sciences,
place Victor-Hugo, Marseille, Bouches-du-Rhône.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Trimérisation cyclique de l'acétylène par le bimésitylcobalt.* Note (*) de MM. **Pierre Mauret** et **Antoine Gaset**, présentée par M. Georges Champetier.

A des températures comprises entre — 20 et — 70°C, l'acétylène est polymérisé catalytiquement en solide amorphe et, en même temps, trimérisé stœchiométriquement en benzène par le bimésitylcobalt préparé selon la méthode de Zeiss.

En atmosphère inerte et à une température inférieure à —10°C, la réaction du bromure de cobalt sur le bromure de mésitylmagnésium en solution dans le tétrahydrofuranne (THF) conduit, selon Zeiss ([1]), Tsutsui ([2]) et Costa ([3]), à la formation de bimésitylcobalt.

Nous avons préparé le bromure de mésitylmagnésium en atmosphère d'azote à partir de 0,1 mole de bromomésitylène; le dosage iodométrique selon la méthode de Job et Reich ([4]) indique un rendement de 65 % très voisin de celui (64 %) indiqué par Karasch ([5]). Cependant, l'attaque du magnésium est presque totale et par analyse chromatographique des solutions magnésiennes avant ou après hydrolyse, on ne retrouve que 4 % de bromomésitylène; on peut vérifier, de plus, l'absence presque constante de bimésityle; il n'y a pas réaction de couplage au cours de la synthèse du magnésien.

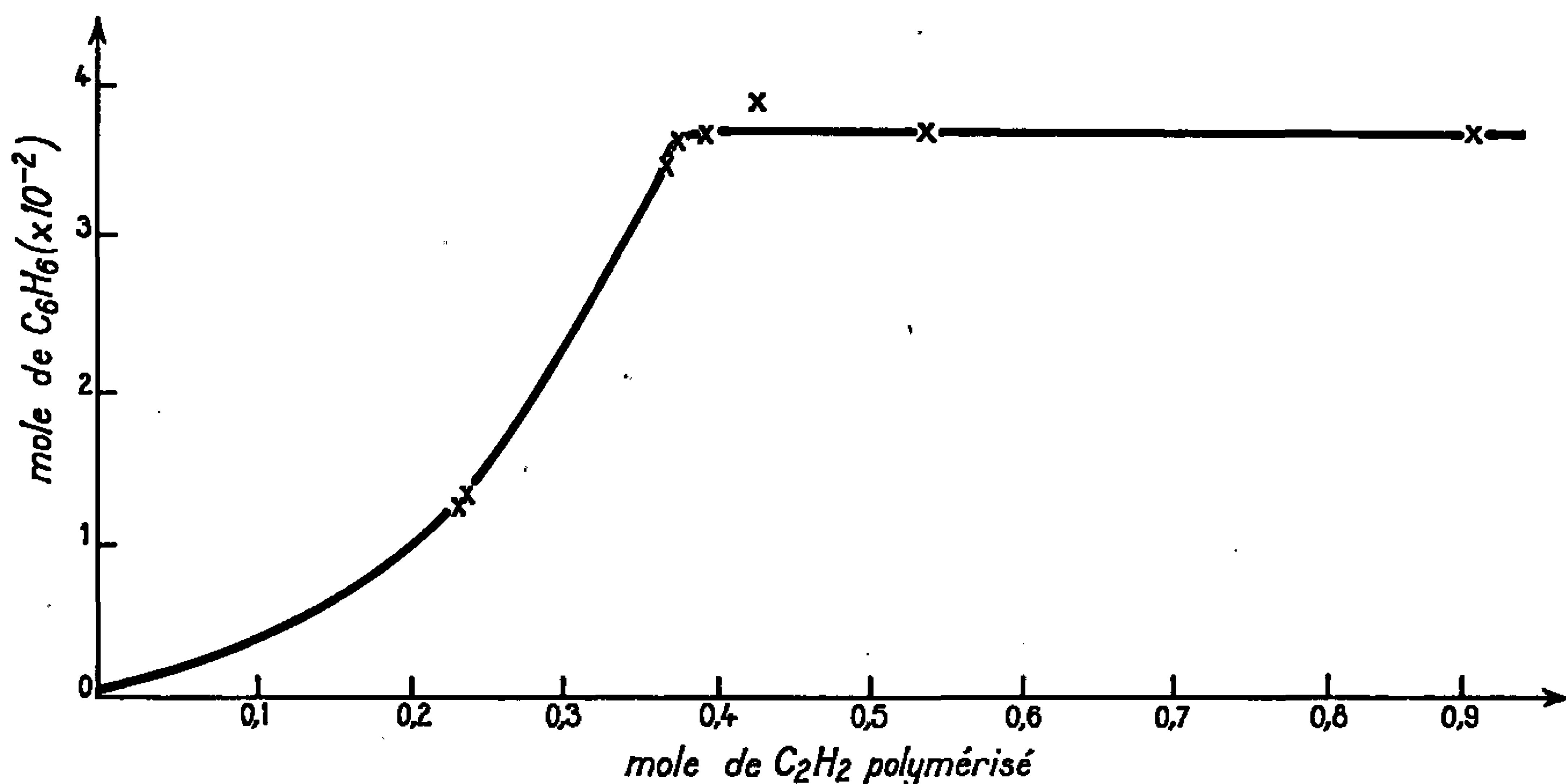
Lorsqu'on traite le bromure de mésitylmagnésium entre —20 et —70°C par une solution de 0,05 mole de bromure de cobalt anhydre en solution dans le THF, on obtient un précipité de couleur verdâtre qui serait selon Tsutsui ([2]) le tétrahydrofurannate de bimésitylcobalt et selon Costa ([3]) le complexe $[C_6H_2(CH_3)_3]_2Co.C_6H_2(CH_3)_3MgBr.THF$.

L'hydrolyse à température ordinaire de ce dérivé organique du cobalt nous a conduits à la formation de 0,018 mole de bimésityle; le rendement calculé à partir du bromomésitylène est voisin de 36,5 %. Notons que Gilman ([6]) et Wendell ([7]) ont obtenu des rendements de 20 à 22 % dans des conditions un peu différentes : le premier hydrolysait le produit de la réaction du bromure de cobalt avec le bromure de mésitylmagnésium dans le mélange éther-benzène à —20°C; le second hydrolysait le produit de la réaction du chlorure de cuivre sur le bromure de mésitylmagnésium en solution éthérée.

Zeiss ([1]) signale que le bimésitylcobalt est instable aux températures supérieures à 0°C. En utilisant le rapport moléculaire indiqué par Tsutsui et Zeiss, nous observons, en effet, que le précipité bleu-vert noircit très rapidement à la température ordinaire. Nous avons suivi cette décomposition thermique par analyse chromatographique; on note la formation progressive de bimésityle, dont on obtient au maximum 0,018 mole (soit 36 %) après 40 h. En admettant que cette décomposition est totale, on peut également estimer qu'il s'est formé 0,018 mole de bimésitylcobalt.

Nous avons constaté que le complexe paraît beaucoup plus stable lorsque la quantité de bromure de cobalt introduite est précisément de 0,018 mole. Il se forme alors un précipité jaune légèrement teinté en vert qui conserve sa couleur pendant une dizaine d'heures à 20°C et noircit ensuite très lentement.

A des températures comprises entre —20 et —70°C, nous avons remarqué que le bimésitylcobalt réagit sur l'acétylène en donnant d'abord un composé rouge vif dont la teinte devient progressivement plus foncée. La quantité d'acétylène fixée atteint une limite à —20 et —40°C, tandis qu'à —70°C elle a pu être poursuivie jusqu'au remplissage du réacteur par un polymère solide interdisant l'agitation.



Depuis les travaux de Job et Champetier [8], de nombreux auteurs ont confirmé que les produits résultant de l'action des halogénures métalliques sur les organomagnésiens mixtes étaient susceptibles de transformer l'acétylène en polymère solide amorphe [9].

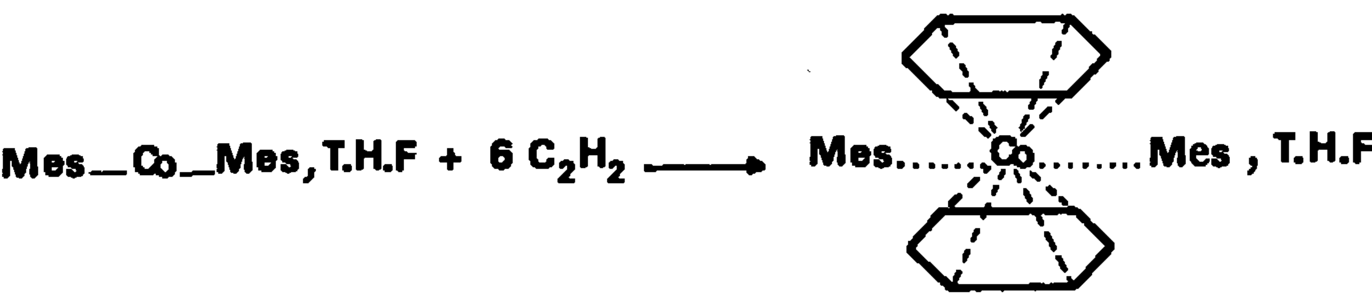
En 1961, Tsutsui et Zeiss [1] ont mis en évidence la trimérisation catalytique du butyne-2 en hexaméthylbenzène par le bimésitylcobalt à —50°C. Cependant Zeiss [10] a estimé que l'acétylène ou les acétyléniques vrais ne pouvaient donner lieu à de semblables réactions en raison de leur caractère acide.

Dans nos expériences, nous avons obtenu le polymère solide amorphe, mais l'analyse chromatographique montre qu'il y a formation simultanée de benzène; l'identification de ce trimère et l'absence d'autres télomères sont confirmées par spectrographie ultraviolette et infrarouge.

Les analyses quantitatives de benzène formé nous ont apporté les précisions suivantes :

A. Quelle que soit la température choisie entre —20 et —70°C et en utilisant 0,05 mole de bromure de cobalt pour 0,1 mole de magnésien,

la quantité de benzène correspond à la stœchiométrie : 0,036 mole de benzène pour 0,018 mole de bimésitylcobalt; on peut supposer que le benzène provient, lors du réchauffement du réacteur, de la destruction d'un complexe intermédiaire « bisbenzène-bimésitylcobalt » :



Par contre, la quantité de polymère solide formé augmente avec le poids d'acétylène fixé (tableau I, courbe).

TABLEAU I.

Polymérisation de l'acétylène par 0,018 *mole de bimésitylcobalt.*

Température (°C)	C_2H_2 fixé en grammes.	C_2H_2 fixé en mole.	C_6H_6 formé en grammes.	C_6H_6 formé en mole.	Polymère solide (g).
—20.........	10,3	0,43	2,8	0,036	7,3
—40.........	9,9	0,4	2,8	0,036	6,8
—70.........	14	0,6	2,8	0,036	10,7
—70.........	23,2	0,98	2,9	0,037	19,7

B. En utilisant des quantités de bromure de cobalt égales à la stœchiométrie, soit 0,018 mole, on obtient la quantité de benzène attendue, soit 0,036 ± 0,002 mole; en prenant 0,009 mole de bromure de cobalt il se forme 0,018 ± 0,002 mole de benzène (tableau II, essais 1, 2, 3; courbe).

TABLEAU II.

Trimérisation cyclique de C_2H_2 *à* — 70°C.
Influence de la teneur en $CoBr_2$ (1, 2, 3).
Influence de la quantité de C_2H_2 fixée (4, 5).

	Mole de $CoBr_2$.	C_2H_2 fixé en grammes.	C_2H_2 fixé en mole.	C_6H_6 formé en grammes.	C_6H_6 formé en mole.	Bimésityle formé (%).
1.........	0,018	11,1	0,43	3	0,038	2,1
2.........	0,018	9,6	0,37	2,8	0,036	1,4
3.........	0,009	10,9	0,42	1,25	0,016	0
4.........	0,05	6,3	0,24	1	0,013	3,3
5.........	0,018	6,4	0,24	1,05	0,0135	1,4

C. Si on limite la durée de passage de l'acétylène afin que la quantité d'acétylène fixée soit insuffisante (moins de 0,3 mole dans nos expériences) la quantité de benzène obtenue est inférieure à la stœchiométrie (tableau II, essais 4 et 5); il se forme en même temps une quantité de polymère solide correspondant exactement à l'acétylène non cyclisé.

D. Après le passage de l'acétylène on ne retrouve le bimésityle qu'en faible quantité (tableau II).

On peut alors conclure que :

1° la trimérisation de l'acétylène en benzène par le bimésitylcobalt est une réaction stœchiométrique dans les conditions de nos essais.

2° la formation de polymère solide à partir de l'acétylène est une réaction catalytique.

3° Les réactions 1 et 2 sont simultanées.

Le fait qu'on ne retrouve presque pas de bimésityle lorsque la polymérisation a eu lieu, peut s'interpréter ainsi : la formation de bisbenzène-cobalt aux dépens de bisbenzène-bimésitylcobalt libère des radicaux mésityles qui amorcent aussitôt la polymérisation non cyclique de l'acétylène.

(*) Séance du 27 février 1967.

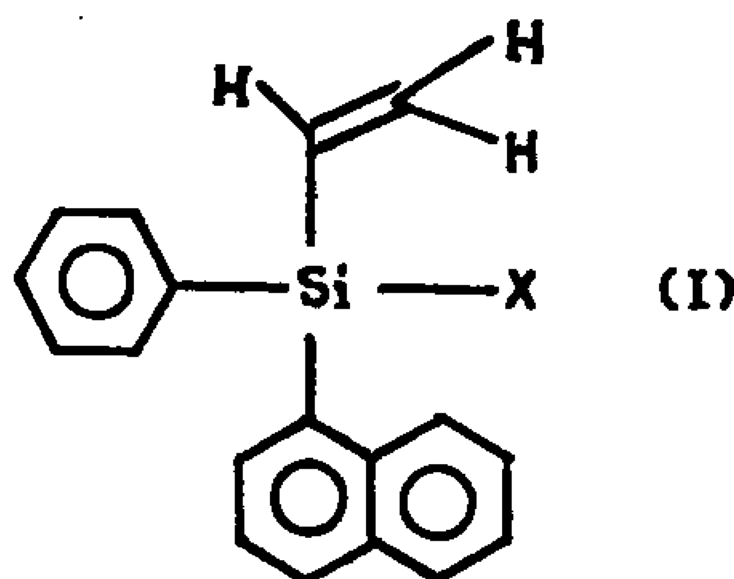
(1) H. Zeiss et M. Tsutsui, *Org. Biological Chem.*, 1961, p. 825-827.
(2) M. Tsutsui, *Am. Ny. Acad. Sci.*, 93, 1961, p. 133-146.
(3) G. Costa, G. Mestroni et G. Boscarato, *La Ricerca Scientifica*, 1964, Anno 34, série 2, vol. 7, n° 2.
(4) A. Job et A. Reich, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 4e série, 33, 1923, p. 1414.
(5) M. S. Karasch et O. Reinmuth, *Grignard Reactions of nonmetallic substances*, 1954.
(6) H. Gilman et M. Lichtenwalter, *J. Amer. Chim. Soc.*, 61, 1939, p. 957.
(7) Wendell, W. Moyer et R. Adams, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 1929, p. 630-638.
(8) A. Job et G. Champetier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 47, 1930, p. 279.
(9) G. Champetier et M. Martinoff, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 11, 1961, p. 2083-2087.
(10) H. Zeiss, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1500-1506.

(*Institut national des Sciences appliquées, Département de Chimie industrielle, avenue de Rangueil, Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de vinyl-silanes optiquement actifs.* Note (*) de MM. **Robert Corriu**, **Joël Massé** et **Gérard Royo**, présentée par M. Henri Normant.

La préparation de vinyl-phényl-α-naphtyl silanes fonctionnels est décrite, ainsi que celle des mêmes produits optiquement actifs. La réduction des alcoxysilanes et des silanes de cette série s'effectue avec réduction du groupement vinyl. Ce type de réaction semble généralement applicable aux vinyl-silanes.

L. H. Sommer [(1), (2)] et ses collaborateurs ont mis au point une méthode permettant de dédoubler un composé organosilicié possédant un atome de silicium asymétrique porteur d'un groupement fonctionnel. Ils ont en outre déterminé la stéréochimie d'une série de réactions de substitution nucléophile au niveau de l'atome de silicium [(1), (2)]. D'autres auteurs (3) ont appliqué la même méthode pour dédoubler le modèle I. Ils déclarent avoir préparé I_a actif, I_f et I_h.



(*a*) X = H	(*e*) X = OCH_3
(*b*) X = F	(*f*) X = OC_2H_5
(*c*) X = Cl	(*g*) X = OCOR
(*d*) X = OK	(*h*) X = O-menthyl

Dans le cadre d'une étude sur le mécanisme de la réaction de substitution nucléophile sur l'atome de silicium, nous avons été amenés à préparer différents modèles comportant une insaturation en α de l'atome de silicium et en particulier le modèle I. Nous avons d'abord préparé les composés racémiques à partir du méthoxysilane I_e. I_e a été obtenu par action du bromure de phényl magnésium sur le vinyltrichlorosilane, suivie de la méthanolyse des deux halogènes et de la réaction du bromure d'α-naphtyl-magnésium sur le dérivé diméthoxylé.

Le tableau I représente l'ensemble des réactions effectuées sur I_e.

Les caractéristiques spectrales de ces produits sont les suivantes :

R. M. N. :

— Vinyl $5,5 < \delta < 7.10^{-6}$;

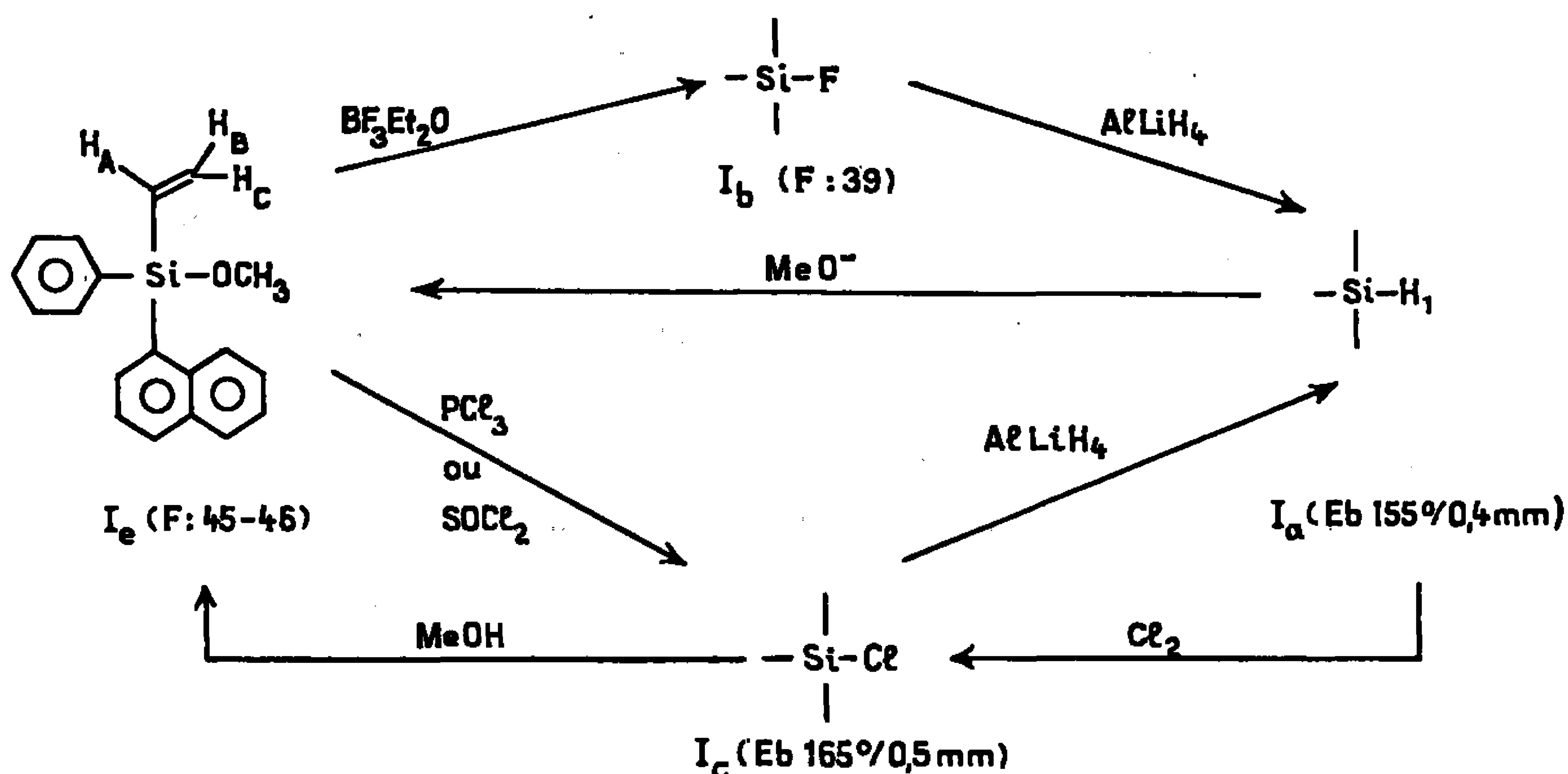
J apparentes : $J_{cis} = 15$ c/s, $J_{trans} = 18$ c/s, $J_{gem} = 6$ c/s;
— OCH_3, $\delta = 3,5.10^{-6}$;
— H_1, $\delta = 5,5.10^{-6}$;
— (I_a) $J_{H_A H_1} = 3$ c/s (I_b) $J_{FH_A} = 3$ c/s.

Infrarouge :

ν(Si — H) : 2130 cm^{-1};
ν(Si — Φ) : 1430-1110 cm^{-1};
ν(Si — αN_p) : 1140 cm^{-1}.

Notons que la bande à 1590 cm^{-1} ne peut être considérée comme caractéristique du groupement vinyl. Elle se retrouve dans les spectres des éthyl-silanes et des méthyl-silanes correspondants ([1]).

TABLEAU I.

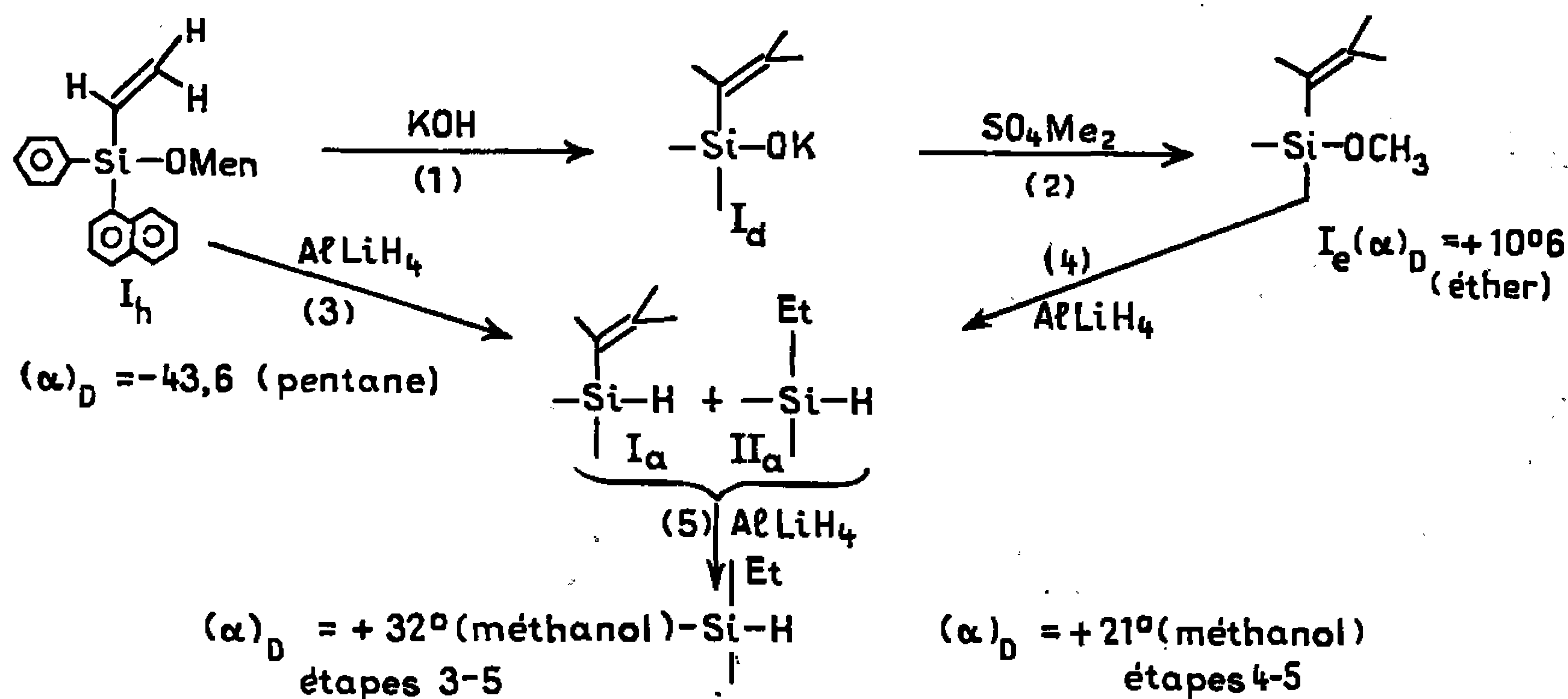


Nous avons ensuite effectué le dédoublement suivant la méthode de Sommer ([1]) en échangeant le groupement OCH_3 de I_e avec du *l*-menthol. Nous avons alors appliqué au diastéréoisomère qui cristallise $I_h(\alpha)_D = -43°6$ (pentane), les méthodes générales de coupure des alcoxysilanes ([4]). Les tentatives de coupure par BCl_3, PCl_3, PCl_5, $SiCl_4$ ne conduisent à aucun résultat dans ce cas particulier. BF_3 conduit au dérivé fluoré I_b ayant une faible activité optique. $-4° < (\alpha)_D < -2°$ (éther). $SOCl_2$ donne le chlorosilane $I_c(\alpha)_D = -1°,9$ (éther) qui par action du méthanol conduit au méthoxysilane $I_e(\alpha)_D = -2°,6$ (éther.)

L'action de la potasse s'est avérée plus stéréospécifique, elle permet d'obtenir $I_e(\alpha)_D = +10°,6$ (éther). Nous avons alors traité I_e ainsi obtenu par PCl_3, $SOCl_2$. Le chlorure I_c obtenu dans les deux cas est quasiment racémique. Cependant l'action du BF_3 sur I_c donne le fluorosilane actif $I_b(\alpha)_D = -9°,3$ (éther), celui-ci traité par $AlLiH_4$ fournit le silane $I_a(\alpha)_D = +7°,6$ (CCl_4).

Nous avons enfin effectué sur I_h la coupure de la liaison Si—O par $AlLiH_4$, méthode déjà utilisée par les précédents auteurs [(1), (3)] qui signalent avoir ainsi obtenu le silane I_a actif $(\alpha)_D = +17°,3$ (méthanol). L'analyse du spectre R. M. N. montre que le produit obtenu dans ces conditions est en fait un mélange d'éthyl-phényl-α-naphtyl-silane II_a et de vinyl-silane I_a. Les proportions dépendent des conditions expérimentales; en traitant plus longuement ce mélange par $AlLiH_4$ nous obtenons uniquement l'éthyl-silane $II_a (\alpha)_D = +32°$ (méthanol) $(\alpha)_D = +24°,6$ (CCl_4). La même réduction peut être effectuée sur $I_e (\alpha)_D = 10°,6$, II_a ainsi obtenu possède alors une activité optique moindre $(\alpha)_D = +21°$ (méthanol). Le tableau II représente les différentes réactions stéréospécifiques.

TABLEAU II.



Les étapes (2) et (5) ne concernent pas l'atome de silicium, la somme des étapes (1) et (4) possède donc la même stéréochimie que l'étape (3). Il est plus logique de penser que la coupure de deux alcoxysilanes [étapes (3) et (4)] se fait avec la même stéréochimie.

Les possibilités théoriques sont alors les suivantes :

a. (3) rétention; (1) rétention; (4) rétention.

b. (3) inversion; (1) rétention; (4) inversion.

Ces deux hypothèses entraînent que l'étape (1) se fasse avec rétention, résultat en accord avec celui de Sommer. Ce dernier (1) a de plus démontré que la réduction des alcoxysilanes par $AlLiH_4$ s'effectuait avec rétention de configuration, l'hypothèse (*a*) apparaît donc comme la plus vraisemblable.

En ce qui concerne la réduction de la double liaison par $AlLiH_4$ deux hypothèses peuvent être considérées. On peut envisager que la réaction s'effectue par un mécanisme analogue à celui proposé par Franzus et Snyder (5), dans lequel l'atome d'aluminium est coordonné à l'atome

d'oxygène de l'éther. On peut aussi penser que la double liaison est sensible aux réactifs nucléophiles à cause du recouvrement $d\pi - p\pi$ qui a pour effet de désaturer la double liaison; l'atome Si jouant le rôle d'attractcur d'électrons. La deuxième hypothèse permet d'expliquer les résultats expérimentaux; en effet la réduction de la double liaison peut s'effectuer en l'absence d'oxygène. Pour bien démontrer ce point de vue nous avons traité un certain nombre de vinyl-silanes par $AlLiH_4$, dans les mêmes conditions (30 h dans l'éther à température ambiante) : le triéthyl vinyl-silane conduit à 10 % de tétraéthyl silane, le dibenzyl-vinyl-silane à 48 % du composé réduit, le phényl, α-naphtyl, vinyl-silane à 25 % d'éthyl-silane correspondant. Le triphényl-vinyl ne subit aucune réduction. Par contre les allyl silanes traités dans les mêmes conditions (diphényl-1.1 sila-1 méthyl-3 cyclopentène-3 et phényl-1 méthyl-1 sila-1 méthyl-3 cyclopentène-3) ne subissent aucune réduction.

(*) Séance du 6 février 1967.

(1) L. H. Sommer, C. L. Frye, G. A. Parker et K. W. Michael, *J. Org. Chem.*, 1964, p. 3271, 3277 et 3280.
(2) L. H. Sommer, *Angew. Chem. Internat. Edid.*, 1962, p. 143.
(3) S. L. Davydoda, Yu A. Purison, B. D. Lavrukhin et N. A. Plate, *Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 1965, p. 387.
(4) J. Fertig, W. Gerrard et H. Herbst, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 1488.
(5) B. Franzus et E. I. Snyder, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 3423.

(*Laboratoire de Chimie organique physique,
Faculté des Sciences,
route de Chauvigny, Poitiers, Vienne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie des méthyl-2 cyclopentanols tertiaires. Étude en résonance magnétique nucléaire d'oxydes de phosphine alléniques.*

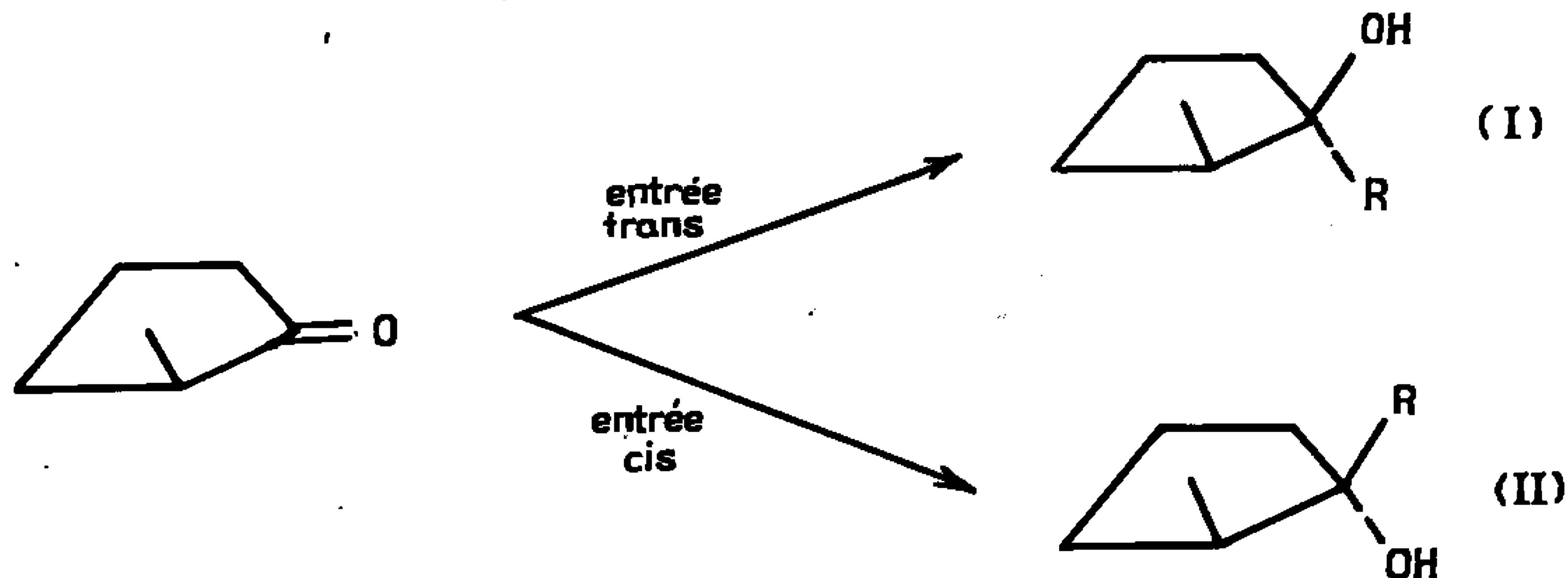
Note (*) de MM. **Jean-Paul Battioni**, **Wladyslaw Chodkiewicz** et **Paul Cadiot**, présentée par M. Henri Normant.

L'action des alcynures sur la méthyl-2 cyclopentanone conduit à une entrée *cis* préférentielle, alors qu'une entrée *trans* prédominante a lieu pour les autres organométalliques (vinylique, saturés, propargylique).

La structure des alcynols a été déterminée par l'examen en R. M. N. des oxydes de phosphine alléniques correspondants.

L'action des organométalliques sur la méthyl-2 cyclopentanone [(1), (2)] a été peu étudiée : la condensation du magnésien du méthyle a été faite par Van Rysselberge (3), les deux isomères ont été séparés, leur stéréochimie déterminée par Chiurdoglu (4) et confirmée par Trevoy et Brown (5). La condensation du zincique du bromure de propargyle a été décrite (6).

L'action des organométalliques sur la méthyl-2 cyclopentanone conduit au mélange des deux alcools épimères résultant soit d'une entrée *trans* par rapport au méthyle du cycle [composé (I)], soit d'une entrée *cis* [composé (II)].



La proportion d'isomère (I) décroît dans l'ordre suivant :


$CH_2{=}CH-$, CH_3-CH_2-, CH_3-, $HC{\equiv}C-CH_2-$, $CH_3-C{\equiv}C-$, $HC{\equiv}C-$

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau I.

Pour les acétylures, le rapport des deux isomères dépend du solvant, de la température et du métal.

De manière générale, une inversion de l'entrée se produit pour les alcynures. L'entrée se fait du côté le plus encombré et conduit préférentiellement aux composés (IV). Ce phénomène, observé également dans la série des cyclohexanones [(7), (8)] semble assez général pour les cétones cycliques.

Les mélanges cinétiques peuvent être facilement équilibrés en milieu alcalin (KOH, THF). L'isomère (IV) (R = H), comportant l'hydroxyle

le plus dégagé, apparaît comme le moins stable : 48 % à l'état d'équilibre. Ces résultats paraissent surprenants, comparés à ceux de la série du camphre [9].

TABLEAU I.

Organométalliques. R.	Me.	Solvants.	Proportions % [a]. (I).	(II).	Rdt %.	Constantes (°C).
$CH_2=CH—$	MgCl	THF	90	10	62	$É_{20}$ 64
$C_2H_5—$	MgBr	»	75	25	50	$É_{30}$ 84
$CH_3—$	Li	Éther	70	30	52	$É_{15}$ 46
$HC\equiv C—CH_2—$	$Al_{2/3}Br$	»	55	45	48	$É_{20}$ 82
$C_6H_5—C\equiv C—$	MgBr	THF	50	50	62	F 74
$H—C\equiv C—$	»	»	48	52	–	–
$CH_3—C\equiv C—$	»	»	30	70	70	$É_{16}$ 87
$HC\equiv C—$	KOH	»	21	79	85	$É_{15}$ 60
»	Li	$THF(NH_3)$	17	83	34 [b], [c]	–
»	Na	Benzène / Toluène	9	91	96,5 [c]	–

([a]) Les proportions ont été évaluées par chromatographie en phase vapeur.
([b]) Taux de condensation au bout de 19 h.
([c]) Rendement par chromatographie en phase vapeur.

Les corrélations chimiques de structure ont été effectuées par les réactions habituelles de la chimie acétylénique, dont le principe a été établi [([10]), ([9])].

La configuration des différents alcools a été approchée par l'examen des temps de rétention en chromatographie en phase gazeuse. En effet, le temps de rétention est toujours plus court pour les composés du type (I) comportant un hydroxyde plus encombré.

TABLEAU II.

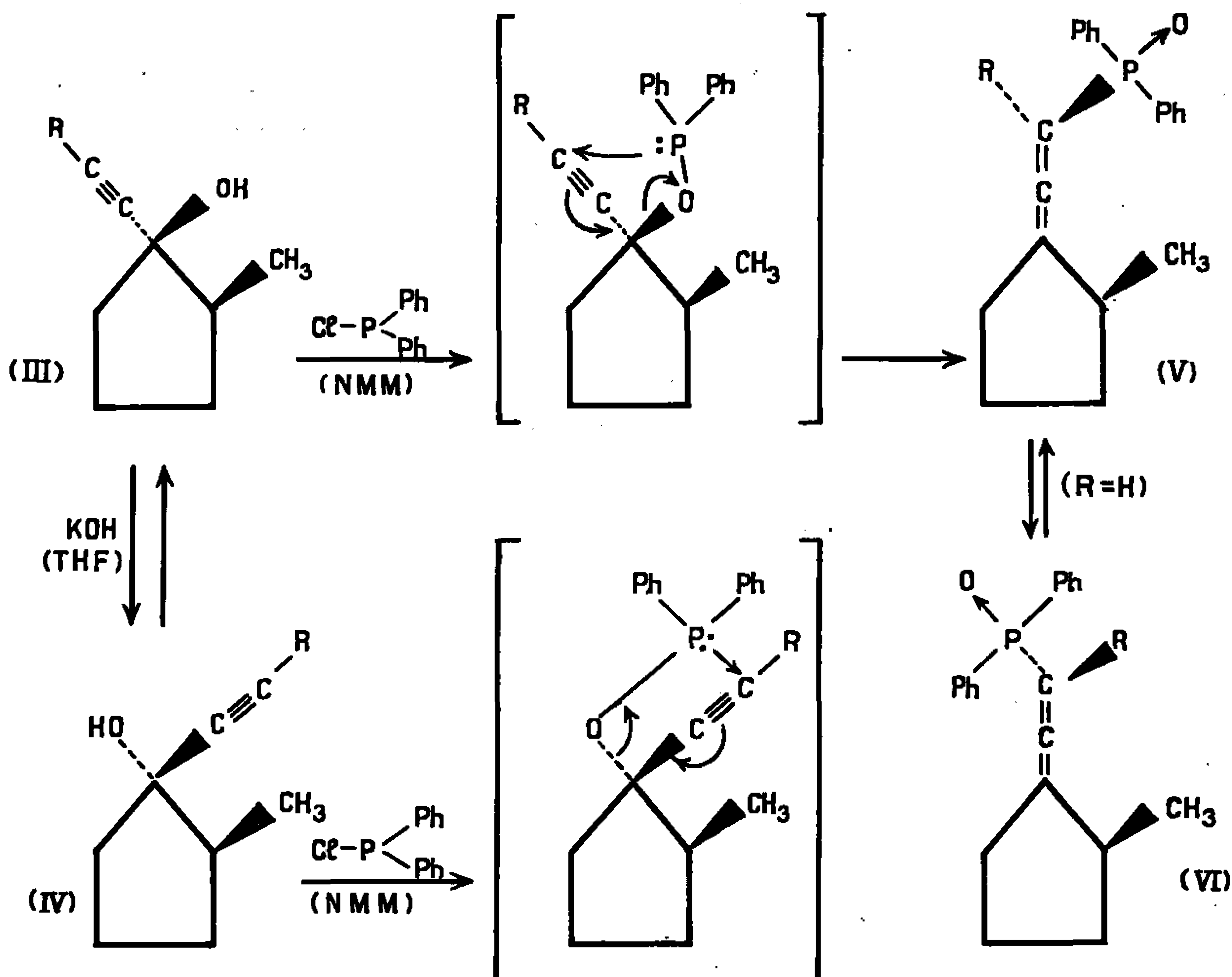
Temps de rétention.

—R.	OH / R (I). mn.	(II). sec.	R / OH (I.) mn.	(II). sec.
$—CH_3$	6	20	7	30
$—CH=CH_2$	8	20	10	25
$—C_2H_5$	7	40	9	10
$—CH_2—C\equiv CH$	19	5	20	45
$—C\equiv C—CH_3$	20	0	21	30
$—C\equiv C—H$	16	15	19	5
$—C_6H_{13}$	23	35	27	45
$—C_3H_7$	10	20	12	45

Tous les temps de rétention ont été déterminés sur une colonne D. E. G. S. de 20 pieds, à 150°C, avec un débit de 10 cm^3/s, l'éluant étant l'hélium.

La configuration des alcynols obtenus a été démontrée par une méthode proposée au laboratoire [11], mettant à profit l'anisotropie des systèmes arylés [13] d'oxydes de phosphine alléniques [12].

A cet effet, les alcynols (III) et (IV) sont transformés respectivement en oxydes de phosphine (V) et (VI), par action de la diphénylchlorophosphine en présence d'une base tertiaire telle que la N-méthylmorpholine.



Les déplacements chimiques des protons du méthyle du cycle de ces oxydes sont groupés dans le tableau III.

TABLEAU III.

Référence interne en T. M. S. dans $CDCl_3$.

R.	(V) CH_3 en 10^{-6}.	(VI). CH_3 en 10^{-6}.
H	0,66	1,06
CH_3	0,55	1,05
C_6H_5	0,60	1,11

Pour l'isomère (V) où le méthyle du cycle est situé en *homo cis* par rapport au groupe phosphorylé porteur des phényles, ces protons subissent un déplacement considérable, de l'ordre de $0,5.10^{-6}$ vers les champs forts.

Lors de la préparation des composés (VI) (R = H), il se forme des quantités variables de composé (V) résultant d'un type de prototropie [11] qui affecte le système allénique de l'oxyde (VI).

(*) Séance du 13 février 1967.

(1) H.-C. Brown et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 4233 et 83, 1961, p. 2951.
(2) L. Nicole et L. Berlinguet, *Can. J. Chem.*, 1962, p. 353.
(3) M. Van Rysselberge, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 35, 1926, p. 316.
(4) G. Chiurdoglu, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 44, 1935, p. 528.
(5) L.-W. Trevoy et W.-G. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1675.
(6) P. Lauger, M. Prost et R. Charlier, *Helv. Acta Chim.*, 42, n° 7, 1959, p. 2379.
(7) N. Nazarov et A.-A. Akhrem, *Zur. Obs. Khim*, 28, 1958, p. 1458.
(8) M. L. Capmau et W. Chodkiewicz, Résultats non publiés.
(9) M.-L. Capmau, W. Chodkiewicz et P. Cadiot, *Tetrah. Letters*, 21, 1965, p. 1619.
(10) W. Chodkiewicz, *Ann. Chim.*, 11, 1957, p. 821.
(11) A. Sevin, W. Chodkiewicz et P. Cadiot, *Tetrah. Letters* (sous presse).
(12) A.-P. Boiselle et N.-A. Meinhardt, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 1828.
(13) C.-E. Johnson et F.-A. Bovey, *J. Chem. Phys.*, 29, 1958, p. 1012.

(Laboratoire de Recherches de Chimie organique, E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcynyl-amino-phosphines et oxydes d'alcynyl-amino-phosphines : Synthèse et étude spectrographique.* Note (*) de M. **Claude Charrier** et Mme **Marie-Paule Simonnin**, présentée par M. Henri Normant.

Diverses alcynyl-amino-phosphines et les oxydes correspondants ont été préparés par condensation entre un organométallique acétylénique et des dérivés amino-halogénés du phosphore. Les oxydes peuvent également être obtenus par action de l'eau oxygénée sur les phosphines correspondantes. L'étude spectrographique (ultraviolet, infrarouge et R.M.N.) n'a pas permis jusqu'à présent de mettre en évidence le caractère partiellement double de la liaison phosphore-azote.

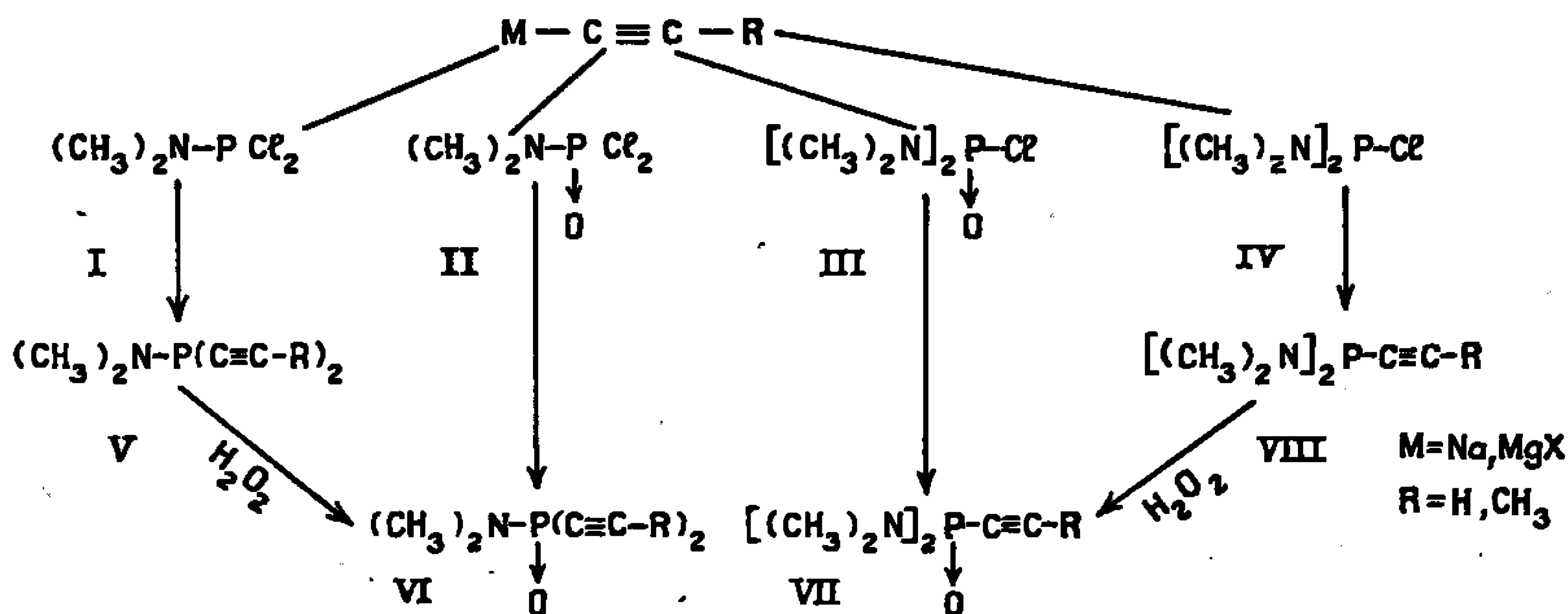
Les dérivés amino-phosphorés des types



$$(R_2N)_{3-n}PR'_n \quad \text{et} \quad (R_2N)_{3-n}P(O)R'_n$$

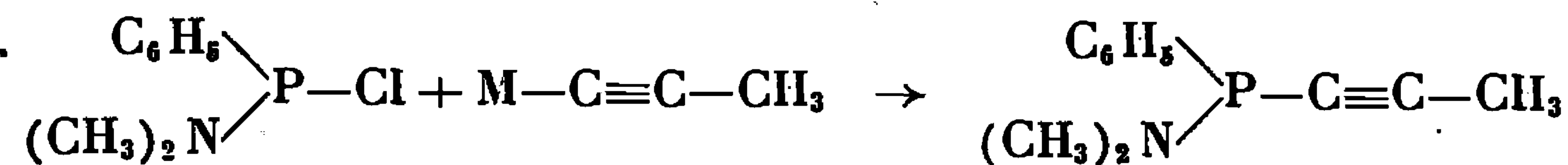
dans lesquels R et R' désignent un halogène ou un radical saturé, ont donné lieu à de nombreuses études au cours de ces dernières années. Certains auteurs [(1), (2)] ont reconnu un caractère partiellement multiple à la liaison P—N, l'orbitale vacante $3d$ du phosphore pouvant accepter le doublet libre de l'azote. Par contre, les composés dans lesquels R' désigne un radical insaturé (éthylénique ou acétylénique) ne sont encore que peu connus [(3), (4)].

Les alcynyl-amino-phosphines [(V) et (VIII)] et leurs oxydes [(VI) et (VII)] peuvent être préparés par condensation entre un organométallique acétylénique et un dérivé amino-halogéné du phosphore [(I), (II), (III), (IV)] [(5), (6)]. La réaction, effectuée sous azote dans le tétrahydrofuranne, est complète au bout de 1 à 2 h, à température ordinaire ou après un léger chauffage.



Dans tous les cas, les magnésiens permettent d'obtenir des rendements satisfaisants; les alcynures de sodium fournissent parfois, à côté du produit escompté, une assez grande proportion de pyrophosphoramide (7).

Une réaction analogue permet l'obtention de la phényl-alcynyl-amino-phosphine :



Les oxydes d'alcynyl-amino-phosphines peuvent également être obtenus par action de l'eau oxygénée sur les phosphines correspondantes, la liaison phosphore-azote se révélant assez résistante à l'hydrolyse en milieu neutre.

Les spectres infrarouges des oxydes d'éthynyl-amino-phosphines mettent en évidence une liaison hydrogène intermoléculaire entre le groupe phosphoryle et l'hydrogène acétylénique. A l'état solide (pastille KBr) la fréquence de vibration $\nu_{\equiv C-H}$ apparaît à 3150 cm^{-1}. La dilution dans le tétrachloréthylène rompt cette liaison hydrogène, et la fréquence $\nu_{\equiv CH}$ retrouve sa valeur normale : 3300 cm^{-1}. Par contre, la fréquence de la bande P → O n'est que peu affectée par cette liaison hydrogène ($\Delta\nu_{P\rightarrow O} = 10$ cm^{-1}; appareil « Perkin-Elmer 021 »).

Les spectres R. M. N. confirment l'existence d'une liaison intermoléculaire P → O ... H—C≡ par un effet de dilution important sur le déplacement chimique du proton acétylénique :

	Sol. conc.	Sol. dil.
$[(CH_3)_2N]_2P(O)C\equiv CH$	$\delta = 3,60$	$\delta = 2,92$
$(CH_3)_2NP(O)(C\equiv CH)_2$	$\delta = 3,37$	$\delta = 3,09_5$

La quaternarisation de la bis (diméthyl-amino) propynyl-phosphine par l'iodure de méthyle se fait sélectivement sur l'atome de phosphore :



$$[(CH_3)_2N]_2P-C\equiv C-CH_3 + ICH_3 \rightarrow [[(CH_3)_2N]_2\overset{+}{P}(CH_3)C\equiv C-CH_3]I^-.$$

Des conclusions analogues sont observées dans le cas d'amino-phosphines saturées ([1]). Toutefois, les trialkyl-phosphines se quaternarisant plus vite que les trialkyl-amines correspondantes ([8]), ce résultat n'est pas une preuve concluante du caractère partiellement double de la liaison P—N.

Les spectres ultraviolet et R. M. N. ne fournissent pas non plus d'arguments décisifs. Aucune absorption ultraviolette n'est décelable entre 210 et 250 mμ pour ces différents produits. Par contre, les composés analogues bore-azote présentent une absorption intense dans ce domaine de longueurs d'ondes ([9]).

Le spectre R. M. N. de la phényl-propynyl-diméthylamino-phosphine, en solution dans le deutériochloroforme, montre qu'à température ordinaire les deux groupes méthyles sont équivalents, et donnent un doublet dû au couplage $^3J_{\underline{P}-N-C-\underline{H}}$. Les spectres obtenus en abaissant la température jusqu'à — 67°C n'ont pas permis d'observer l'inéquivalence de ces groupes, alors que le dérivé analogue du bore présente un empêchement à la rotation observable à température ordinaire ([9]).

Composés.	Cte (°C).		Rdt (%).	δ_{N-CH_3}.	$\delta_{\equiv CH}$.	(*).	(***).
$[(CH_3)_2N]_2 P—C\equiv CH$	$É_{15}$	58	63	2,70 ([a])	2,98	9,9	1,5
$(CH_3)_2 N—P(C\equiv CH)_2$	$É_{15}$	48	56	2,70 ([a])	2,97	$12,3_5$	$1,1_5$
$(C_6H_5)(CH_3) N—P(C\equiv CH)_2$	$É_1$	80	52	$3,28_5$ ([a])	$3,06_5$	4,0	$1,4_5$
$[(CH_3)_2N]_2 P(O) C\equiv CH$	F	66	35	2,67 ([b])	2,92	$11,1_5$	$11,2_5$
$(CH_3)_2 N—P(O)(C\equiv CH)_2$	F	83	25	$2,76_5$ ([b])	$3,09_5$	$13,1_5$	$11,7_5$
				δ_{N-CH_3}.	$\delta_{\equiv C-CH_3}$.	(**).	(****).
$[(CH_3)_2N]_2 P—C\equiv C—CH_3$	$É_{14}$	84	80	$2,67_5$ ([a])	2,02	9,7	3,0
$(CH_3)_2 N—P(C\equiv C—CH_3)_2$	$É_{13}$	100	53	2,60 ([a])	1,99	12,6	2,7
$(C_6H_5)(CH_3) N—P(C\equiv C—CH_3)_2$	F	40	56	3,20 ([a])	$2,01_5$	$3,7_5$	$3,2_5$
$[(CH_3)_2N]_2 P(O) C\equiv C—CH_3$	$É_{0,5}$	95	46	2,59 ([a])	2,03	11,2	$4,1_5$
$(CH_3)_2 N—P(O)(C\equiv C—CH_3)_2$	$É_{0,3}$	140	47	2,72 ([b])	2,03	13,3	$4,1_5$
$[(CH_3)_2N]_2 \overset{+}{P}(CH_3) C\equiv C—CH_3, I^-$ ([c])	F	126	90	2,90 ([b])	2,29	12	$4,1_5$
$(CH_3)_2 N—P(C_6H_5) C\equiv C—CH_3$	$É_{0,07}$	70	68	2,55 ([a])	2,11	11,1	$2,4_5$
$[(CH_3)_2N]_2 P—C\equiv C—C_5H_{11}$	$É_{14}$	125	55	—	—	—	—
$[(CH_3)_2N]_2 P(O) C\equiv C—C_5H_{11}$	$É_{0,4}$	125	57	—	—	—	—

(*) $^3J_{P-N-C-H}$. (**) $^3J_{P-N-C-H}$. (***) $^3J_{P-C\equiv CH}$. (****) $^4J_{P-C\equiv C-CH_3}$.

([a]) Solution diluée dans CCl_4.

([b]) Solution diluée dans $CDCl_3$.

([c]) $\delta_{\overset{+}{P}-CH_3}$ solution diluée : 2,49; $^2J_{\overset{+}{P}-CH_3} = 14,5_5$.

« Varian A 60 »; T.M.S., référence interne; δ en parties par million; J en hertz.

Toutefois, il est important de noter que la substitution de l'un des groupes méthyles liés à l'azote, par un phényle, provoque une diminution importante du couplage $^3J_{P-N-C-H}$, d'environ 8 Hz.

		R = H	R = CH_3
$(CH_3)(CH_3)N—P(C\equiv C—R)_2$	$^3J_{P-N-C-H}$	12,35 Hz	12,6 Hz
$(CH_3)(C_6H_5)N—P(C\equiv C—R)_2$	$^3J_{P-N-C-H}$	4 Hz	$3,7_5$ Hz

Ce phénomène semble compatible avec le caractère partiellement multiple de la liaison P—N.

(*) Séance du 20 février 1967.

([1]) A. H. Cowley et R. P. Pinnell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 4454.

([2]) R. Schmutzler, *Chem. Comm.*, 2, 1965, p. 19.

([3]) V. Mark. *Tetrahedron Letters*, 7, 1962, p. 281.

([4]) G. K. Fedorova, Y. P. Shaturski et A. V. Kirsanov, *Zh. obsheh. Khim.*, 35, 1965, p. 1964.

([5]) A. B. Burg et P. J. Slota, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 1107.

([6]) P. Lester, U. S. n° 2.678.335, 1954.

([7]) H. Tolkmith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 5276.

([8]) C. Davies et S. Evans, *J. Chem. Soc.*, 1934, p. 244.

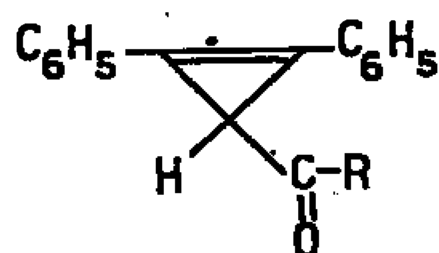
([9]) J. Soulie et P. Cadiot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 12, 1966, p. 3846 et 3850.

(Laboratoire de Recherche de Chimie organique,
Laboratoire de Spectrographie, École Nationale Supérieure de Chimie,
11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une synthèse de cétones cyclopropéniques et méthylènecyclopropaniques.* Note (*) de MM. Marcel Bertrand et Honoré Monti, présentée par M. Henri Normant.

L'acétyl-1 méthyl-1 cyclopropène et l'acétyl-1 méthyl-1 méthylène-2 cyclopropane ont été obtenus. Ces derniers traités par l'hydrure de lithium et d'aluminium donnent les alcools cyclopropaniques et méthylènecyclopropaniques correspondants. Le dioxolanne de l'acétyl-1 méthyl-1 cyclopropène se prête à la réaction de Diels et Alder.

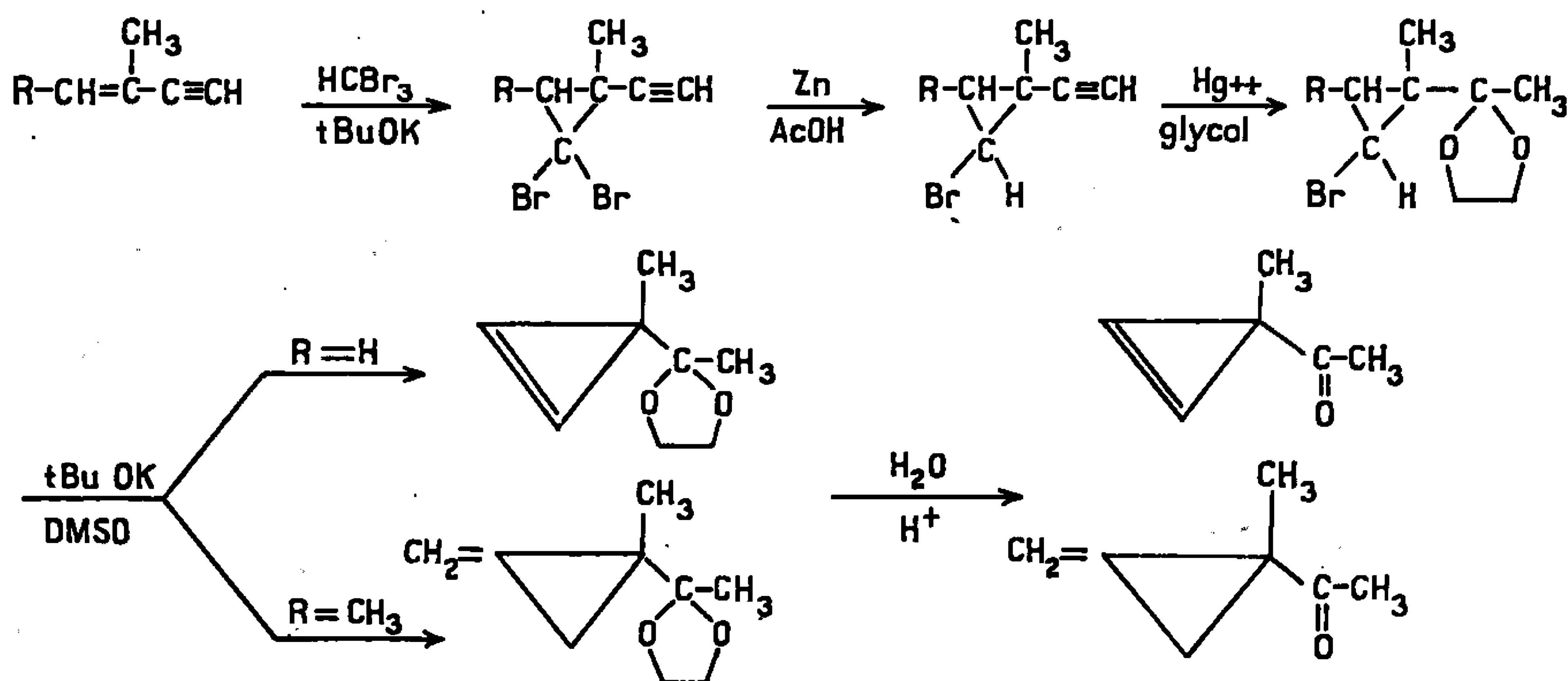
Dyakonov [(1), (2), (3)] a mentionné le premier que le carbéthoxycarbène obtenu par pyrolyse du diazoacétate d'éthyle, s'additionne sur la triple liaison des composés acétyléniques pour donner des cyclopropènes substitués fonctionnels. Cette réaction a également été étudiée par Breslow et Chipman (4). Doering et Mole (5) ont examiné la fixation du carbométhoxycarbène, provenant de la photolyse du diazoacétate de méthyle, sur le butyne-2. Par action du cétocarbène, issu de la décomposition thermique de la diazoacétophénone et de la diazoacétone, sur le diphénylacétylène, Moritani et Obata (6) ont synthétisé avec de faibles rendements, les cétones du type



(où $R = C_6H_5$, CH_3).

Ces derniers ont également fait réagir le réactif de Grignard du bromobenzène sur le chlorure de l'acide diphénylcyclopropène carboxylique, réaction qui conduit au benzoyl-1 diphényl-2.3 cyclopropène.

Nous avons obtenu une cétone cyclopropénique et une cétone méthylènecyclopropanique en utilisant le schéma réactionnel suivant :



L'étude détaillée de ce schéma ainsi que les caractéristiques des produits intermédiaires feront l'objet d'un prochain Mémoire.

Les dibromocarbènes s'additionnent sélectivement sur la double liaison des énynes conjugués pour donner les gem-dibromocyclopropanes acétyléniques ([7]). De nombreuses méthodes peuvent être utilisées pour atteindre les dérivés monobromés correspondants [([7]) à ([10])]. Ceux-ci ont été obtenus par action du zinc, en suspension dans l'étheroxyde d'éthyle, et de l'acide acétique. En présence d'un catalyseur (mélange d'oxyde rouge de mercure, de trifluorure de bore et d'acide trichloroacétique) l'éthylène-glycol s'additionne sur la triple liaison des bromocyclopropanes acétyléniques pour donner les dioxolannes correspondants ([11]). Ces derniers sont deshydrohalogénés par le tertiobutylate de potassium en suspension dans le diméthylsulfoxyde.

Dans le cas où $R = H$ le dioxolanne cyclopropénique est obtenu, tandis que pour $R = CH_3$ la réaction conduit au dioxolanne méthylène-cyclopropanique, impliquant vraisemblablement le passage par un cyclopropène intermédiaire ([10]).

L'hydrolyse des dioxolannes en milieu acide donne respectivement l'acétyl-1 méthyl-1 cyclopropène et l'acétyl-1 méthyl-1 méthylène-2 cyclopropane dont les constantes physiques sont rassemblées dans le tableau I.

Tableau I.

	É (°C/mm).	n_D.	d_4.	I. R. (cm⁻¹).
CH₃ / cyclopropène–C(=O)–CH₃	61–62 (33)	1,4400 (20°C)	0,933 (20°C)	3 120 ν(=C—H); 1 695 ν(C=O); 1658 ν(C=C)
CH₂= / cyclopropane (CH₃)–C(=O)–CH₃	51 (20)	1,4552 (28°C)	0,896 (28°C)	3 080 ν(=C—H); 1740 ν(C=C) (très faible); 1 025 (déformation du cycle); 896 γ_s (=CH₂); 1698 ν(C=O)

L'examen des spectres de R. M. N. de ces cétones, enregistrés sur « Varian A.60.A » (réf. int. T. M. S.) confirme les structures proposées. Les déplacements chimiques (δ en parties par million) sont indiqués dans le tableau II.

La réduction de l'acétyl-1 méthyl-1 méthylène-2 cyclopropane par l'hydrure de lithium et d'aluminium conduit à l'alcool correspondant.

Ce réactif, opposé à l'acétyl-1 méthyl-1 cyclopropène, donne principalement l'alcool cyclopropanique à côté d'un peu d'alcool cyclopropénique normalement attendu.

TABLEAU II.

(a) Singulet à	$\delta = 1,76$
(b) »	$\delta = 1,22$ (*)
(c) »	$\delta = 7,43$ (*)
(a) Singulet à	$\delta = 1,82$
(b) »	$\delta = 1,27$
(c) Multiplet à	$\delta = 5,5$
(d) 2 multiplets à	$\delta = 1,43$ et $\delta = 2,02$

(*) L'agrandissement montre un couplage d'environ 0,5 c/s entre (b) et (c).

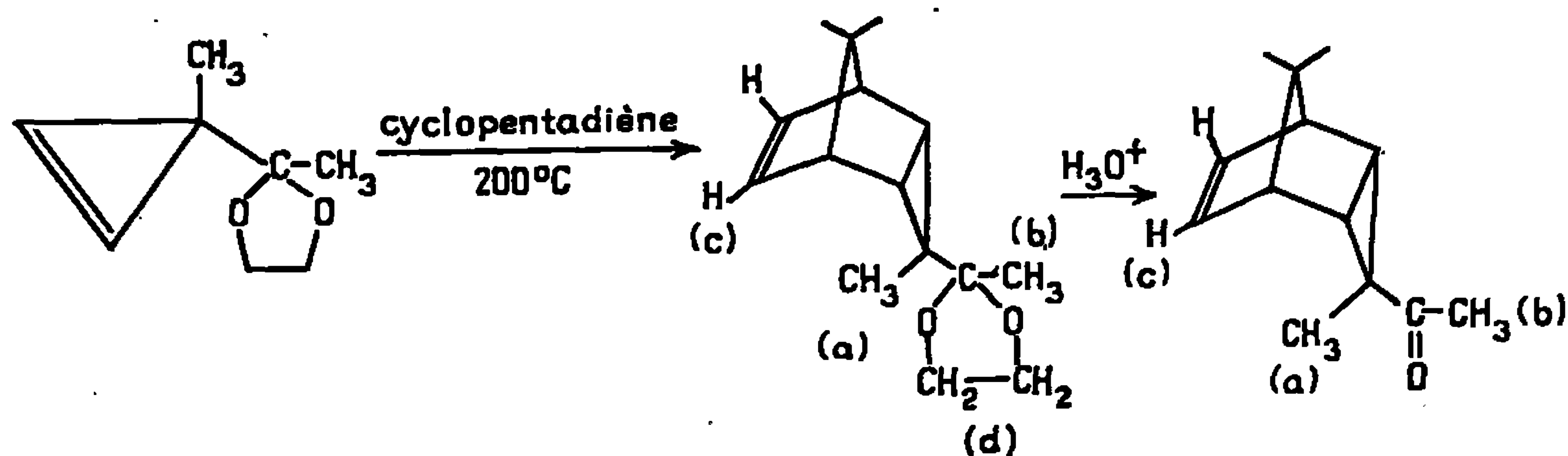
TABLEAU III.

I. R. (cm^{-1}).	R. M. N. (parties par million).
3 080 ν_{as} (CH_2 du cycle) 1 012 (déformation du cycle) 3 420 ν(OH) 1 073 ν(C—O)	(a) Doublet à $\delta = 1,12$, $J_{af} = 6$ c/s (b) Singulet à $\delta = 1$ (c), (d) 2 Multiplets à $\delta = 0,21$ et 0,33 (e) Singulet à $\delta = 3,03$ (f) Quadruplet à $\delta = 3,09$
3 080 ν (=C—H) 1 750 ν (C=C) faible 885 γ_s (=CH_2) 1 025 (déformation du cycle) 3 390 ν (OH) Doublet 1063-1098 ν (C—O)	(a), (b) Multiplet à $\delta = 1,18$ (c) » $\delta = 5,4$ (d) » $\delta = 1,06$ (e) Singulet à $\delta = 3,69$ (f) Multiplet à $\delta = 3,36$

Les spectres infrarouge et de R. M. N. confirment les structures proposées.

Les cyclopropènes sont des philodiènes; ils donnent des réactions de Diels et Alder lorsqu'ils sont opposés à des diènes conjugués ([12]).

La réaction du dioxolanne de l'acétyl-1 méthyl-1 cyclopropène sur le cyclopentadiène, effectuée en tube scellé à 200°C pendant 4 h, conduit au produit d'addition attendu qui, par hydrolyse, libère la cétone correspondante.



Les spectres de R. M. N. présentent, à côté de massifs complexes dus aux protons des cycles, des signaux à 1,19 (*a* et *b*) 5,96 (*c*) et $3,76.10^{-6}$ (*d*) pour le dioxolanne, et à 1,41 (*a*), 1,99 (*b*) et 6.10^{-6} (*c*) pour la cétone.

La stéréochimie de ces composés est actuellement à l'étude.

(*) Séance du 27 février 1967.

(1) I. A. DYAKONOV et M. I. KOMENDATOV, *Chem. Abstr.*, 52, 1958, p. 2762.
(2) I. A. DYAKONOV et M. I. KOMENDATOV, *Zhur. Obshchei Khim*, 31, 1961, p. 3881.
(3) I. A. DYAKONOV, M. I. KOMENDATOV et S. P. KORZUNOV, *Zhur. Obshchei Khim.*, 32, 1962, p. 923.
(4) R. BRESLOW et D. CHIPMAN, *Chem. Ind.* (London), 1960, p. 1105.
(5) W. V. E. DOERING et T. MOLE, *Tetrahedron*, 10, 1960, p. 65.
(6) ICHIRO MORITANI et NARUYOSHI OBATA, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 2817.
(7) L. VO QUANG et P. CADIOT, *Bull. Soc. Chim.*, 1965, p. 1518.
(8) J. MEINWALD, J. W. WHEELER, A. A. NIMETZ et J. S. LIU, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 1038.
(9) C. L. OSBORN, T. C. SHIELDS, B. A. SHOULDERS, C. GARDENAS et P. D. GARDNER, *Chem. and Ind.*, 1965, p. 345 et 766.
(10) C. L. OSBORN, T. C. SHIELDS, B. A. SHOULDERS, J. F. KRAUSE, H. V. CORTEZ et P. D. GARDNER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 3158.
(11) RAPHAEL, *Acetylenic compounds in organic sgnthesis*, Butterworths Scientifie Publications, London, 1955.
(12) KENNETH B. WIBERG et WILLIAM J. BARTLEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 6375.

(Laboratoire de Chimie C. B.-B. G., section B,
Département de Chimie organique,
Faculté des Sciences, Marseille, 3e, Bouches-du-Rhône.)

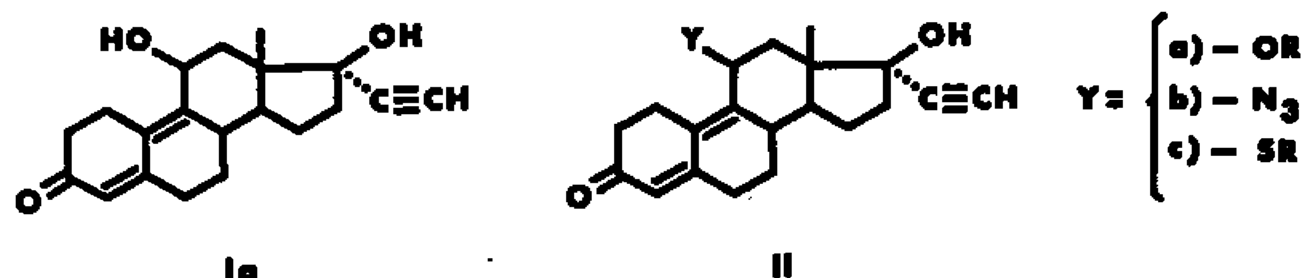
CHIMIE ORGANIQUE. — *Substitution et rétention de configuration, par réactifs nucléophiles, de l'hydroxyle 11 des 3-oxo 11β-hydroxy estra-4.9-diènes*

Note (*) de MM. Daniel Bertin et André Pierdet, présentée par M. Léon Velluz.

En solvant aprotique, et en présence d'une quantité catalytique d'acide fort, on peut substituer l'hydroxyle 11 des 3-oxo 11 β-hydroxy estra-4.9-diènes, offrant divers arrangements en 17, en les traitant par certains réactifs nucléophiles tels que les alcools, les thiols, l'azoture, avec rétention de la configuration en 11. Dans le cas des thiols, on observe en outre une attaque en 4 et 10 β.

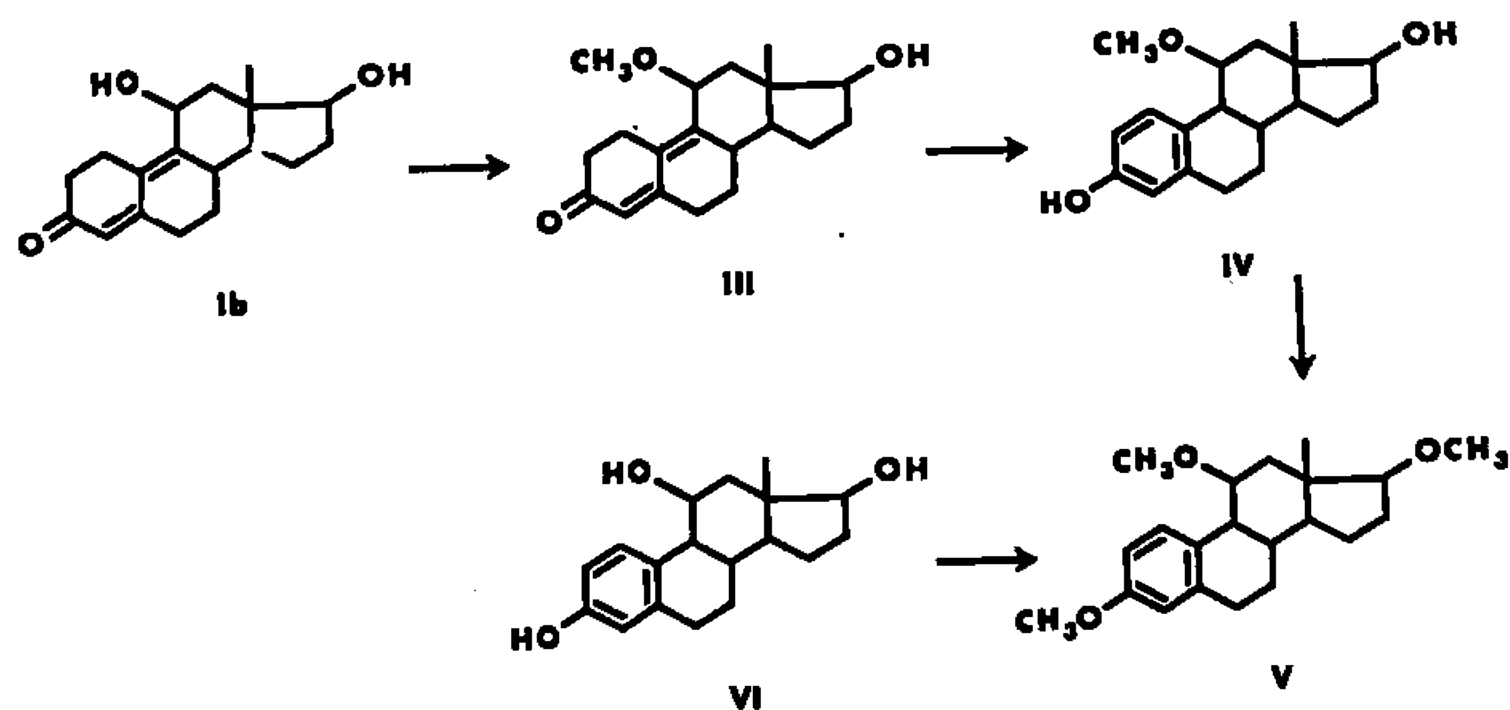
Ainsi qu'il est connu, les 3-oxo 11β-hydroxy estra-4.9-diènes du type I diversement substitués en 17 sont instables en milieu acide fort. Ils conduisent facilement, selon les conditions opératoires, soit aux 3-hydroxy estra-1.3.5 (10).9 (11)-tétraènes, soit aux 3-oxo estra-4.9.11-triènes correspondants [1].

Nous avons cependant observé que, si le cétol I *a* est inerte en solvant aprotique, en présence d'une quantité catalytique d'acide fort, l'addition d'une faible quantité d'un alcool (0,5 à 1 %) dans ce milieu le transforme en dérivé 11β-alcoxylé, II *a*. Cette transformation apparaît indépendante de la substitution en 17.

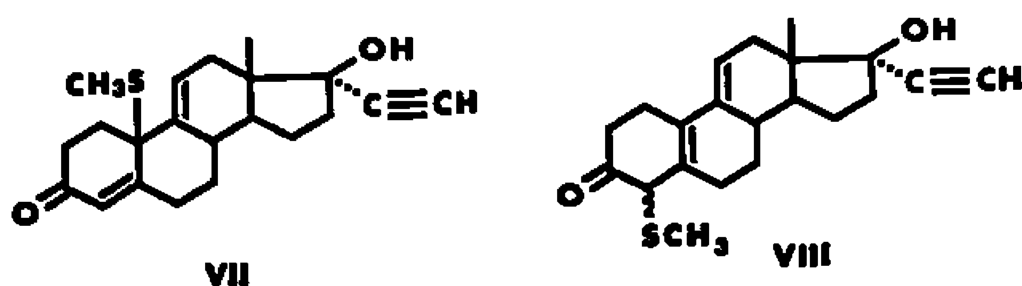


1. Le 3-oxo 11β, 17β-dihydroxy estra-4.9-diène, I *b*, traité par du chlorure de méthylène contenant 1 % de méthanol en présence de 0,4 % d'acide perchlorique [2] pendant 2 mn à 20°, conduit au dérivé 11-méthoxylé, III [F 152° puis 156°; $[\alpha]_D$ — 47° (méthanol); Rdt 72 %]. L'orientation 11β de ce dérivé est démontrée en aromatisant l'éther méthylique III, par un catalyseur palladié [3], en 11-méthoxy estradiol, IV, puis en méthylant ce phénol-stéroïde IV en 3 et 17 selon Woodward [4]. Le triéther obtenu apparaît alors identique au produit V obtenu par méthylation totale d'un échantillon authentique de 11β-hydroxy estradiol, VI [5]. L'orientation β de l'alcoyloxyle 11 de ces produits est encore confirmée par l'analyse des spectres R. M. N. : le proton 11α se manifeste par un triplet dont la constante de couplage est faible (J = 7 Hz), et le signal du 18-méthyle (τ = 8,89) s'accorde avec celui d'un substituant axial en 11.

Cette éthérification directe, qui s'effectue bien avec les alcools primaires, s'opère aussi avec les alcools secondaires et tertiaires, mais les rendements décroissent dans le même ordre; ainsi nous isolons II *a*, avec R = méthyle [F 163°; $[\alpha]_D - 93°$ (méthanol); Rdt 48 %], R = éthyle [F 110°; $[\alpha]_D - 34°$ (méthanol); Rdt 43 %], R = isopropyle [F 115°; $[\alpha]_D - 37°$ (méthanol); Rdt 18 %] et R = terbutyle [amorphe, Rdt 6 %].



2. Nous avons pu généraliser cette réaction en remplaçant l'alcool par d'autres réactifs nucléophiles tels que l'azoture, le thiocyanate et les thiols. Ainsi, par traitement de I *a* avec l'azoture de sodium nous obtenons le 3-oxo 11β-azido 17α-éthynyl 17β-hydroxy estra-4.9-diène, II *b*, [F 152° $[\alpha_D] + 100°$ (dioxane); Rdt 65 %]. Dans le cas du méthyl-mercaptan, la réaction fournit, en plus du dérivé attendu 11β-méthylthio, II *c*, avec R = méthyle [F 136°; $[\alpha]_D + 56°$ (dioxane); Rdt 35 %], trois autres produits : le 10β-méthylthio, VII, [F 166°; $[\alpha]_D + 58°$ (dioxane); Rdt 15 %] et un mélange équimoléculaire de 4α et 4β, méthylthio, syncristallisé VIII [F 188°; $[\alpha]_D + 110°$ (dioxane); Rdt 10 %].

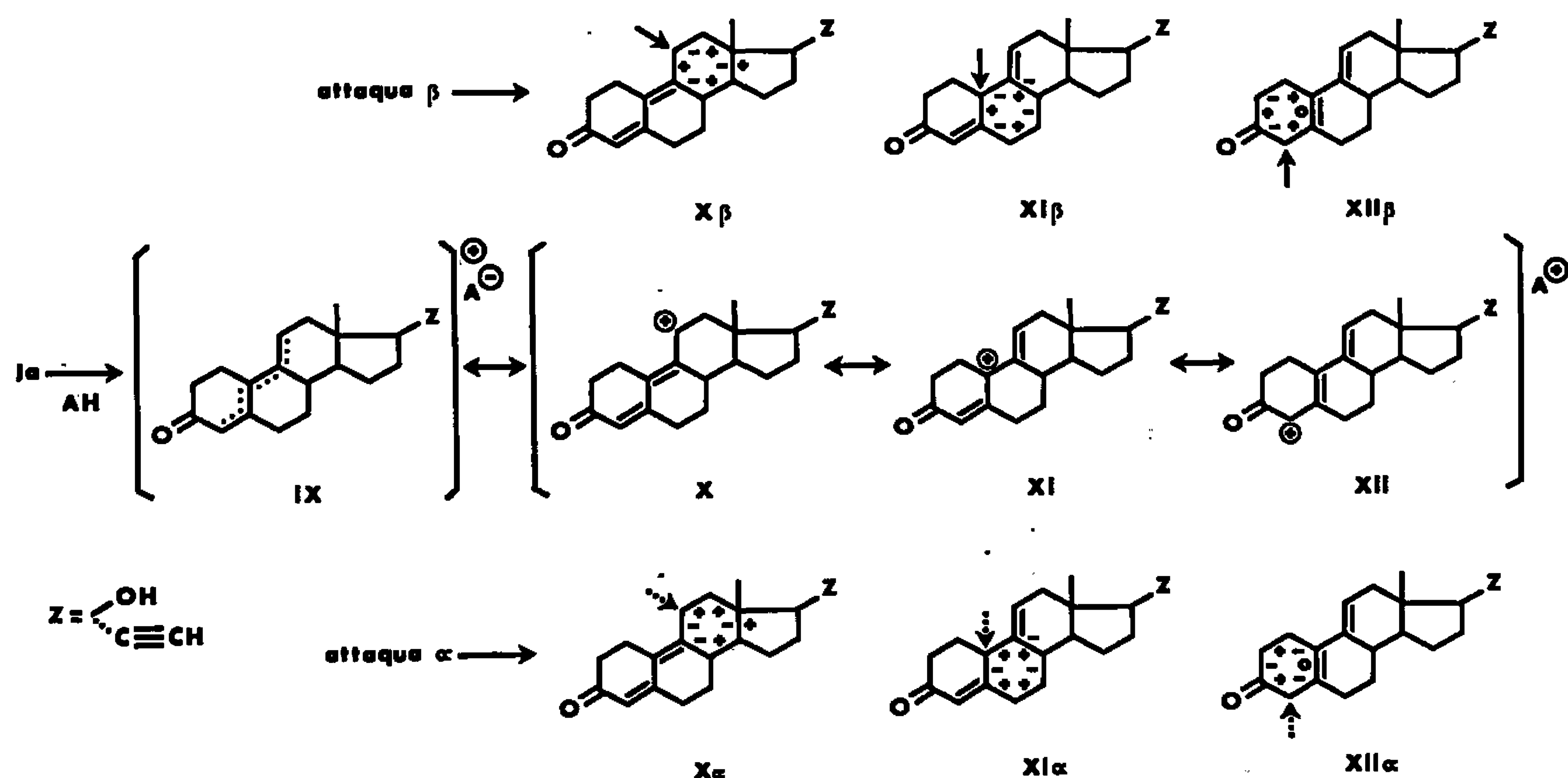


Pour chacun des dérivés 11-substitués obtenus, la configuration 11β a été vérifiée par l'analyse des spectres R. M. N.

3. Le mécanisme de la substitution ici décrite pourrait faire intervenir, après protonation de l'hydroxyle 11 et élimination d'une molécule d'eau, une forme résonnante à charge positive relativement stabilisée, IX.

Selon cette hypothèse, l'attaque du nucléophile par les carbocations 11, 10 ou 4 s'effectue perpendiculairement ([6]) et de manière à induire des états de transition de niveaux énergétiques les plus bas. D'une part, la plus grande conjugaison de la forme limite X, de très bas niveau énergétique,

conduit aux dérivés substitués en 11. D'autre part, l'attaque perpendiculaire par la face β, passant par un état de transition Xβ ([7]) à cycle C préchaise, est beaucoup plus probable qu'une attaque par la face α, qui conduit à un état de transition à cycle C flexible Xα, thermodynamiquement défavorisé.



L'avantage d'un tel schéma est surtout de rendre compte de la stéréosélectivité de la réaction. Il en est de même pour l'attaque du nucléophile par la forme limite XI, moins probable, qui conduit, suivant le même raisonnement, à l'état de transition XIβ (cycle B préchaise), beaucoup plus probable que l'état de transition XIα (cycle B flexible). A l'inverse, nous ne retrouvons plus cette stéréosélectivité quand le nucléophile est attaqué par la forme limite XII, car les états de transition XIIα et XIIβ offrent, dans ce cas, des cycles A de conformations énantiomorphes ([8]).

(*) Séance du 6 mars 1967.

([1]) R. Joly, J. Warnant, J. Jolly et J. Mathieu, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5669.

([2]) Réactif qu'on peut remplacer par les acides sulfurique, phosphorique, paratoluène sulfonique et par le trifluorure de bore, mais non par les hydracides dont l'anion peut se fixer en 11 pour former des produits halogénés instables.

([3]) L. Velluz, G. Nominé, J. Mathieu, E. Toromanoff, D. Bertin, M. Vignau et J. Tessier, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1510.

([4]) D. M. Lemal, P. D. Pacht et R. Woodward, *Tetrahedron*, 18, 1962, p. 1275.

([5]) B. J. Magerlein et J. A. Hogg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 2220.

([6]) E. Toromanoff, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1190.

([7]) Nous utilisons ici pour les dièdres les signes conventionnels récemment préconisés par R. Bucourt (*Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2080).

([8]) R. Bucourt et. D. Hainaut, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1370.

(102, *route de Noisy, Romainville, Seine-Saint-Denis.*)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *La liaison arsenic-oxygène : étude par spectrographie infrarouge et par résonance magnétique nucléaire* (H[1]) *des esters arsénieux et arséniques.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Laurent**, **Marcel Durand** et **Fernand Gallais**, Correspondant de l'Académie.

L'étude par spectrographie infrarouge et par résonance magnétique protonique des esters arsénieux et arséniques fait apparaître, comme l'étude magnétooptique, le caractère complexe de la liaison $\rangle$As.O par rapport à la liaison $\rangle$As—O—. L'ensemble des résultats obtenus permet toutefois de penser que la liaison existant entre l'atome d'oxygène isolé et l'arsenic dans les arséniates peut être une liaison de coordination multiple $\sigma + \pi$.

Une étude comparative des comportements manifestés vis-à-vis du pouvoir rotatoire magnétique, de la susceptibilité magnétique et de la réfraction, par les arsénites et arséniates trialcoyliques ([1]), nous a permis d'établir une distinction nette entre les deux types de liaisons arsenic-oxygène existant dans les arséniates. Pour compléter ces résultats et tenter de préciser la nature de la liaison unissant un atome d'oxygène isolé à un atome d'arsenic tétracoordonné (liaisons $\rangle$As.O), nous avons déterminé les spectres d'absorption infrarouge et de résonance magnétique nucléaire (H[1]) de ces combinaisons.

Spectrographie infrarouge. — En ce qui concerne les arsénites, il s'agissait avant tout d'un contrôle de pureté [vérification en particulier de l'absence d'arsonates RAsO $(OR)_2$], car ces spectres avaient été déjà décrits par Shagidullin et T. E. Pavlova ([2]). Les arséniates, au contraire, ne semblent pas avoir fait l'objet d'une étude dans ce domaine.

En ce qui concerne les arsénites, nos résultats sont en parfait accord avec ceux des deux auteurs précédemment cités. Nous observons, dans la région 600-700 cm^{-1}, une bande large présentant un maximum d'absorption autour de 650 cm^{-1} attribuée à la vibration $\rangle$As—O— ([2]).

Les spectres relatifs aux arséniates diffèrent des précédents sur plusieurs points. On observe, en effet :

— une forte déformation de la bande d'absorption attribuée à la vibration $\rangle$As—O— : le maximum est considérablement atténué et se trouve encadré par deux nouveaux maximums situés aux environs de 590 et 700 cm^{-1};

— l'apparition d'une nouvelle bande présentant un fort maximum vers 970 cm^{-1}, qui est présente dans les spectres de tous les composés $OAs(OR)_3$ et ne subit aucun déplacement significatif quand la masse du reste R varie. On peut sans doute attribuer cette bande au vibrateur $\geqslant$As.O, car cette assignation serait compatible avec les données figurant dans la littérature au sujet des fréquences d'absorption relatives à la liaison $\geqslant$As.O dans divers autres composés, à savoir :

879 ([3]), 881 ([4]) et 880 ([5]) cm^{-1} dans $OAs(C_6H_5)_3$;

885-903 cm^{-1} ([6]) dans $OAsR_3$ (R étant un groupement alcoylique);

811 ([7]) et 860 ([8]) cm^{-1} dans $OAsF_3$ [la valeur anormalement basse de la fréquence correspondant à cette dernière substance pouvant être due à des associations As...—O entre molécules ([8])].

Il faut noter que, dans cette hypothèse, le glissement de la bande d'absorption vers les hautes fréquences (de 895 ± 10 à 970 cm^{-1}) lorsque l'électronégativité des ligants fixés sur l'atome As augmente en passant de $OAsR_3$ à $OAs(OR)_3$ est tout à fait analogue à ce qui s'observe pour la liaison $\geqslant$P.O dans les composés correspondants du phosphore ([9]).

Nous avons par ailleurs remarqué que les spectres de tous les échantillons (arsénites et arséniates) exposés à l'air présentent aux environs de 800 cm^{-1} une bande d'absorption dont l'intensité augmente très rapidement avec le temps d'exposition. Cette bande, signalée sans attribution par Shagidullin et T. E. Pavlova, dans le spectre de certains arsénites, semblerait liée à la présence de produits d'hydrolyse.

Résonance magnétique nucléaire (H^1). — Les spectres de R. M. N. ne sont directement interprétables que dans le cas des dérivés éthyliques. Pour ces derniers, en effet, la séparation entre les deux multiplets ($\simeq$ 160 Hz) est très largement supérieure à la constante de couplage ($J = 7$ Hz) et l'on se trouve en présence d'un système A_2X_3 dont le spectre présente l'aspect caractéristique triplet-quadruplet. [Nous pouvons d'ailleurs remarquer que cet aspect constitue certainement une preuve de la pureté des échantillons étudiés. En effet, l'existence d'un seul système triplet-quadruplet semble impliquer que, pour chaque composé, tous les groupements éthyliques sont équivalents, ce qui ne devrait pas être le cas si l'on était en présence d'un mélange d'isomères [arsénite $As(OR)_3$ et arsonate $RAsO(OR)_2$, par exemple.]

Les résultats obtenus pour ces composés éthyliques sont rassemblés dans le tableau I. Nous avons indiqué la nature du solvant utilisé ainsi que la valeur de sa constante diélectrique. Les déplacements chimiques sont donnés dans l'échelle τ [$\tau = 10$ pour $(CH_3)_4Si$]. Précisons enfin que ces diverses valeurs se rapportent à des solutions de mêmes concentrations (10 %) examinées à la température de 33°C.

TABLEAU I (*).

Solvant.		$As(OC_2H_5)_3$.			$OAs(OC_2H_5)_3$.		
Formule.	ε (t °C).	τ_{CH_3} (a).	τ_{CH_2} (b).	Δ (a) — (b).	τ_{CH_3} (a).	τ_{CH_2} (b).	Δ (a) — (b).
C_6H_{12}	$2,02_{20}$	8,81	6,15	2,66	8,72	5,91	2,81
CCl_4	$2,24_{20}$	8,78	6,15	2,63	8,65	5,86	2,79
$CHBr_3$	$4,39_{20}$	8,73	6,10	2,63	8,61	5,76	2,85
$ClCH_2—CH_2Cl$	$10,65_{20}$	8,78	6,14	2,64	8,68	5,85	2,83
$CH_3COC_6H_5$	$17,39_{25}$	8,78	6,13	2,65	8,73	5,82	2,91
CH_3COCH_3	$20,70_{25}$	8,80	6,10	2,70	8,67	5,81	2,86
CH_3NO_2	$35,87_{30}$	8,78	6,13	2,65	8,66	5,80	2,86

(*) Solutions à 10 %, étalon interne : $Si(CH_3)_4$.

La remarque essentielle qu'on est amené à faire à l'examen de ce tableau est que le passage arsénite → arséniate s'accompagne, quelle que soit la nature du solvant utilisé, d'un déplacement des raies de résonance vers les valeurs inférieures du champ, c'est-à-dire d'une *diminution de la constante d'écran des protons envisagés*. Ce déplacement est d'ailleurs plus important pour les protons du groupement $—CH_2—$ que pour les protons méthyliques et, de ce fait, la formation de la liaison $\rightarrow$As.O se traduit par une augmentation du glissement interne ($\Delta = \tau_{CH_3} - \tau_{CH_2}$). Des observations comparables peuvent être faites à propos des spectres obtenus pour les arsénites et arséniates de propyle et de butyle, les signaux attribuables à un groupement CH_2 ou CH_3 correspondant, là aussi, à des valeurs de champ plus faibles pour les seconds que pour les premiers. Cette perturbation décroît cependant rapidement le long de la chaîne carbonée comme le montre le tableau II pour les protons méthyliques.

TABLEAU II (*).

	R.......	C_2H_5.	C_3H_7.	C_4H_9.
τ_{CH_3}.	$As(OR)_3$.............	8,78	9,07	9,07
	$OAs(OR)_3$.............	8,65	9,02	9,05

(*) Solutions à 10 % dans CCl_4; étalon interne : $Si(CH_3)_4$.

Nous nous intéresserons, en second lieu, à l'influence exercée par le solvant sur les valeurs des déplacements τ_{CH_3} et τ_{CH_2} (*cf.* tableau I). Cette influence relativement peu marquée pour l'arsénite d'éthyle devient plus significative pour l'arséniate. Compte tenu des actions propres à certains solvants ([10]) il semble que le facteur essentiel de l'évolution des constantes d'écran réside dans une interaction soluté-solvant de nature électrostatique qui serait surtout effective dans le cas de l'arséniate d'éthyle. Ceci impliquerait que la molécule $OAs(OR)_3$ présente une polarité non négligeable ([11]), supérieure en tout cas à celle de la molécule $As(OR)_3$.

En conclusion, nous dirons que l'appel aux méthodes de la spectrographie infrarouge et de la résonance magnétique nucléaire confirme que la liaison $\rightarrow$As.O se distingue clairement de la liaison >As—O—.

Quant à la nature de la première, d'une part l'élévation de fréquence, qui caractérise sa bande d'absorption infrarouge, par rapport à celle de la liaison >As—O— simple, semble montrer qu'elle doit avoir un certain degré de multiplicité, tandis que d'autre part, les résultats enregistrés en R. M. N. — diminution des constantes d'écran lors du passage arsénite $\rightarrow$ arséniate et influence de la constante diélectrique du solvant sur les déplacements des protons de $OAs(OC_2H_5)_3$ — peuvent être en rapport avec l'apparition d'un déplacement de charge important le long de cette liaison [11].

Toutes nos observations seraient donc en faveur d'un modèle analogue à celui qui est maintenant admis pour la liaison $\rightarrow$P.O, c'est-à-dire en faveur d'une liaison de coordination multiple $\sigma + \pi$.

Recherches effectuées dans le cadre des activités de la R. C. P. n° 47 du C. N. R. S.

(*) Séance du 13 mars 1967.

([1]) F. GALLAIS, M. DURAND et J.-P. LAURENT, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 453.
([2]) R. R. SHAGIDULLIN et T. E. PAVLOVA, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R.*, Ser. Khim., n° 12, 1963, p. 2117.
([3]) D. J. PHILLIPS et S. Y. TYREE Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 1806.
([4]) K. A. JENSEN et P. H. NIELSEN, *Acta Chem. scand. Danem.*, 17, n° 7, 1963, p. 1875.
([5]) J. BERNSTEIN, M. HALMANN, S. PINCHAS et D. SAMUEL, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 821.
([6]) A. MERIJANIAN et R. A. ZINGARO, *Inorg. Chem.*, 5, n° 2, 1966, p. 187.
([7]) G. MITRA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5639.
([8]) K. DEHNICKE et J. WEIDLEIN, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 342, n°s 5-6, 1966, p. 225.
([9]) J. V. BELL, J. HEISLER, H. TANNENBAUM et J. GOLDENSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 5185.
([10]) J. W. EMSLEY, J. FEENEY et L. H. SUTCLIFFE, *High resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy*, Pergamon Press, Oxford, 1965, p. 841.
([11]) A. D. BUCKINGHAM, *Canad. J. Chem.*, 38, 1960, p. 300.

(*Département de Chimie inorganique,*
38, *rue des Trenie-Six-Ponts, Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'existence de deux nouveaux complexes dans la série des lanthanides : le lanthane-III et le lutétium-III hexanitrate d'ammonium.* Note (*) de Mlle **Mireille Harmelin**, présentée par M. Jean Lecomte.

Identification par thermogravimétrie, analyse thermique différentielle et spectrographie d'absorption infrarouge d'un nouveau complexe du type $(NH_4)_3$ $[M(NO_3)_6]$, avec M = La ou Lu.

Suivant Booth et Torrey [1], le nitrate anhydre de lanthane peut se préparer par voie sèche en attaquant l'oxyde par le nitrate d'ammonium fondu. Nous avons repris le procédé dans le cas du lanthane et du lutétium, en suivant d'une manière continue le processus de la formation par thermogravimétrie. Cette technique nous a permis de déceler l'existence d'une phase intermédiaire précédant l'apparition du nitrate anhydre. Son identification a été effectuée par analyse thermique différentielle et spectrographie d'absorption infrarouge.

Partie expérimentale. — 1° *Préparation des mélanges initiaux.* — Ils sont constitués d'une mole de l'oxyde de terre rare pour 10 moles de nitrate d'ammonium. L'homogénéité de l'échantillon se réalise en broyant le mélange dans un vibrobroyeur « Grindex, RIIC », à billes d'agate, pendant 6 mn, par fractions successives de 2 mn.

2° *Thermogravimétrie.* — Une thermobalance Chevenard à enregistrement photographique, de sensibilité 2 mg/mm a été utilisée dans l'air. Le poids de l'échantillon soumis à l'essai s'élevait à 300 mg environ. Certaines préparations ont été effectuées également dans l'argon « U », sur un appareil « A.D.A.M.E.L. » à enregistrement électronique, type 2, de sensibilité 1 mg/mm.

3° *Analyse thermique différentielle.* — Nous avons opéré dans l'air ou sous atmosphère inerte (azote, argon), avec des prises d'essai de 2 à 5 mg, sur l'appareil semi-micro, commercialisé par Bureau de Liaison.

4° *Spectrographie d'absorption infrarouge.* — Les spectres des différentes phases ont été enregistrés entre 4 000 et 250 cm^{-1} sur un appareil « Beckman I.R. 12 », en utilisant la technique des pastilles au bromure de potassium et la méthode des poudres (lamelles d'iodure de césium, bromure de césium ou chlorure de sodium). Une boîte à gants hermétique donnait la possibilité de préparer les cuves dans une atmosphère déshydratée.

Étude de la réaction oxyde de lanthane-nitrate d'ammonium. — 1° *Thermogravimétrie.* — Les thermogrammes obtenus lors d'expériences préalables, en soumettant les mélanges à diverses vitesse d'échauffement (50, 100, 150 ou 300°/h), montrent plusieurs changements de pente

vers 240, 290, 350 et 550°. Ceux-ci ne permettent pas toutefois d'effectuer le calcul précis de la composition des phases formées, en raison de l'allure de chauffe trop rapide pour laisser le temps aux constituants de réagir totalement.

Divers tâtonnements ont conduit au mode opératoire suivant. Le mélange (300 mg) est porté jusqu'à 190°C suivant une vitesse d'échauffement quelconque (300°/h par exemple). On le maintient alors en thermostat à cette température pendant une durée minimale de 18 h. Pendant cet intervalle de temps, une partie du nitrate d'ammonium réagit avec l'oxyde de lanthane et l'excès s'élimine progressivement jusqu'à l'obtention d'un palier correspondant à la composition globale $La(NO_3)_3$, 3 NH_4NO_3. Si l'on poursuit ensuite l'échauffement (100°/h), le nitrate anhydre $La(NO_3)_3$ prend naissance entre 260 et 300°, l'oxynitrate $LaONO_3$ entre 450 et 500° et l'oxyde La_2O_3 à partir de 650°.

2° *Analyse thermique différentielle.* — Cette technique est apparue ici comme bien adaptée pour suivre le comportement des phases intermédiaires prélevées aux stades successifs de leur formation dans l'enceinte du tube laboratoire de la thermobalance; elle nous a permis de formuler pour la première fois l'hypothèse de l'existence d'un complexe de type $(NH_4)_3 [M(NO_3)_6]$. On sait, en effet, que le nitrate d'ammonium présente trois transformations polymorphiques respectivement à 32, 84 et 125° avant la fusion à 169°, phénomènes réversibles au refroidissement. L'absence totale de ces quatre anomalies sur les enregistrements d'analyse thermique différentielle du sel de composition globale $La(NO_3)_3$, 3 NH_4NO_3 montre que le nitrate d'ammonium a perdu ses caractéristiques propres en s'associant au nitrate de lanthane. De plus, sa stabilité thermique se trouve augmentée, puisque la dissociation du « sel double » ne commence qu'au-dessus de 220°, c'est-à-dire 30° plus haut que celle du sel pur.

Par ailleurs, le fait d'entrer en combinaison avec le nitrate de lanthane diminue la facilité de réduction du nitrate d'ammonium en nitrite. En effet, le mélange (plomb-nitrate d'ammonium) chauffé en atmosphère inerte, donne lieu à 60°C à un pic exothermique très intense dû à la réaction $NH_4NO_3 + Pb = NH_4NO_2 + PbO$ ([2]). Cette réduction s'effectue même à la température ambiante, avec un rendement voisin de 100 %, au bout de deux semaines. Traité dans les mêmes conditions, le « sel double » $La(NO_3)_3$, 3 NH_4NO_3 se réduit beaucoup plus difficilement. Le pic exothermique, en rapport avec l'oxydation du plomb en oxyde PbO, n'apparaît qu'à 90° et la réaction s'effectue lentement : elle s'étale sur une centaine de degrés alors qu'elle est presque instantanée dans le cas du mélange NH_4NO_3-Pb.

3° *Spectrographie d'absorption infrarouge.* — Pour les attributions, nous sommes en accord avec les travaux antérieurs de Vratny ([3]) et de Walker et Ferraro ([4]). L'examen de l'aspect des bandes et de leurs fréquences permet de relever certaines différences entre les spectres des

constituants pris isolément et celui du complexe présumé. En particulier, *les fréquences caractéristiques du nitrate d'ammonium se trouvent plus altérées que celles du nitrate de lanthane* : ν_1 et ν_3 (NH_4) se confondent en une seule bande, déplacée jusqu'à 3 230 cm^{-1}. De plus, la région de 1300-1400 cm^{-1} du complexe ne correspond pas à une simple juxtaposition des spectres des nitrates individuels. La résolution des bandes est particulièrement bonne dans le cas de $(NH_4)_3 [La(NO_3)_6]$, alors que les nitrates d'ammonium ou de lanthane, seuls, tendent à donner des bandes plus larges. $\nu_1(NO_3)$ apparaît chez le complexe envisagé peu déplacée par rapport à sa position habituelle mais beaucoup plus intense. $\nu_2(NO_3)$ du nitrate d'ammonium n'existe plus dans le spectre du complexe où l'on observe seulement deux bandes fines et très bien résolues à 811 et 804 cm^{-1}.

Nous avons cherché à caractériser l'existence d'une bande en rapport avec la structure vraisemblablement octaédrique du complexe et la liaison La-N. Il semblerait que la région de 410 cm^{-1}, où se produit un maximum d'absorption assez large, soit compatible avec une liaison de ce type ([5]). Cette hypothèse demanderait néanmoins une vérification sur d'autres combinaisons analogues.

En définitive, l'examen du spectre infrarouge, pris dans son ensemble, ne s'oppose pas à la formation du complexe envisagé. Les modifications observées dans le spectre du nitrate d'ammonium concordent avec les observations formulées sur les enregistrements d'analyse thermique différentielle.

ÉTUDE DE LA RÉACTION OXYDE DE LUTÉTIUM-NITRATE D'AMMONIUM. — En suivant les mêmes conditions expérimentales, l'obtention du sel de composition $Lu(NO_3)_3$, 3 NH_4NO_3 n'est jamais quantitative, contrairement au cas du lanthane; une partie de l'oxyde de lutétium ne se trouve pas attaquée par le nitrate d'ammonium. Le rendement de la réaction dépend des traitements thermiques préalables subis par l'oxyde Lu_2O_3 : une calcination jusqu'à 1200° supprime toute réactivité, tandis qu'un oxyde porté seulement à 570° permet d'obtenir 50 % environ du complexe attendu. De plus, $(NH_4)_3[Lu(NO_3)_6]$ serait thermiquement moins stable que le complexe analogue donné par le lanthane. Le palier final caractéristique, bien horizontal avec le lanthane, présente toujours une certaine pente pour le lutétium. Pour ces diverses raisons, nous n'avons pas réussi à isoler le complexe $(NH_4)_3[Lu(NO_3)_6]$ à l'état pur. Les enregistrements d'analyse thermique différentielle confirment toutefois la dissimulation du nitrate d'ammonium. La multiplicité des bandes d'absorption sur les spectres infrarouges rend leur interprétation plus difficile que dans le cas du lanthane.

En conclusion, si l'existence du complexe $(NH_4)_3 [La(NO_3)_6]$ nous semble fort probable, une structure analogue pour le lutétium reste encore

soumise à certaines réserves. Cette différence de comportement peut s'expliquer par la configuration électronique de ces deux terres rares. En effet, la sous-couche $4f$ est complète, avec 14 électrons, dans le cas du lutétium.

(*) Séance du 13 mars 1967.

(1) H. S. Booth et G. G. Torrey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 1930, p. 2581.

(2) M. Harmelin et C. Duval, *Mikrochim. Acta*, 1964, p. 211.

(3) F. Vratny, *Applied Spectroscopy*, 13, 1959, p. 68.

(4) A. Walker et J. R. Ferraro, *J. Chem. Phys.*, 43, no 8, 1965, p. 2689.

(5) Y. Puget et C. Duval, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4141.

(*Laboratoire de Recherches microanalytiques de l'E.N.S.C.P.,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contributions relatives de la fluorescence et de la phosphorescence dans le spectre de radiothermoluminescence de solutions vitreuses d'hydrocarbures aromatiques.* Note (*) de Mlle **Marie-José Caperan**, MM. **Jacques Bullot**, **Alain Déroulède** et **Fernand Kieffer**, présentée par M. Georges Champetier.

Les deux pics de radiothermoluminescence observés dans le méthyleyelohexane n'ont pas la même composition spectrale : alors que le premier comprend la fluorescence et la phosphorescence du soluté, le second ne comprend que sa phosphorescence.

L'irradiation γ à 77°K de solutions vitreuses d'hydrocarbures aromatiques M conduit à la formation d'un certain nombre d'espèces stabilisées, dont des électrons solvatés, des anions M^- et des cations M^+ [(1), (2)].

Lors du réchauffement, de telles solutions émettent une radiothermoluminescence (RTL) attribuée à la recombinaison de certaines de ces espèces.

Deux caractéristiques essentielles de cette émission ont été mises en évidence, tout d'abord la corrélation entre l'apparition des pics de RTL et l'existence de mouvements moléculaires dans la matrice [(3), (4)], ensuite le renforcement de la phosphorescence par rapport à l'émission normale obtenue par absorption de photons ultraviolets (photoluminescence) [(5), (6)].

Dans le présent travail, nous décrivons quelques expériences qui montrent que la nature de l'émission de RTL de certaines solutions vitreuses d'hydrocarbures aromatiques dépend de la température, ce qui permet de distinguer entre les réactions successives qui se produisent au cours du réchauffement.

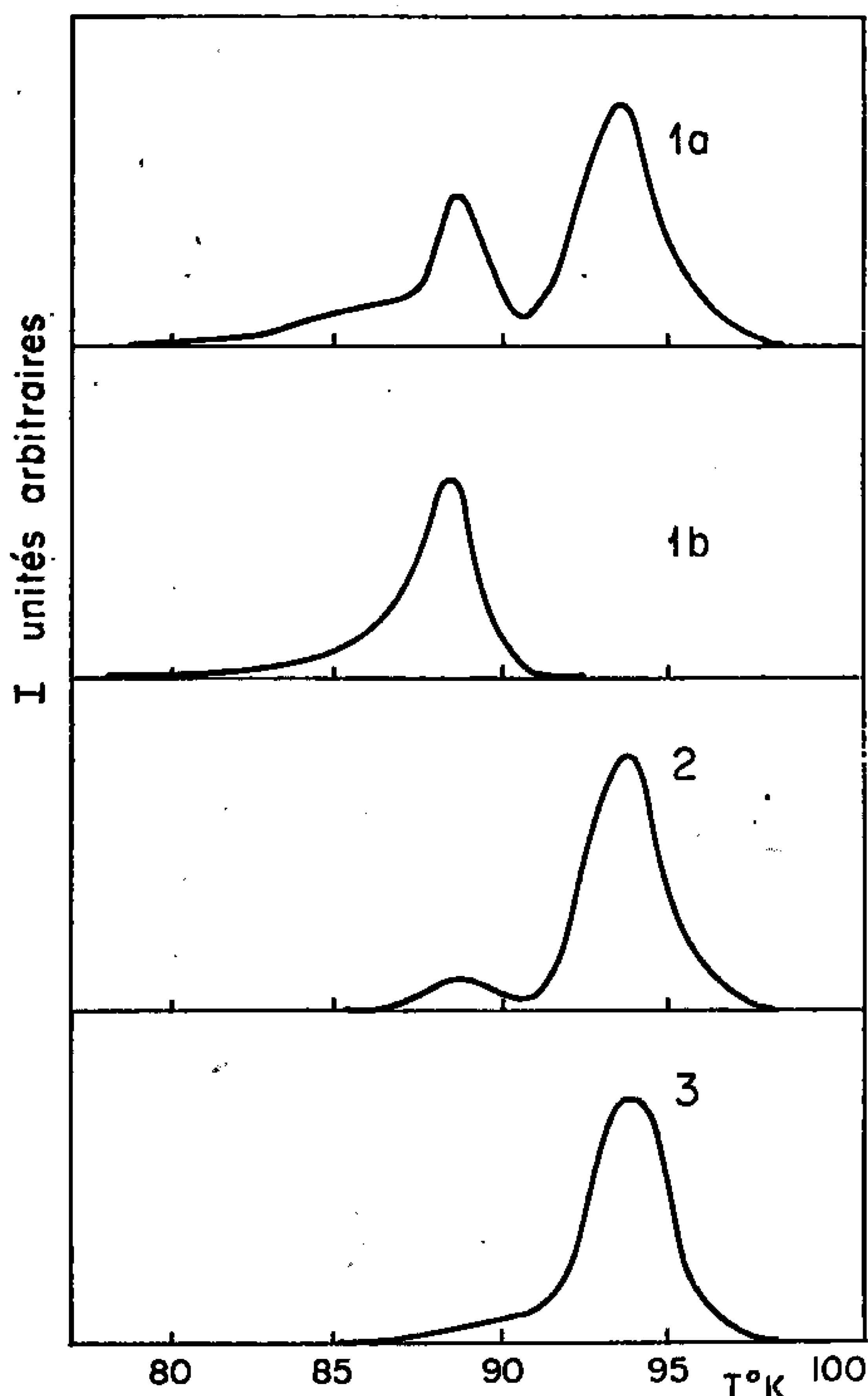
Nous avons étudié des solutions 10^{-3} M de durène et de biphényle et une solution $2,5.10^{-4}$ M de naphtalène dans le méthyleyelohexane. Les produits ont été purifiés par fusion de zone ou par chromatographie préparative. Les solutions ont été désaérées avant l'irradiation par barbotage d'azote gazeux. La dose γ reçue était d'environ 50 krad.

Quel que soit le soluté présent dans le verre de méthyleyelohexane, la solution irradiée donne, lorsque le réchauffement est effectué à la vitesse de 2 degrés/mn, deux pics de RTL qui apparaissent à 89 et à 94°K.

Dans ce travail, nous nous sommes attachés à l'étude des contributions relatives de la fluorescence et de la phosphorescence dans ces deux pics. Pour cela, une faible partie de la luminescence est envoyée directement vers un premier tube photomultiplicateur qui enregistre ainsi la courbe totale de RTL. La majeure partie de la lumière émise est envoyée dans un monochromateur; un deuxième tube photomultiplicateur, placé devant la fente de sortie du monochromateur, enregistre, suivant le réglage, la contribution de la fluorescence ou celle de la phosphorescence, au cours du réchauffement.

Sur la figure 1, nous avons reporté, à titre d'exemple, les résultats d'une série de trois expériences faites avec une solution de durène.

Les courbes 1 *a* et 1 *b* ont été obtenues avec le même échantillon, aussitôt après la fin de l'irradiation γ. La courbe 1 *a* représente la réponse du premier tube photomultiplicateur, c'est-à-dire la courbe totale de la RTL, et la courbe 1 *b* celle du deuxième photomultiplicateur, lorsque le monochromateur est réglé sur le maximum de fluorescence (λ ∼ 2 900 Å).



Durène 10^{-3} M/méthylcyclohexane.
1 *a* : Courbe TL totale;
1 *b* : Contribution de la fluorescence;
2 : Contribution de la phosphorescence;
3 : Courbe TL totale d'un échantillon blanchi (λ > 6 000 Å).

Dans une deuxième expérience, nous avons obtenu avec un échantillon fraîchement irradié la courbe 2, qui représente la réponse du deuxième photomultiplicateur lorsque le monochromateur est réglé sur le maximum de phosphorescence (λ ∼ 4 000 Å). La courbe globale, semblable à la courbe 1 *a*, n'est pas représentée.

Enfin, dans une troisième expérience, nous avons fait subir à l'échantillon irradié un blanchiment prolongé à l'aide d'une lampe à filament de tungstène et d'un filtre Jena RG 1, laissant passer uniquement les longueurs d'onde supérieures à 6 000 Å. La courbe 3 représente la courbe

globale de RTL. Pour cette expérience, le monochromateur était réglé sur le maximum de fluorescence et nous n'avons recueilli aucun signal à l'anode du deuxième tube photomultiplicateur à la température correspondant au premier pic. La même expérience de blanchiment, faite avec un filtre de silicium laissant passer les longueurs d'onde supérieures à 1,1 μ, donne à 89°K une très faible émission à la limite de détection.

De l'examen de ces courbes, il ressort que le spectre du premier pic de RTL, qui apparaît à 89°K, se compose de la fluorescence et de la phosphorescence de la molécule de durène, alors que le second pic, qui apparaît à 94°K, ne comprend que sa phosphorescence. En outre, le blanchiment optique fait disparaître le premier pic et avec lui l'émission de fluorescence.

Dans le cas des solutions de naphtalène et de biphényle, la contribution de la fluorescence dans le deuxième pic n'est pas complètement nulle, mais est beaucoup plus faible que dans le premier pic, de l'ordre de 5 % au maximum.

La différence entre les compositions spectrales des deux pics de RTL permet de penser que les réactions de recombinaison qui ont lieu à 89 et à 94°K font intervenir des espèces différentes, par exemple des électrons dans un cas et des ions négatifs dans l'autre.

(*) Séance du 13 mars 1967.

(1) M. R. Ronayne, J. P. Guarino et W. H. Hamill, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 4230.
(2) J. P. Guarino et W. H. Hamill, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 777.
(3) M. Magat, J. *Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 142.
(4) N. N. Semenov, *Congrès I. U. P. A. C.*, Montréal, 1961, p. 353.
(5) B. Brocklehurst, R. D. Russell et M. I. Savadatti, *Trans. Faraday Soc.*, 62, 1966, p. 1129.
(6) J. Bullot, A. Déroulède et F. Kieffer, *Intern. Luminesz. Symp.*, Verlag Karl Thiemig, München, 1965, p. 173.

(*Laboratoire de Chimie physique, Physicochimie des Rayonnements, Faculté des Sciences, Orsay, Essonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par spectrométrie infrarouge de l'autoassociation de la cyclohexylamine et de la* N-Me-*cyclohexylamine.* Note (*) de M. **Guy Pannetier**, Mme **Monique Kern**, MM. **Louis Abello** et **Gérald Djega-Mariadassou**, présentée par M. Georges Champetier.

Afin d'orienter l'étude thermodynamique de l'autoassociation de la cyclohexylamine et de la N-Me-cyclohexylamine dans le cyclohexane il est intéressant d'aborder le problème par des mesures spectrométriques infrarouges. La présente Note rapporte les résultats obtenus sur l'évolution de la première harmonique de la fréquence de vibration symétrique : $\nu_{s(N-H)}$ de ces deux amines.

Comme pour l'aniline [(1), (2), (3)] il n'est pas possible de distinguer entre bandes libre et associée. Le problème revient donc à déterminer les variations de l'intensité de la bande $2\nu_{(N-H)}$. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre « Perkin-Elmer 125 » à réseaux et double faisceau. La largeur spectrale de fente est de 0,67 cm^{-1}; lors des expériences on conserve un facteur $c \times l$ constant, ce qui conduit à utiliser des épaisseurs de cellules variant de 0,0518 à 5,000 cm. Les fenêtres sont en quartz ou fluorine. La température maintenue constante au niveau de l'échantillon est de $28 \pm 1°C$. Pour une concentration donnée d'amine, la densité optique au maximum de la bande étudiée a été calculée par rapport à l'absorption d'une solution de référence contenant un même pourcentage en volume de tétrachlorure de carbone dans le cyclohexane.

La fréquence $2\nu_s$ apparaît vers 6 520 cm^{-1} pour la cyclohexylamine et 6 510 cm^{-1} pour la N-Me-cyclohexylamine. Ces deux amines ont été distillées sous pression partielle d'azote et stockées en atmosphère inerte. Les solutions d'amines dans le cyclohexane ont été préparées par pesées. De grandes précautions sont à prendre dans la manipulation de la cyclohexylamine car elle se carbonate à l'air.

Les valeurs expérimentales de ε_a sont consignées dans le tableau I. La diminution de ε_a avec la concentration est suffisamment importante pour que nous puissions conclure à l'autoassociation des amines considérées; celle de la N-Me-cyclohexylamine est évidemment plus faible puisque statistiquement, par substitution du groupement CH_3, il disparaît une possibilité de liaison sur deux.

L'extrapolation de ces courbes à dilution infinie ($c = 0$) donne la valeur du coefficient d'extinction molaire ε_M du monomère :

ε_M cyclohexylamine = 0,895 l.mole^{-1}.cm^{-1};

ε_M N-Me-cyclohexylamine = 1,21 l.mole^{-1}.cm^{-1}.

D'autre part, la courbe relative à la cyclohexylamine a une allure comparable à celle obtenue dans le cas de l'aniline par J. H. Lady et K. B. Whetsel (2). Aussi, par analogie, pouvons-nous penser que l'asso-

TABLEAU I.

Cyclohexylamine.

Concentrations (M/l).	ε_a (l.mole^{-1}.cm^{-1}).	Concentrations (M/l).	ε_a (l.mole^{-1}.cm^{-1}).
8,744	0,607	0,302	0,861
4,441	0,695	0,226	0,865
1,495	0,795	0,181	0,872
0,899	0,828	0,151	0,878
0,565	0,843	0,091	0,883
0,453	0,850		

N-Me-*Cyclohexylamine.*

Concentrations (M/l).	ε_a (l.mole^{-1}.cm^{-1}).	Concentrations (M/l).	ε_a (l.mole^{-1}.cm^{-1}).
3,049	1,109	0,155	1,186
1,026	1,157	0,124	1,190
0,388	1,167	0,104	1,193
0,311	1,174	0,089	1,196
0,207	1,180	0,062	1,206

ciation de cette amine ne se limite pas à une simple dimérisation. En effet les courbes $\varepsilon_a = f(c)$ sont bien représentées par une équation du 3e degré. Les résultats expérimentaux sont en bon accord avec les fonctions suvantes, relatives respectivement à la cyclohexylamine et à la N-méthylcyclohexylamine, calculées par la méthode des moindres carrés :

$$\varepsilon_a = -0{,}00092\,c^3 + 0{,}01516\,c^2 - 0{,}0932\,c + 0{,}895,$$
$$\varepsilon_a = -0{,}0330\,c^3 + 0{,}1440\,c^2 - 0{,}1640\,c + 1{,}210.$$

Toutefois, nous n'avons pas pu appliquer à nos résultats les méthodes employées par ces deux auteurs. En effet, la valeur du coefficient d'extinction molaire du dimère ε_D indispensable au calcul ne peut être déterminée directement ni même dans notre cas, estimée approximativement faute de connaître le coefficient d'extinction molaire de la cyclohexylamine dans des complexes où elle pourrait être considérée comme donneur de proton. [Sa valeur est uniquement connue dans le cas où elle est accepteur de proton avec le chloroforme (4).]

Par contre, l'utilisation de techniques thermodynamiques nous permet cette étude quantitative. En effet, à partir des résultats des équilibres liquide-vapeur, la thermodynamique nous fournit le moyen d'évaluer les écarts à l'idéalité de ces solutions d'amines dans un solvant inerte par le calcul des coefficients d'activité, puis la possibilité à partir de ces valeurs de déterminer les grandeurs caractéristiques de l'association.

Une étude comparative des résultats thermodynamiques et de ceux fournis par la spectrométrie infrarouge a déjà été faite, concernant l'aniline, par deux des auteurs (3). La concordance est bonne pour des concentrations en amine inférieures à 6 M/l.

La Direction des Usines Saint-Gobain a bien voulu mettre à notre disposition, un spectromètre « PE 125 ».

(*) Séance du 13 mars 1967.
(1) LAURANSAN, *Thèse*, Bordeaux, 1963.
(2) J. H. LADY et K. B. WHETSEL, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 1001-1009.
(3) G. PANNETIER et L. ABELLO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 5, 1966, p. 1645.
(4) K. B. WHETSEL et J. H. LADY, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 1010-1016.

(*Laboratoire de Chimie X, Faculté des Sciences, 12, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Système DARC. Principes des recherches de corrélations et équation générale de topo-information.* Note (*) de MM. **Jacques-Émile Dubois**, **Daniel Laurent** et **Henri Viellard**, présentée par M. Maurice Letort.

Une équation générale dite de topo-information $I(\mathcal{E}) = \langle T(\mathcal{E}) \mid I(m) \rangle$ est proposée pour l'étude des relations entre une information (propriété ou réactivité) et la structure. Elle découle du postulat de couplage de la description de structure D_S, exprimée par la topographie $T(\mathcal{E})$ sans considération de comportement, et de la description de l'information localisée $I(m)$ résultant de m entités. La notion d'environnement actif $\mathcal{E}^*$ permet une approche inédite de la recherche des corrélations par une organisation récursive d'une population de résultats expérimentaux physicochimiques.

L'analyse des corrélations connues des types « propriété-structure » (P-S) et « réactivité-structure » (R-S) fait apparaître tout à la fois leur hétérogénéité et l'absence d'une variable caractéristique uniquement de la structure. Ceci explique l'absence de méthode générale d'approche de ces relations.

Cette situation résulte certes de la variété des hypothèses de départ mais aussi d'un décalage important dans l'exploitation des résultats de provenance cinétique par rapport à ceux d'origine thermodynamique.

Pour définir une expression non ambigüe de la structure, qui ne se trouve liée ni à un type de modèle expérimental ni à une propriété-référence, il faut que la recherche d'une telle variable souhaitée indépendante soit envisagée dans un esprit différent des extractions classiques de paramètres structuraux à partir du comportement physique ou chimique, d'une série de composés.

Or dans le système DARC [1] la théorie de la génération, entre autres objectifs, permet d'exprimer quantitativement la topologie $T(\mathcal{E})$ d'une molécule sans considération de comportement. La construction progressive d'une entité à décrire conduit à générer, au cours des diverses étapes de sa génération, des entités intermédiaires qui peuvent être considérées comme des individus (homologues) d'une même population chimique. $T(\mathcal{E})$ peut donc jouer le rôle de la variable de structure recherchée.

Nous proposons donc que les équations relatives aux propriétés et à la réactivité soient traitées comme des cas particuliers d'une équation générale de la forme $I = f(T)$, I étant le type de l'information globale dont on cherche à rendre compte et f une fonction de corrélation à déterminer, significative du phénomène considéré.

Il est évident que ce traitement conduit à une approche très différente des problèmes classiques (P-S) et (R-S) dont nous dégageons les lignes principales dans cette Note.

Pour déterminer la fonction f, nous proposons une première méthode d'approche qui nous paraît générale. Elle est basée sur un postulat de couplage D_S-D_I et sur la représentation vectorielle des descriptions D_S et D_I.

Définition de la relation topo-information. — 1. *Postulat du couplage* D_S-D_I. — Lorsqu'un élément de structure influe sur une information, il est possible d'associer les contributions élémentaires de l'information aux éléments topologiques de l'environnement ($\mathcal{E}$) défini dans le topomodèle.

En d'autres termes, à une *description de structure* D_S *est associée une description d'information* D_I *telle qu'à chaque composante de* D_S *correspond une composante de* D_I.

Ayant décrit la structure par un ensemble de quatre matrices formelles (EX, LI, NA, AN), nous procèderons parallèlement à la description de l'information D_I à l'aide de quatre matrices d'information : IEX, ILI, INA, IAN.

Ces matrices sont obtenues en attribuant aux éléments des matrices canevas nodales et d'intervalles, les valeurs appropriées. Ces éléments sont repérés par leurs indices de position; ainsi on notera ILI $(ijk, \ldots)$ l'élément de (ILI) associé à l'élément d'indice i, j, k, ... de la matrice canevas d'intervalle [1].

2. *Représentation vectorielle.* — Nous avons adopté pour D_S et D_I une représentation spatiale décrite ci-dessous.

On identifie les structures des composés ayant un foyer (FO) commun à un point M d'un espace à N dimensions. Les coordonnées de M sont les N caractères topologiques de l'environnement $\mathcal{E}$. De la même manière, on associe à chaque information un point M′ dont chacune des N coordonnées définit l'information relative à un caractère topologique.

L'origine O de l'espace ainsi obtenu est à la fois l'image du composé de référence et de l'information qui lui est associée. Le vecteur $\overrightarrow{OM}$ représente la topographie de l'environnement et l'on note : $\overrightarrow{OM} = \overrightarrow{T}(\mathcal{E})$. Le vecteur $\overrightarrow{OM'}$ définit l'information correspondant à cet environnement; on note $\overrightarrow{OM'} = \overrightarrow{I}$.

D'après la théorie de la génération, un composé n'est jamais isolé de la population à laquelle il appartient.

La description topologique est ainsi directement applicable à la théorie de la corrélation qui concerne une série de composés.

Nous déterminons donc les composantes de $\overrightarrow{I}$ *à partir de* m *composés qui constituent la population de définition.* Le vecteur $\overrightarrow{I}$ lié à cette population de m composés est noté : $\overrightarrow{I(m)}$.

3. *Relation topo-information.* — Ayant adopté une représentation vectorielle de la topologie $(\overrightarrow{T(\mathcal{E})})$ et de l'information $(\overrightarrow{I(m)})$, la grandeur

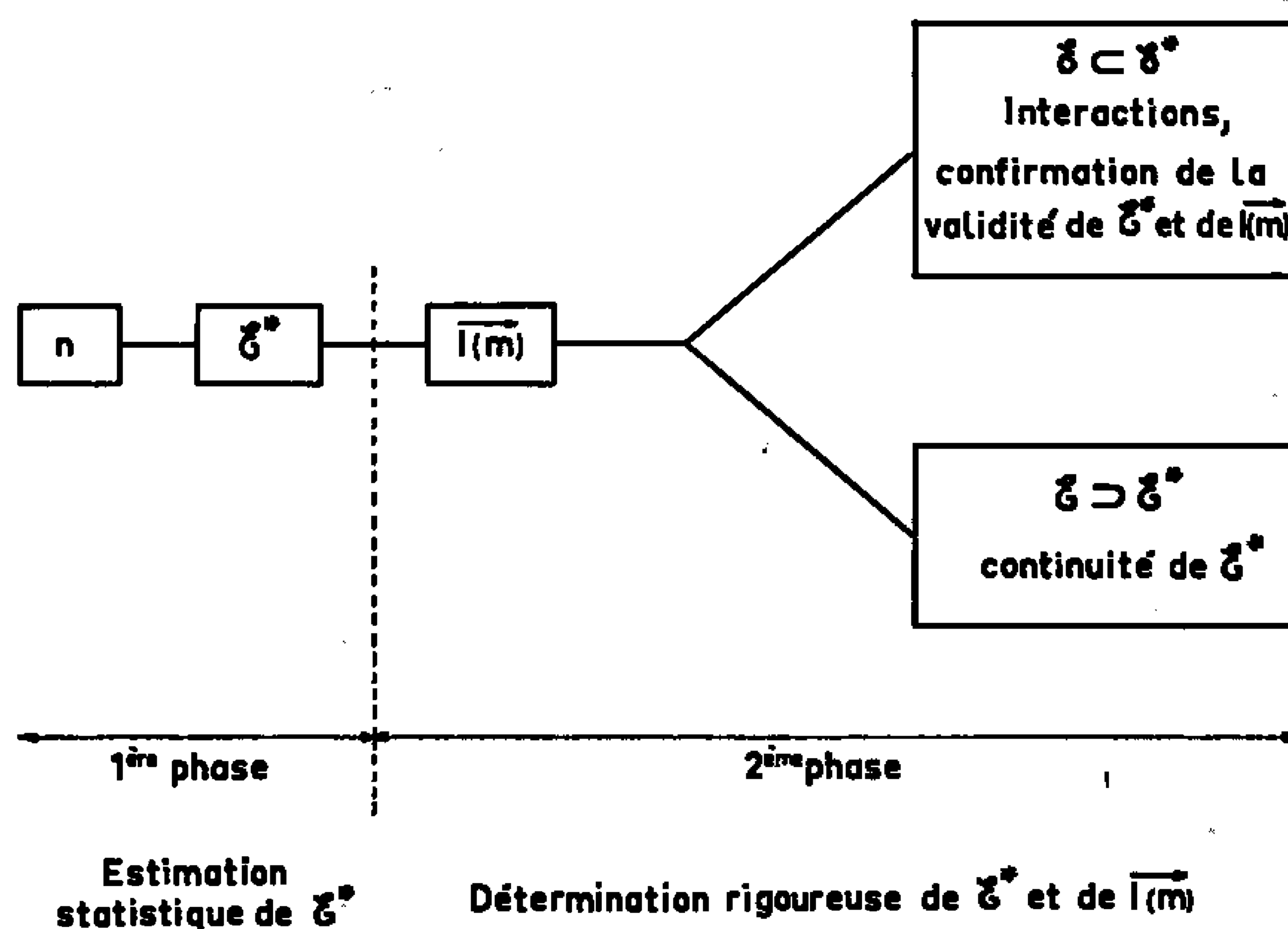
scalaire I($\mathcal{E}$), contribution de l'environnement, s'obtient par le produit scalaire

$$I(\mathcal{E}) = \langle T(\mathcal{E}) \mid I(m) \rangle$$

qui définit la relation topo-information dont la formulation est générale et indépendante de l'information étudiée. Dans cette relation, on a :

$\overrightarrow{T(\mathcal{E})}$: topographie quantitative (*voir* système DARC);

$\overrightarrow{I(m)}$: grandeur physique expérimentale et globale.



n, nombre d'individus de la population expérimentale;
m, nombre d'individus de la population de définition.

L'application de la « relation topo-information » repose sur quelques notions complémentaires telles que celles de l'*environnement actif* $\mathcal{E}^*$ et de la *frontière* $\mathcal{F}$.

Notions d'environnement actif et de frontière. — Pour une population expérimentale, ensemble des *n* composés ayant un foyer commun pour lesquels on a pu recueillir l'information I, l'étude des variations de l'information I($\mathcal{E}$) permet de mettre en évidence l'existence d'une frontière ($\mathcal{F}$) définie par les rangs des atomes qui la délimitent sur chacune des voies de développement issues de chaque origine de développement OD. Cette frontière est telle que *seule la partie de* $\mathcal{E}$ *enclose par* $\mathcal{F}$ *contribue à la modification de l'information* I($\mathcal{E}$).

La fraction de l'environnement $\mathcal{E}$ *ainsi définie par* $\mathcal{F}$ *constitue l'environnement actif noté* $\mathcal{E}^*$.

En conséquence, tous les éléments des matrices d'information relatifs aux positions et intervalles extérieurs à $\mathcal{E}^*$ sont nuls. Le profil de la frontière $\mathcal{F}$ s'exprime facilement par la DSP et le DEL [(2), (3), (4)].

Relation topo-information et organisation d'une population expérimentale brute. — L'organisation d'une population expérimentale

brute, la connaissance du profil de $\mathcal{E}^*$ et des composantes du vecteur $\overrightarrow{I(m)}$, sont autant d'éléments étroitement liés qui interviennent pour définir la qualité des « relations topo-information » potentielles.

En effet, la distinction de sous-ensembles dans la population initiale permet d'affiner progressivement la frontière $\mathcal{F}$ de l'environnement actif $\mathcal{E}^*$, et, corrélativement, d'évaluer le domaine d'application du vecteur $\overrightarrow{I(m)}$. De l'étendue de ce domaine dépend l'aptitude prévisionnelle de la « relation topo-information ». Nous employons une procédure récursive en deux étapes illustrée dans la figure : 1° estimation statistique d'un environnement $\mathcal{E}^*$ approximatif; 2° détermination rigoureuse de $\mathcal{E}^*$ et des composantes du vecteur $\overrightarrow{I(m)}$.

(*) Séance du 6 mars 1967.

(1) J. E. Dubois, D. Laurent et H. Viellard, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 764.
(2) J. E. Dubois, D. Laurent et H. Viellard, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1245.
(3) J. E. Dubois, D. Laurent et H. Viellard, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 348.
(4) J. E. Dubois, F. Hennequin et M. Chastrette, *Bull. Soc. Chim.*, 1966, p. 3572.

*(Laboratoire de Chimie organique physique
de la Faculté des Sciences de Paris, associé au C. N. R. S.,
1, rue Guy-de-la-Brosse, Paris, 5e.)*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence du substituant méthyle sur la réactivité radiealaire de la pyridine.* Note (*) de Mme **Jane-Marie Bonnier**, MM. **Jean Court** et **Maurice Gelus**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Étude expérimentale et théorique de la réaction compétitive des méthyl-pyridines et du benzène vis-à-vis des radicaux phényles. Mise en évidence de la réactivité des différents atomes de carbone ; en position méta par rapport au méthyle, elle est pratiquement inchangée, alors que celle des sommets en position ortho et para sont multipliées respectivement par un facteur 2,3 et 1,3.

Poursuivant notre étude sur la réactivité radiealaire des hétérocycles substitués vis-à-vis des radicaux libres [(1), (2)], nous avons effectué la phénylation des différentes méthyl-pyridines en présence de benzène. Nous avons ainsi déterminé expérimentalement les constantes de vitesse partielles rapportées au benzène des différents sommets de chacune d'elles. Nous avons, d'autre part, calculé les valeurs théoriques de ces constantes, en utilisant la relation qui les lie aux indices de valence libre.

1. Détermination expérimentale. — Un mélange de méthyl-pyridine et de benzène dans le rapport molaire 2/1 est soumis à l'action du peroxyde de benzoyle à 70°C pendant 48 h. La proportion en moles de peroxyde par rapport au mélange hétérocycle-benzène est de 1/20. Après avoir éliminé du mélange l'acide benzoïque par neutralisation et les benzoates par hydrolyse, l'excès de méthyl-pyridine et de benzène est distillé jusqu'à obtention d'un volume résiduel de 50 cm³. Les constantes de vitesse globales des différentes méthyl-pyridines par rapport au benzène sont déterminées par chromatographie en phase vapeur. En effet, la phénylation simultanée d'une méthyl-pyridine et du benzène constitue deux réactions concurrentes et chacune d'elles comprend des réactions parallèles sur les différents sommets.

Les constantes de vitesse globales de la méthyl-2 pyridine et du benzène sont :

$$^{\text{me-2 pyr.}}K = \sum_{i=3}^{6} {}^{\text{me-2 pyr.}}k_{(i)} \qquad \text{et} \qquad {}^{\text{benz.}}K = 6.{}^{\text{benz.}}k.$$

En affectant la valeur 1 à la constante de vitesse partielle du benzène (3), la molécule de benzène constitue ainsi une référence et la constante de vitesse globale de la méthyl-2 pyridine peut s'écrire

$$^{\text{me-2 pyr.}}_{\text{benz.}}K = \frac{^{\text{me-2 pyr.}}K}{^{\text{benz.}}K} = \frac{\sum_{i=3}^{6} {}^{\text{me-2 pyr.}}k_{(i)}}{6.{}^{\text{benz.}}k} = \frac{1}{6}\sum_{i=3}^{6} {}^{\text{me-2 pyr.}}_{\text{benz.}}k_{(i)}.$$

La valeur de cette constante de vitesse globale rapportée au benzène est égale au rapport du nombre de moles de méthyl-phényl-pyridines formées au nombre de moles de biphényl obtenu, compte tenu des concen-

trations initiales en méthyl-pyridine et en benzène. Ce rapport est relié facilement par un étalonnage à l'aire des pics obtenus en C. P. V. Nous obtenons

$$^{\text{Me-2 pyr.}}_{\text{benz.}}K = 1{,}25, \quad ^{\text{Me-3 pyr.}}_{\text{benz.}}K = 1{,}80, \quad ^{\text{Me-4 pyr.}}_{\text{benz.}}K = 1{,}30.$$

Nous avons déterminé pour chacune des trois méthyl-pyridines, les valeurs expérimentales des constantes de vitesse partielles k rapportées au benzène, à l'aide des pourcentages d'isomères formés : $(\%)_i$ et des constantes de vitesse globales K selon la relation ([3]) :

$$^{\text{Me-pyr.}}_{\text{benz.}}k_{(i)} = (\%)_i \cdot {}^{\text{Me-pyr.}}_{\text{benz.}}K.6.$$

En effet, Morrison et Cazes ([4]) ont montré, dans le cas des hydrocarbures aromatiques, avec le peroxyde de benzoyle comme source de radicaux, que les pourcentages d'isomères formés représentent bien les constantes de vitesse partielles.

Nous avons réuni, dans le tableau I, les pourcentages d'isomères formés et, dans le tableau II, les constantes de vitesse partielles.

TABLEAU I.

	Position du phényle.				
Composé.	2.	3.	4.	5.	6.
Méthyl-2 pyridine	—	31	15	20	34
Méthyl-3 pyridine	41,5	—	26	9,5	23
Méthyl-4 pyridine	27	23	—	23	27

TABLEAU II.

	Sommet.				
Composé.	2.	3.	4.	5.	6.
Pyridine	1,83	1,00	1,18	1,00	1,83
Méthyl-2 pyridine	—	2,32	1,12	1,57	2,55
Méthyl-3 pyridine	4,48	—	2,80	1,03	2,48
Méthyl-4 pyridine	2,10	1,80	—	1,80	2,10

Nous avons fait figurer, à titre de comparaison, les résultats relatifs à la pyridine ([5]).

Les constantes de vitesse propres à chaque sommet résultent de la présence de l'hétéroatome, d'une part, et de l'effet du substituant méthyle, d'autre part. Afin d'isoler l'influence du méthyle, nous avons déterminé les constantes de vitesse partielles rapportées à la pyridine (*figure*).

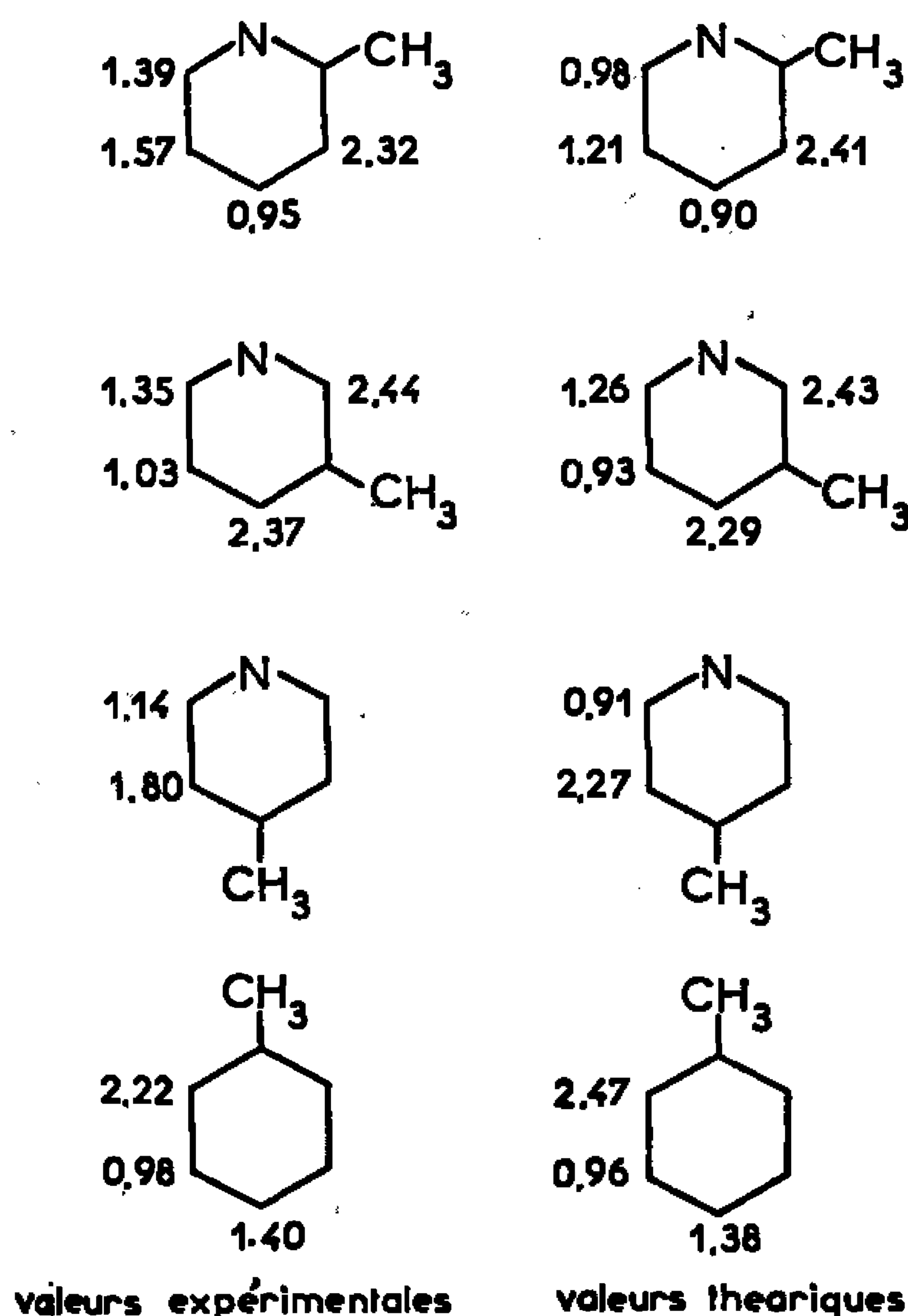
Nous avons porté en outre celles du toluène rapportées au benzène. Les pourcentages de méthyl-biphényle que nous avons obtenus sont en accord avec ceux déterminés par Hey ([6]).

La constante $^{\text{tolu.}}_{\text{benz}}K$ est de 1,3.

2. DÉTERMINATION THÉORIQUE. — Nous avons déterminé précédemment les indices de valence libre de la pyridine et des méthyl-pyridines ([2]), nous avons ainsi pu calculer les constantes de vitesse théoriques des diffé-

rents sommets de chaque méthyl-pyridine rapportées à la pyridine (*figure*). Ce calcul suppose que les constantes de vitesse partielles de la pyridine et des méthyl-pyridines suivent la loi d'Arrhénius, que les facteurs de fréquence sont identiques et que la différence entre l'énergie d'activation d'un sommet *i* de la pyridine et celle d'un sommet *i* d'une méthyl-pyridine est proportionnelle à la différence des indices de valence libre des atomes correspondants [3].

A titre de comparaison, nous avons calculé les constantes de vitesse partielles du toluène rapportées au benzène. Nous avons donc déterminé les indices de valence libre du toluène : sommet 2 : 0,4086; sommet 3 : 0,3976; sommet 4 : 0,4018.



Discussion. — L'examen de nos résultats (*figure*) montre que la correspondance entre les valeurs expérimentales et théoriques est en général satisfaisante pour les composés envisagés.

Il est à signaler que dans le cas de la méthyl-4 pyridine, les constantes de vitesse partielles déterminées récemment par Abramovitch [7] $k_{(2)} = 1{,}02$ — $k_{(3)} = 2{,}29$ correspondent à celles que nous avons calculées. Cependant, les pourcentages d'isomères formés qui conduisent aux constantes mesurées par cet auteur sont en désaccord avec l'ordre prévu par les indices de valence libre et avec nos résultats expérimentaux.

En conclusion, il apparaît que la substitution d'un atome d'hydrogène par un groupement méthyle sur un cycle pyridinique ou benzénique multiplie en moyenne les constantes de vitesse relatives par un facteur 2,3, 1 et 1,3 suivant que le sommet envisagé est respectivement en

ortho, méta ou para de ce méthyle. De ce fait, la réactivité de chaque sommet étant, soit identique, soit accrue par rapport au même sommet de la pyridine, il en est de même des constantes de vitesse globales. Cependant, l'effet est moindre car le méthyle, dès lors qu'il est fixé sur un carbone, interdit au radical phényle de réagir sur ce carbone. Les constantes K sont donc d'autant plus grandes que le carbone éliminé par fixation du méthyle est moins réactif et que les carbones activés le sont plus initialement. En tenant compte de l'activation due au méthyle et de la décroissance de l'activité des sommets de la pyridine dans l'ordre 2, 4, 3, les constantes de vitesse globales seront telles que nous ayons

$$_{\text{me-3 pyr.}}K > _{\text{Me-4 pyr.}}K > _{\text{me-2 pyr.}}K.$$

(*) Séance du 13 mars 1967.

(1) J. M. Bonnier et J. Court, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3310.
(2) J. M. Bonnier, J. Court et M. Gelus, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 262.
(3) D. R. Augoog et G. Williams, *Chem. Rev.*, 57, 1957, p. 123.
(4) R. T. Morrison, J. Cazes, N. Samkoff et G. A. Howe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 4152.
(5) R. A. Abramovitch et J. G. Saha, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 2175.
(6) D. H. Hey, D. A. Shingleton et G. H. Williams, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 565.
(7) R. A. Abramovitch et M. Saha, *J. Canad. Chem.*, 44, 1966, p. 1765.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences de Grenoble,*
B. P. nº 22, *Saint-Martin-d'Hères, Isère.*)

SPECTROCHIMIE MOLÉCULAIRE. — *Effets conformationnels dans la série des sulfones*. Note (*) de M. **Henri-Pierre Gervais**, présentée par M. Alfred Kastler.

L'étude de la structure électronique des sulfones insaturées permet de compléter certains résultats théoriques précédemment établis par Moffitt et de prévoir l'existence de structures déformées que l'étude cristallographique a confirmées ultérieurement.

Dans une publication relativement ancienne (1), Koch et Moffitt ont étudié du point de vue spectroscopique ainsi qu'au moyen d'arguments chimiques l'apparition de phénomènes de conjugaison dans les sulfones qui présentent des centres d'insaturation voisins du groupement SO_2. On peut ainsi distinguer deux cas principaux selon que : deux orbitales π, provenant par exemple des carbones en tête de deux groupements phényles coplanaires, pointent perpendiculairement au plan formé par ces carbones et l'atome de soufre central (cas I); les directions de ces orbitales sont coplanaires, situées dans le plan CSC précédemment envisagé, auquel les noyaux phényles sont maintenant perpendiculaires (cas II).

Si les termes spectroscopiques initialement utilisés par Moffitt pour le calcul des grandeurs moléculaires ont pu conduire à des résultats satisfaisants dans le cas des sulfones saturées (2), il n'en est plus de même pour des composés insaturés, dont l'étude nécessite l'emploi d'un jeu complet d'orbitales 3 *d* portées par l'atome central de soufre. Le calcul montre qu'on peut prendre, selon les notations adoptées par Moffitt [(2), (3)] :

$$I_s^d = 12\,\text{eV}, \qquad E_s^d = 2\,\text{eV};$$
$$I_s^p = 16\,\text{eV}, \qquad E_s^p = 2\,\text{eV},$$

valeurs qui s'accordent assez bien, tout au moins en ce qui concerne les potentiels d'ionisation I, avec les quelques termes spectroscopiques disponibles dans la littérature [(9), (10), (11)] : le passage du soufre à la configuration sp^3d^2 amène, par diminution de l'effet d'écran des électrons *p*, un rapprochement des caractéristiques des niveaux *p* et *d*, comme prévu initialement (2). L'accord obtenu *in fine*, pour les grandeurs moléculaires qui en découlent, en constitue une justification partielle.

Dans ces conditions le calcul, mené selon la technique de Moffitt [(2), (3)], montre que, dans le cas où le groupement SO_2 se trouve en présence de deux orbitales π placées en position α par rapport au soufre, la configuration privilégiée n'est pas celle du cas I, comme le pensaient Koch et Moffitt, mais celle du cas II, où les directions des orbitales π sont coplanaires. Cette conclusion est confirmée par l'examen cristallographique de la structure de la diphényl-sulfone (4) et de la phényl-méthyl-sulfone (5), ce dernier exemple étant le plus démonstratif eu égard à la faiblesse de la conjugaison mise en jeu.

On peut, par ailleurs, compléter l'étude originale de Koch et Moffitt en introduisant le cas (noté III) où le groupement SO_2 se trouve en présence simultanément d'une orbitale π et d'un doublet libre placés en position α par rapport au soufre; un exemple en est notamment fourni par divers carbanions dérivés des sulfones ([8]). Par le jeu des diverses conjugaisons possibles tenant compte de l'introduction d'un électron supplémentaire par rapport aux cas précédents, on trouve ([6]) que la conformation privilégiée correspond maintenant au cas I, les orbitales π et du doublet pointant perpendiculairement au plan CSC.

Cependant, comme l'ont d'ailleurs fait remarquer Koch et Moffitt, l'interaction stérique des groupements substituants, dont on n'a pas tenu compte précédemment, empêche la réalisation de la coplanéité requise de ces groupements; on peut prévoir que, par un effet de compensation, la conformation d'équilibre imposera en fait aux substituants du soufre une disposition en pales d'hélice très analogue à celle que présente le sulfure de diphényle ([4]).

Ce résultat très important, qui demeure qualitativement valable quelle que soit la nature de l'atome porteur du doublet libre, est confirmé par l'examen cristallographique de la structure d'un sulfamide, le N-parabromophényl-parachlorobenzène-sulfonamide, pour lequel les groupements phényle et N-phényle adoptent effectivement (compte tenu de la non-planéité de ce dernier) la disposition en pales d'hélice prévue par la théorie pour satisfaire à la fois les exigences de conjugaison et d'encombrement stérique ([7]).

Cette conclusion nous permettra, dans une publication ultérieure ([6]), de proposer une interprétation des résultats expérimentaux surprenants observés par Cram ([8]) dans la deutération des phényl-sulfones.

(*) Séance du 13 mars 1967.

([1]) H. P. Koch et W. Moffitt, *Trans. Faraday Soc.*, 47, 1951, p. 7.
([2]) W. Moffitt, *Proc. Roy. Soc.*, A 200, 1950, p. 409.
([3]) W. Moffitt, *Proc. Roy. Soc.*, A 196, 1949, p. 510.
([4]) J. Toussaint, *Bull. Soc. chim. Belg.*, 54, 1945, p. 519.
([5]) C. Rérat et G. Tsoucaris, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 87, 1964, p. 100.
([6]) H. P. Gervais, *Ann. Chim.* (à paraître).
([7]) B. Rérat, G. Dauphin, H. P. Gervais, A. Kergomard et C. Rérat, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4251.
([8]) D. J. Cram et A. Scott, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 3696.
([9]) R. F. Bacher et S. Goudsmit, *Atomic Energy States*, Me Graw Hill, New-York.
([10]) J. E. Ruedy, *Phys. Rev.*, 43, 1933, p. 1045; 44, 1933, p. 757.
([11]) G. Glockler, *Phys. Rev.*, 46, 1934, p. 111.

(Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure et Laboratoire de Mécanismes réactionnels associé au C. N. R. S., 24, rue Lhomond, Paris, 5e.)

MÉTALLURGIE. — *Diffusion du soufre dans l'argent.* Note (*) de MM. **Nisso Barbouth**, **Jacques Oudar** et **Jean Cabané**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'énergie d'activation de diffusion en volume du soufre dans l'argent monocristallin a été déterminée entre 600°C et 900°C par une méthode de traceur. La valeur trouvée : 40 kcal/at-g permet d'envisager un mécanisme de diffusion lacunaire.

La diffusion du soufre dans un métal peut être aisément suivie grâce à l'utilisation de ^{35}S émetteur de rayonnement β. Comme l'a montré une étude effectuée sur le fer [1], l'analyse des courbes donnant la radioactivité en fonction de la profondeur de pénétration permet une détermination précise des coefficients de diffusion. Il nous a paru intéressant d'appliquer cette méthode au cas de l'argent afin de compléter les données acquises dans l'étude du système soufre-argent sur la solubilité [2] et sur l'adsorption [3]. Nous avons utilisé un métal de haute pureté (99,999 %) sous forme de plaquettes de 2 mm d'épaisseur pour une surface de 0,8 cm². Les échantillons étaient monocristallins afin que la pénétration du soufre s'effectue uniquement par diffusion en volume. Les expériences étaient réalisées de la manière suivante : après polissage électrolytique ou chimique de la surface les échantillons étaient recouverts d'une couche de sulfure Ag_2S d'une épaisseur de l'ordre de 1 à 2 μ par action directe du soufre radioactif sur le métal à 350°C. La diffusion s'effectuait ensuite en portant en ampoule scellée sous vide le métal recouvert de son sulfure à la température de l'expérience pendant des durées variant suivant les cas entre 1 h et 29 jours.

Après un refroidissement rapide des échantillons, le sulfure restant était dissous et l'activité mesurée à différentes profondeurs, après enlèvement de tranches successives de métal par abrasion, suivi d'un polissage chimique de la surface. Les mesures d'activité étaient effectuées à l'aide d'un compteur Geiger-Müller dont la surface utile était délimitée par une fenêtre de 2 mm de diamètre. Pour une épaisseur déterminée de métal enlevée, la moyenne de ces mesures était adoptée.

Nous avons constaté que les courbes donnant la concentration en fonction de la profondeur de pénétration suivaient conformément à la théorie [4] la relation

$$\frac{A}{A_0} = \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}},$$

x, profondeur de pénétration;
A, radioactivité mesurée à la profondeur x;
A_0, radioactivité mesurée pour $x = 0$;
t, temps de diffusion;
D, coefficient de diffusion en volume.

A titre d'exemple la figure 1 montre les résultats obtenus pour une expérience effectuée à 900°C. L'accord entre les valeurs expérimentales et la courbe théorique paraît satisfaisant.

Pour une température donnée nous avons trouvé, dans la limite des erreurs expérimentales, la même valeur pour A_0 quelle que soit la durée de diffusion. Cette valeur correspondait à la limite de solubilité du soufre dans l'argent à la température déterminée ([2]).

Nous avons adopté pour chaque température la moyenne des valeurs trouvées pour D et porté log D en fonction de 1/T (*fig.* 2) la courbe obtenue

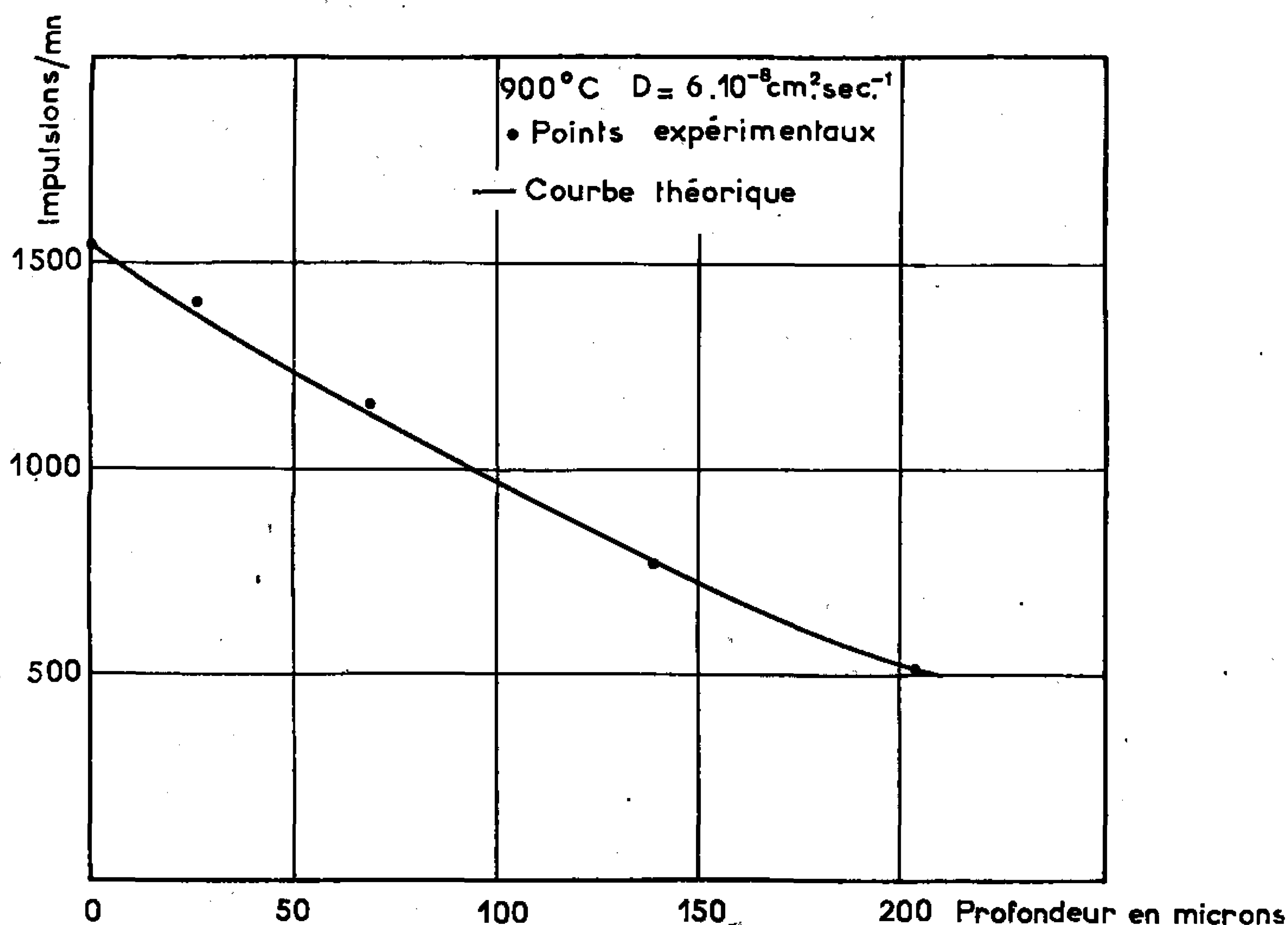


Fig. 1. — Courbe donnant la concentration en fonction de la profondeur de pénétration à 900°C pour $t = 30$ mn.

est une droite et la variation du coefficient de diffusion avec la température peut être représentée par la relation

$$D = 1{,}65 \exp - \frac{40\,000}{RT} \quad (600\text{-}900^\circ C).$$

L'énergie d'activation du phénomène est donc de 40 kcal/at-g. D'après les écarts entre les valeurs trouvées pour D nous estimons que l'erreur relative sur cette valeur est de l'ordre de 3 %. On constate que l'énergie d'activation pour la diffusion du soufre en volume est du même ordre de grandeur bien que légèrement inférieure à l'énergie d'activation d'autodiffusion de l'argent (44 100 kcal/at-g) ([5]). On peut donc envisager pour la diffusion du soufre un mécanisme de diffusion par lacune. La valeur du facteur préexponentiel est d'ailleurs compatible avec cette hypothèse.

Une conclusion identique a été admise pour la diffusion du soufre dans le fer (1).

Il est nécessaire de souligner que la préparation initiale de la surface du métal doit être très soignée dans ces expériences. En effet l'introduction de défauts cristallins au cours d'une abrasion même très légère peut modifier de façon très sensible les courbes de diffusion. Nous avons notamment

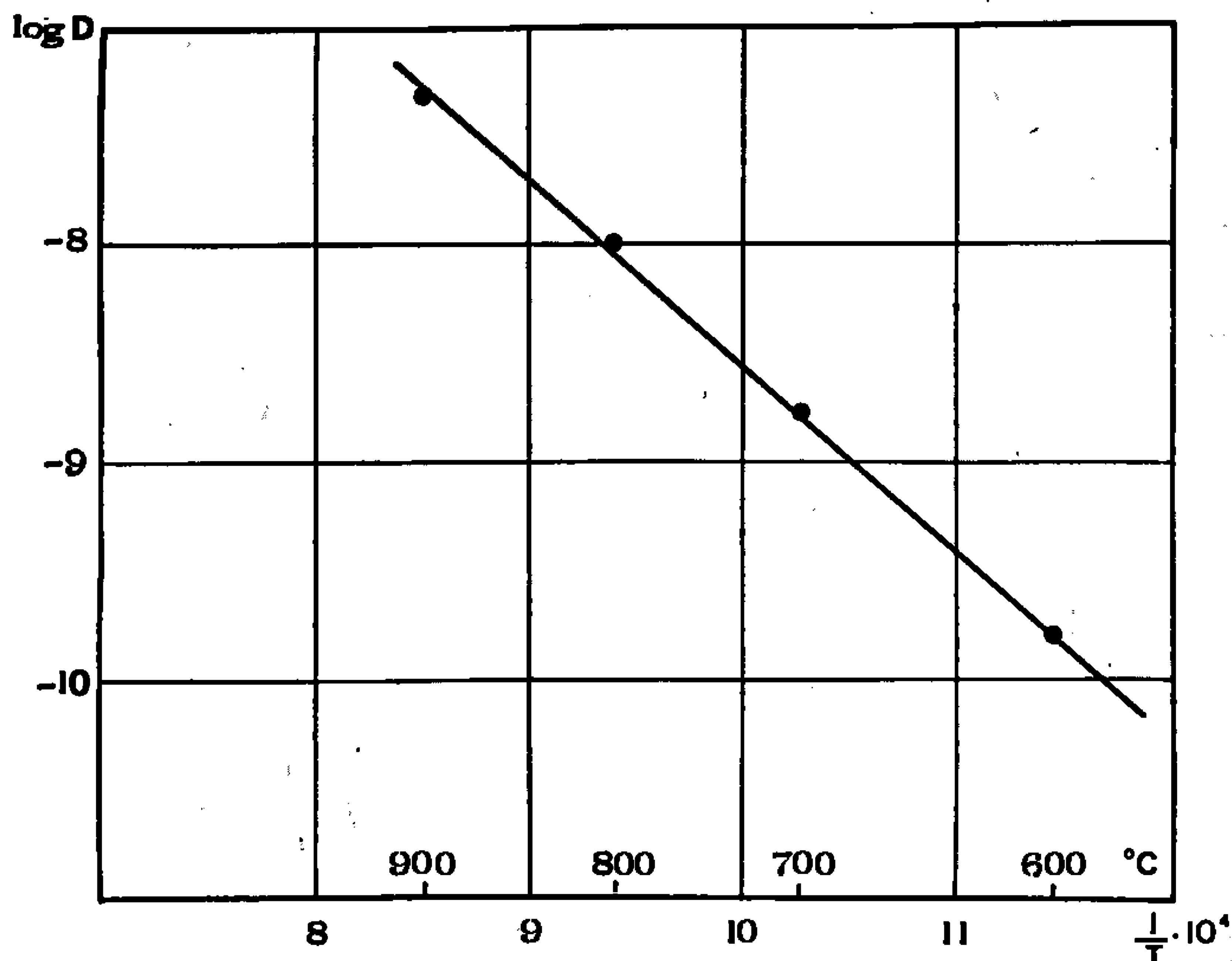


Fig. 2. — Courbe log D = f (1/T).

observé qu'après une abrasion ménagée sur papier humide (600) l'activité reste anormalement élevée sur des profondeurs de l'ordre de plusieurs dizaines de microns. Ceci rend compte d'une diffusion anormale par des chemins de diffusion rapide dans les régions perturbées du métal. Ce phénomène est à prendre en considération lorsqu'on s'intéresse uniquement à la diffusion en volume.

(*) Séance du 27 février 1967.

(1) N. G. Ainslie et A. U. Seybolt, *J. Iron Steel Inst.*, 194, 1960, p. 341.
(2) N. Barbouth et J. Oudar, *Comptes rendus*, (à paraître).
(3) J. Benard, J. Oudar et F. Cabane-Brouty, *Surface Science*, 3, 1965, p. 359.
(4) J. Crank, *The mathematics of diffusion*, Oxford (Clarendon), 1958, p. 18.
(5) C. T. Tomizuka et E. Sonder, *Phys. Rev.*, 103, 1956, p. 1182.

(Laboratoire de Chimie appliquée,
École Nationale Supérieure de Chimie de Paris,
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e
et *Faculté des Sciences de Marseille, Bouches-du-Rhône.)*

MÉTALLURGIE. — *Étude de la précipitation des carbures dans un acier nickel-chrome-molybdène faiblement allié.* Note (*) de M. **Jean-Claude Mazaud**, transmise par M. Georges Chaudron.

Nous avons étudié la précipitation des carbures dans un acier de nuance 35 NCD 16 par examen de lames minces, en transmission, au microscope électronique.

Dans l'acier à l'état stabilisé par revenu à 650°C, nous retrouvons les relations d'orientation de Bagaryatskii de la cémentite dans le fer α, pour un plan d'accolement { 112 } α.

A l'état trempé et revenu à 200°C, nous mettons en évidence de nouvelles relations d'orientation de la cémentite dans la martensite pour un plan d'accolement { 110 } α.

L'acier 35 NCD 16 est un acier faiblement allié à hautes caractéristiques mécaniques. La nuance étudiée, refondue sous vide, a pour composition : C, 0,396 %; Ni, 4,38 %; Cr, 1,84 %; Mo, 0,50 %; Mn, 0,37 %; Si, 0,34 %; S, 0,005 %; P, 0,009 %.

L'état stabilisé de cet acier (R $\geq$ 100 hbar) est obtenu après austénisation de 1 h à 875°C, refroidissement lent dans le four jusqu'à 500°C, puis refroidissement à l'air jusqu'à l'ambiante, suivis d'un revenu de 2 h à 650°C avec refroidissement lent en 10 h jusqu'à l'ambiante.

L'état trempé est obtenu après austénisation de 1 h à 875°C et trempe à l'air (refroidissement en 30 mn jusqu'à l'ambiante), puis immersion dans la neige carbonique à —80°C pendant 2 h pour décomposer l'austénite résiduelle. Deux revenus successifs à 200°C pendant 3 h sont ensuite effectués pour stabiliser la martensite en précipitant les carbures en sursaturation. La résistance à la rupture dépasse alors 185 hbar pour un allongement de 8 %.

Des échantillons d'acier dans chacun de ces deux états ont été amincis mécaniquement jusqu'à 30 à 50 μ, puis par polissage électrolytique en bain à 10 % d'acide perchlorique, 90 % de butylcellosolve, par la méthode du jet [1]. Les lames minces sont observées directement dans le microscope électronique.

1. Précipitation de la cémentite dans le fer α. — La figure 1 *a* représente la structure de cet acier à l'état stabilisé. Dans la matrice de fer α, la cémentite Fe_3C (ou une cémentite de substitution de Fe

Explication de la Planche.

Fig. 1. — Acier 35 NCD 16. État stabilisé.

Fig. 2. — Acier 35 NCD 16. État trempé, revenu.

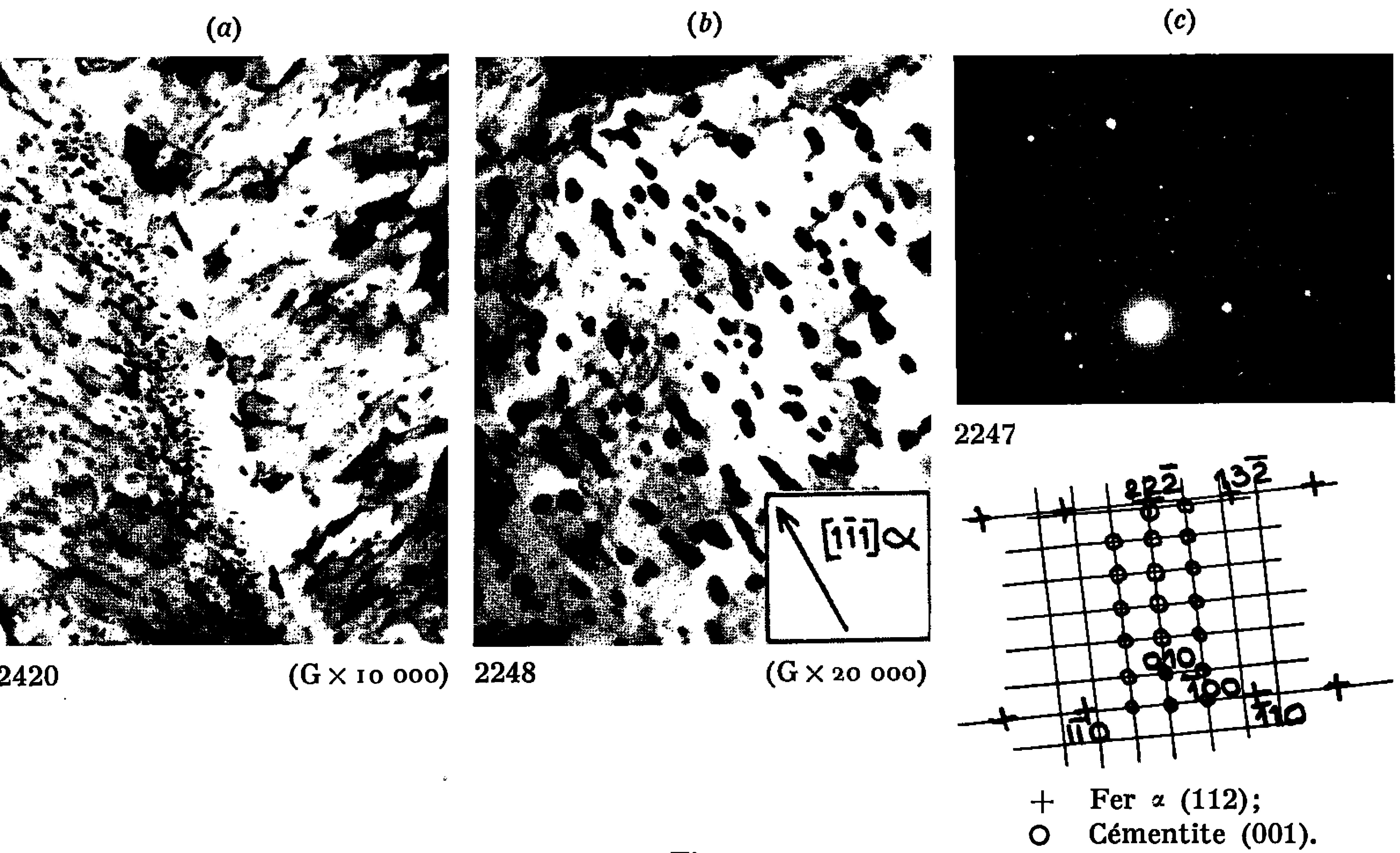


Fig. 1.

(a) (b) (c)

2779 (G × 20 000) 2438 (G × 40 000) 2769

Coupe (110) Fe α

+ Fer α (110);
o Cémentite (10$\bar{1}$).

Fig. 2.

par Ni, Cr, Mn ou Mo) se présente sous forme de bâtonnets allongés ayant leur plus grande dimension parallèle à $\langle 111 \rangle \alpha$ (*fig.* 1 *b*) [(2), (3)]. Le diagramme TRC de cet alliage indique que la précipitation, par décomposition de l'austénite, ne débute qu'en dessous de 450°C après maintien de 2 h à 650°C et le domaine de transformation descend jusqu'à environ 250°C. Les précipités de carbures ont, par suite, des dimensions inférieures au micron et forment un dispersoïde.

Le cliché de microdiffraction de la figure 1 *c* montre que les relations d'orientation de la cémentite dans le fer α sont les suivantes :

(I *a*) $(001)_{Fe_3C} // (11\bar{2})\, \alpha$,

(I *b*) $[010]_{Fe_3C} // [11\bar{1}]\, \alpha$,

(I *c*) $[100]_{Fe_3C} // [1\bar{1}0]\, \alpha$.

Ces relations sont identiques à celles déterminées par Bagaryatskii (4), Pitsch et Schrader (3) et trouvées par Wells (4) dans la phase martensite revenue d'un acier à 24 % de nickel et 0,5 % de carbone.

2. Précipitation des carbures dans la martensite revenue. — Après trempe jusqu'à — 80°C le carbone se trouve entièrement en sursaturation dans la martensite. Un premier revenu à 200°C ne permet qu'une précipitation limitée. Mais après un deuxième revenu, de fins précipités parallèles entre eux apparaissent à l'intérieur des aiguilles de martensite. On les identifie par leur plan d'accolement et leur orientation dans la martensite [(3) à (6)].

Deux types de précipités aciculaires sont observés :

— Des carbures ε (*fig.* 2 *a*) qui ont un plan d'accolement $\{100\}\, \alpha$ et qui se présentent sous forme de plaquettes dont la grande dimension est parallèle à $\langle 100 \rangle \alpha$. La précipitation de carbure ε a lieu dans les directions $\langle 100 \rangle \alpha$ du plan.

— De la cémentite (*fig.* 2 *b*) dont le plan d'accolement est $\{110\}\, \alpha$, plan d'accolement usuel de la cémentite qui précipite dans une matrice non maclée ou dans laquelle l'espacement des macles est grand (5).

Les relations d'orientation de la cémentite dans la martensite (*fig.* 2 *c*) sont alors les suivantes :

(II *a*) $(10\bar{1})_{Fe_3C} // (110)\, \alpha$,

(II *b*) $[010]_{Fe_3C} // [1\bar{1}1]\, \alpha$,

(II *e*) $[101]_{Fe_3C} // [\bar{1}12]\, \alpha$.

Ces trois relations sont essentielles pour reconstituer la coupe $(10\bar{1})$ de la cémentite à partir de la coupe (110) du fer α mais l'on peut écrire de nombreuses autres relations qui en découlent.

Nous notons enfin que les relations (I*b*) et (II *b*) sont analogues.

Le choix du plan d'accolement de la cémentite dans le fer α ou la martensite entre {112} α et {1$\bar{1}$0} α a été interprété par Tekin et Kelly (5).

(*) Séance du 6 mars 1967.

(1) GUILLAUMIN et VIAL, *J. Microsc. Electr.*, 5, (3), 12 *a*, juin 1966.

(2) W. C. LESLIE et coll., *Act. Met.*, 7, 1959, p. 187 et 9, 1961, p. 1004.

(3) W. PITSCH et A. SCHRADER, *Arch. Eisen*, 29, 1958, p. 485.

(4) M. G. H. WELLS, *Act. Met.*, 12, 1964, p. 389.

(5) E. TEKIN et P. M. KELLY, *A Study of the tempering of steel using transmission electron microscopy* (*Precipitation from iron Base Alloys*, A. I. M. E. conferences, 28, 1963, p. 173 à 229).

(6) U. H. LINDBORG et B. L. AVERBACH, *Act. Met.*, 14, 1966, p. 1583.

(*Laboratoire de Métallurgie Alcatel*, B. P. n° 4,
Veurey-Voroize, Isère.)

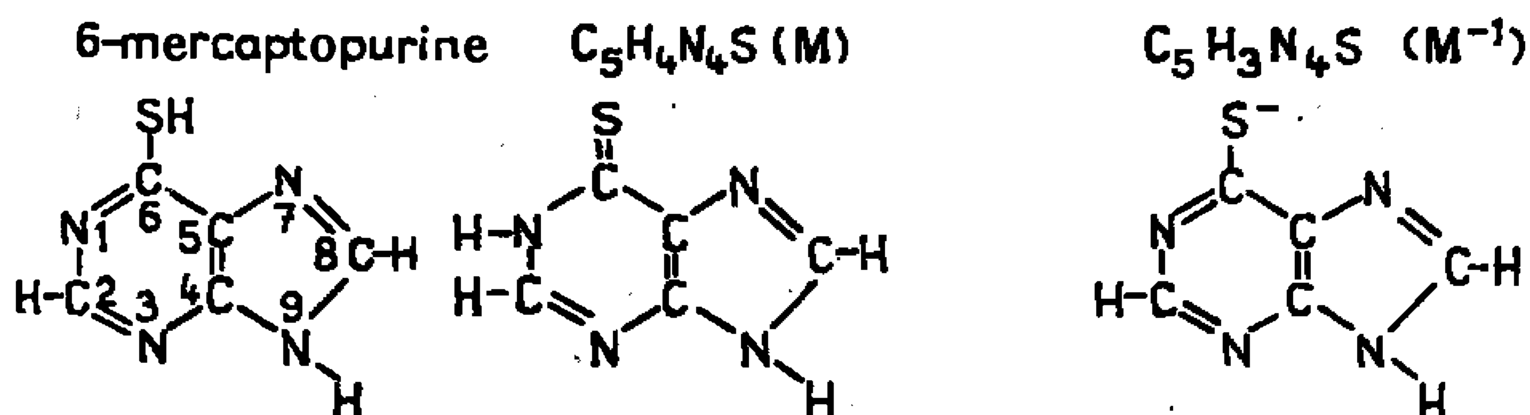
CHIMIE DES COMPLEXES. — *Complexes de cobalt et de mercaptopurine.*
Note (*) de Mme **Denise Colaitis** et Mlle **Jeanne Brigando** (1), présentée par M. Jean Lecomte.

Cette étude se rapporte aux complexes :
Hydroxo-diaquo-6-mercaptopurinato-cobalt-II, Co-II (OH) $(H_2O)_2$ $(C_5H_3N_4S)$ (I).
Diol-trihydroxo-triaquo-bis-6-mercaptopurinato-dicobaltate-III de potassium,
K[(OH) $(H_2O)_2$ $(C_5H_3N_4S)$ Co-III—$(OH)_2$—Co-III $(C_5H_3N_4S)$ (H_2O) $(OH)_2$ (II).
Diol-dihydroxo-tétraquo-bis-6-mercaptopurinato-dicobalt-III,
(OH) $(H_2O)_2$ $(C_5H_3N_4S)$ Co-III—(OH)—Co-III $(C_5H_3N_4S)$ $(H_2O)_2$ (OH) (III).

Parallèlement à l'adénine (2), nous avons étudié l'action de la 6-mercaptopurine sur les sels métalliques.

Constantes de dissociation de la 6-mercaptopurine : $pKa_1 < 2$ pour les groupes protoniques, $pKa = 8,67$ pour l'hydrogène du groupe sulfhydrique, $pKa_3 = 11,9$ pour l'hydrogène du groupe imine (3).

Le spectre infrarouge de la mercaptopurine dispersée dans du bromure de potassium indique la présence du groupement H—N—C=S au lieu de —N=C—SH. On note l'absence des vibrations C—S et l'apparition des vibrations C=S. La forme imine en position (1) paraît ainsi être celle de l'état solide, elle laisse supposer une direction de liaison privilégiée du soufre vers l'azote (1).



Les constantes de formation, en solution, de complexes de la mercaptopurine et de différents cations métalliques divalents ont été déterminées [(3), (4)]. D'après les courbes de titrage par l'hydroxyde de sodium de mélanges purines-sels métalliques, il fut trouvé un rapport $M^{-1}/Co = 2$ pour un complexe du cobalt-II (3). Par ailleurs, A. Gosh et S. Chatteyee ont obtenu le monohydrate de la bis-6-mercaptopurine Co-II (5).

Nous avons réussi à isoler deux complexes cobalteux, et par oxydation de ces derniers plusieurs dérivés cobaltiques.

Les sels de cobalt-II sont obtenus par deux procédés différents : Première méthode, on fait agir une solution d'hydroxyde de potassium sur une solution de chlorure cobalteux tenant en suspension de la mercaptopurine; la réaction est laissée se poursuivre 1-2h, sous agitation mécanique. Deuxième méthode, la mercaptopurine dissoute dans une solution

d'hydroxyde de potassium est ajoutée à une solution de chlorure cobalteux. Dans les deux cas, les opérations sont suivies par des mesures de pH; on opère sous azote avec de l'eau distillée bouillie. Différentes préparations furent effectuées avec des rapports différents de réactifs (tableau).

Les composés peu solubles qui se forment sont isolés par centrifugation, lavés à l'eau jusqu'à élimination du chlore, finalement à l'éthanol, à l'éther et séchés sous le vide. La composition chimique de ces produits est déterminée par dosage de Co, C, N, H, K, S; l'eau de constitution, par thermogravimétrie.

	1re méthode.					2e méthode.	
Rapport moléculaire des réactifs Co/M	1	1	2	3	3	1	1
Rapport moléculaire des réactifs OH/M	1	2	2	1,5	2,5	1	2
pH final des mélanges	5,6	8,3	6,3	5,8	7,2	5,9	8,15
Composés isolés (a) $Co(H_2O)_2(C_5H_3N_4S_2)$; (b) $Co(OH)(H_2O)_2(C_5H_3N_4S)$	(a)	(b)	(b)	(a) + (b) + présence d'hydroxyde de cobalt		(a)	(b)

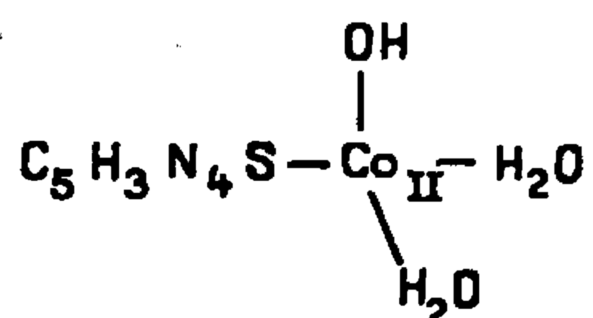
Pour les mêmes proportions de réactifs, l'une ou l'autre méthode de préparation donne les mêmes résultats. Seuls importent les rapports OH/M. C'est ainsi qu'avec le rapport Co/M = 1, on obtient des corps de composition différente pour OH/M = 1 et OH/M = 2. Les courbes de titrage par l'hydroxyde de sodium de mélanges de chlorure cobalteux (10^{-3}M) et de mercaptopurine de rapports Co/M différents (1, 1/2) laissaient prévoir l'existence de deux composés sans permettre de conclusions affirmatives, du fait de la présence continuelle de la phase solide.

Nous nous limitons dans cette étude aux rapports de réactifs OH/M = 2, Co/M = 1 et 2. Le composé nouveau obtenu correspond, d'après les résultats analytiques d'un ensemble de préparations, à la formule Co-II (OH) $(H_2O)_2$ $(C_5H_3N_4S)$ (I). Corps brun pratiquement insoluble dans l'eau, dans les acides, soluble dans les solutions alcalines. La courbe de titrage conductimétrique d'une suspension 10^{-3}M dans l'eau, indique une fonction basique faible neutralisable. Le composé est paramagnétique. Il suit la loi de Curie-Weiss depuis 79 jusqu'à 293°K. La susceptibilité χ du cobalt par gramme de substance peut être exprimée dans cet intervalle par la relation : $\chi(T + 34) = 8.210.10^{-6}$. Le moment magnétique μ est de 4,19 μ_B. Le cobalt, tétraédrique, se trouverait lié à l'atome de soufre ionisé (disparition de la bande infrarouge de vibration C=S), et par ailleurs à un groupe OH et à deux molécules d'eau. Cette structure entraîne la monocoordinence de la mercaptopurine qui se comporterait ainsi différemment de l'adénine, schéma (I).

L'oxydation de (I) s'effectue d'après le mode opératoire appliqué antérieurement aux dérivés de l'adénine ([1]). La quantité de base ajoutée correspond à un rapport OH/Co de l'ordre de 2; on atteint alors la partie

tamponnée de la courbe de titrage (pH environ 13,4). L'oxydation est contrôlée par des mesures polarographiques. La solution centrifugée, puis filtrée afin d'éliminer les traces d'impuretés, est additionnée d'éthanol jusqu'à précipitation totale. Le centrifugat fortement coloré présente la propriété de précipiter par l'oxyde d'éthyle. Le produit isolé fera l'objet d'une étude ultérieure.

Le précipité alcoolique centrifugé, filtré, est lavé à l'alcool pour éliminer la potasse, au mélange alcool-éther puis à l'éther. En raison de l'insolubilité du produit en solution aqueuse, il n'a pas été possible de faire des précipi-



ou

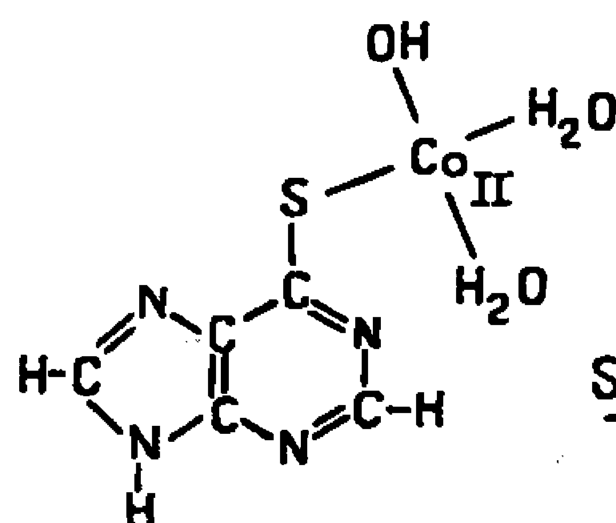


Schéma (I)

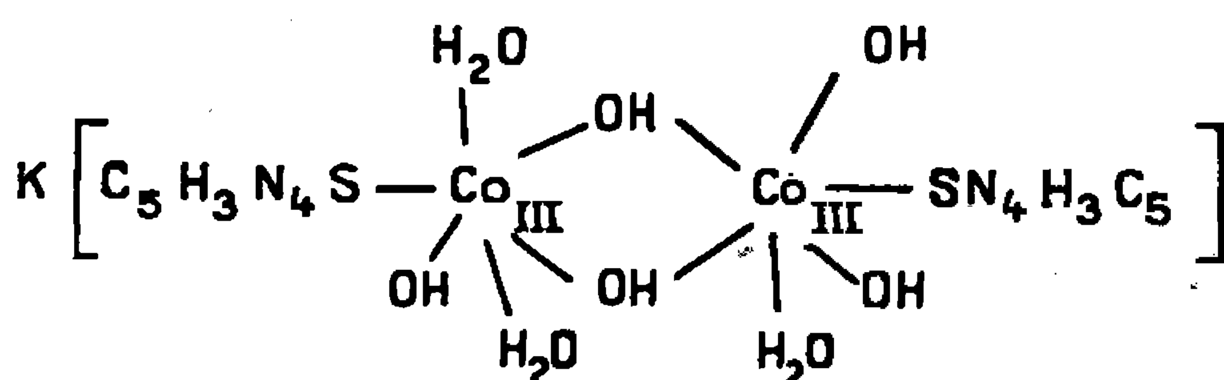


Schéma (II)

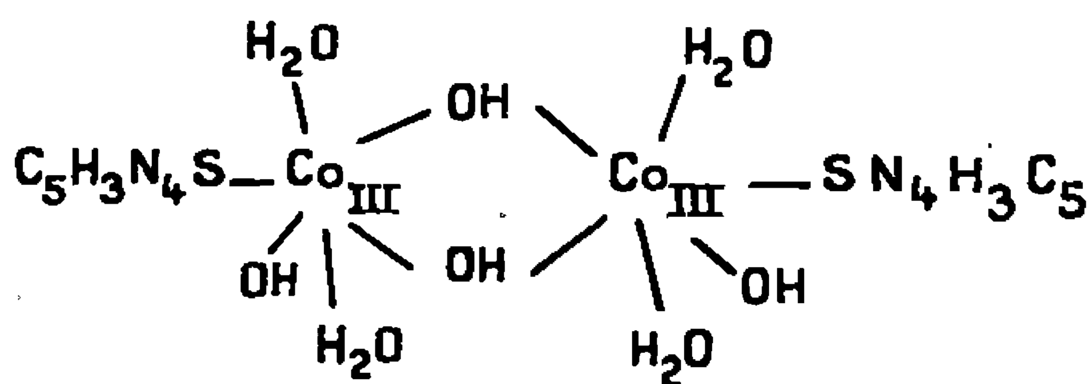


Schéma (III)

tations successives. Toutefois, les résultats analytiques de plusieurs préparations indiquent les rapports M/Co = 1 et K/Co voisin de 0,5, et conduisent à la formule globale Co_2, $(OH)_5$, $(C_5H_3N_4S)_2$, K, 3 H_2O (II).

Corps brun, peu soluble dans l'eau, dans les acides, et dans les alcalis. La courbe de titrage conductimétrique est celle d'un composé à propriétés basiques faibles, à trois basicités titrables pour deux cobalts, ce qui permet d'envisager la dissimulation de deux groupes hydroxyles sous forme d'un pont diol. Le dérivé est paramagnétique, de 79 à 293°K : $\chi(T + 30) = 4\,570.10^{-6}$; $\mu = 3,32\ \mu_B$. En supposant la configuration électronique s, p^3, d^2, avec un cobalt-III hexacoordonné (complexe à spin élevé), la valeur obtenue est basse ($\mu = 4,90$ pour quatre électrons

non appariés). D'après une application de la théorie des orbitales moléculaires, elle pourrait être imputable à la formation de liaison π entre les atomes d'oxygène du pont diol et les atomes de cobalt [([6]), ([7])].

Le schéma (II) permet de traduire l'ensemble de ces résultats.

Le produit en suspension dans l'eau est acidifié par addition de HCl N, rapport des réactifs H/complexe = 1, pH du mélange 6,25. Le précipité est lavé à l'eau jusqu'à réaction négative du chlore. Il ne renferme plus potassium, est insoluble dans l'eau, dans les acides, difficilement soluble dans les alcalis. Il correspond à la première neutralisation de (II) et a une composition chimique très voisine de Co_2, $(OH)_4$, $(C_5H_3N_4S)_2$, 4 H_2O (III). D'après la courbe de conductibilité, il ne possède plus que deux fonctions basiques faibles. Produit paramagnétique; de 79 à 293°K : $\chi(T + 23) = 6\,580 . 10^{-6}$; $\mu = 3{,}84\ \mu_B$ schéma (III).

(*) Séance du 13 février 1967.

([1]) Avec la collaboration technique de Mme Mireille Morel; pour les mesures de susceptibilité magnétique de M. Yervan Peltekian.

([2]) J. Brigando et D. Colaitis, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 610.

([3]) G. E. Echeney, H. Freiser et Q. Fernando, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 2611.

([4]) E. M. Scoran et M. Cefola, *Arch. Bioch. and Bioph.*, 97, 1952, p. 146.

([5]) A. Ghosh et S. Chatteyee, *J. of inorg. and nucl. chem.*, 26, n° 8, 1964, p. 1459.

([6]) J. D. Dunitz et L. E. Orgel, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 2594.

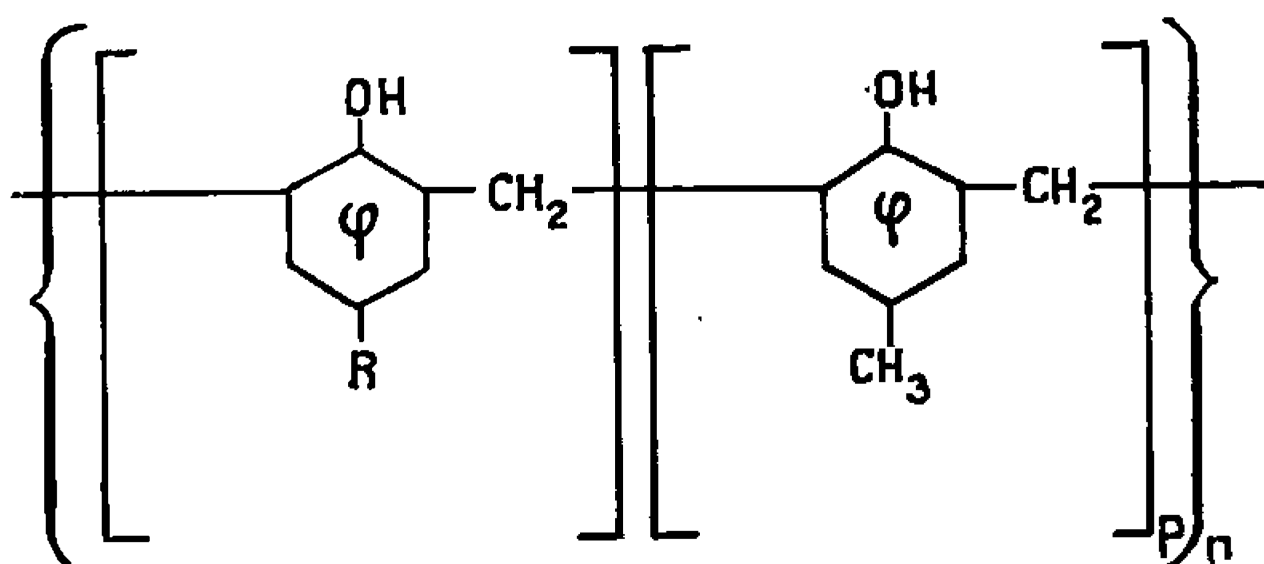
([7]) B. Jezowska Trzebiatowska et Wojciechowski, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25, 1963, p. 1477.

(*Chimie des Solides, Sorbonne,*
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e
et Chimie IV, Faculté des Sciences,
9, quai Saint-Bernard, Paris, 5e.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur l'influence de la structure des résines échangeuses d'ions sur leurs propriétés.* Note (*) de M. **Henri Jullien**, présentée par M. Georges Champetier.

Les mesures de capacité effectuées sur deux résines échangeuses d'ions complexantes à base de tyrosine, dont la densité en groupes fonctionnels est différente, permet de montrer que le polymère le moins riche en groupes fonctionnels, qui a une capacité plus faible, possède par ailleurs d'intéressantes propriétés de sélectivité.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons exposé une partie de l'étude du phénomène d'échange d'ions sur des macromolécules dont la structure est du type suivant :



R étant un groupe ionisable, échangeur d'ions, p pouvant prendre les valeurs 0, 1, 2, ..., mais toujours la même dans une résine donnée.

Pour mieux mettre en évidence l'évolution des propriétés de sélectivité des échangeurs d'ions en fonction de leur structure, il nous a paru intéressant d'étudier de la même façon des polymères contenant des groupes fonctionnels complexants. Nous avons donc tenté de faire la synthèse et l'étude de deux polymères dans lesquels R est le groupe $-CH_2-CH(NH_2)-COOH$: la résine T ($p=0$) et la résine TC ($p=1$).

Préparation des résines. — 1° *Résine* T. — Une solution de 18,2 g de tyrosine dans 60 ml d'acide sulfurique 6 N est débarrassée de l'oxygène dissous par barbotage d'azote, puis chauffée à 80° sous atomosphère inerte. Elle reçoit alors 30 ml de formol à 30 %, également exempt d'oxygène. L'ensemble est porté à l'ébullition pendant 1 h, jusqu'à formation d'une masse pâteuse dans le réacteur, masse qui est séchée à 56° et sous pression réduite d'azote pendant environ 10 h. Le solide friable jaune obtenu est ensuite broyé, tamisé, lavé abondamment à l'eau distillée et séché sous vide dans les mêmes conditions que précédemment. Sa composition est la suivante :

	C %.	H %.	N %.
Calculé	62,17	5,74	7,25
Trouvé	61,82	5,17	6,82

2° *Résine TC.* — Une solution de 9,3 g de dihydroxyméthyl-2.6 paracrésol [préparé selon la méthode de Ulmann et Brittner [2]], dans 120 ml d'eau chaude, est purgée d'oxygène par barbotage d'azote. Elle reçoit une solution de 9 g de tyrosine dans 50 ml d'acide sulfurique 6 N, également exempte d'oxygène. L'ensemble est chauffé sous atmosphère inerte, et porté à l'ébullition pendant 3 h jusqu'à obtention d'une masse pâteuse verdâtre, séchée à 56° sous pression réduite d'azote pendant 40 h. Le solide friable est ensuite traité comme la résine T. Sa composition est la suivante :

	C %.	H %.	N %.	O %.
Calculé	68,99	6,11	4,47	20,42
Trouvé	68,86	6,58	1,66	23,77

Il est à remarquer que les teneurs en carbone et en hydrogène correspondent aux valeurs attendues, tandis que le défaut d'azote est compensé par un excès équivalent d'oxygène, ce qui indique une oxydation partielle des groupements échangeurs au niveau de la fonction amine.

PROPRIÉTÉS. — Les capacités d'échange de ces polymères ont été mesurées par la méthode statique, en mettant en équilibre, à la température ambiante, des échantillons de 1 g de chaque résine avec 25 ml d'une solution 0,25 M dans l'ammoniaque 2 M de chacun des cations suivants Cu^{++}, Ni^{++}, Zn^{++}, Cd^{++}. Ces cations agissent alors sous la forme de complexes amminés, à pH 11,5. La capacité théorique de la résine T est 5,2 méquiv/g, celle de la résine TC est 3,2 méquiv/g. Après 3 h de mise en contact, filtration de la résine et dosage complexométrique de l'excès de réactif, nous avons calculé la capacité d'échange pour l'ion essayé. En outre sont portées sur le tableau des résultats les valeurs du rapport $\alpha =$ capacité mesurée/capacité théorique, indice de saturation de la résine pour l'essai considéré.

		Cation.			
		Cu^{++}.	Ni^{++}.	Zn^{++}.	Cd^{++}.
Capacité (méquiv/g).	Résine T	5,0	4,5	4,4	4,7
	» TC	1,5	1,4	2,1	2,6
α.	Résine T	0,96	0,86	0,85	0,90
	» TC	0,47	0,44	0,66	0,81

La résine T, qui est la plus riche en groupes fonctionnels, est très peu sélective, car elle fixe sensiblement la même quantité des 4 cations essayés, et α varie peu d'un essai à l'autre. Au contraire, la résine TC, pour laquelle α varie de 0,44 à 0,81, porte moins de groupes fonctionnels ; or les résultats obtenus avec cette résine permettent de classer les 4 cations essayés en deux groupes : Cu^{++} et Ni^{++} d'une part, Zn^{++} et Cd^{++} d'autre part. En particulier, la résine TC est très sélective du cadmium dans les conditions expérimentales de l'essai.

Par conséquent, il apparaît que la structure fine du polymère échangeur d'ions exerce une influence certaine sur sa sélectivité, et que, si une grande quantité de groupes fonctionnels confère, *ipso facto*, une forte capacité à la résine, une répartition plus judicieuse de ces groupes le long de la chaîne macromoléculaire permet d'obtenir une sélectivité beaucoup plus grande de cette résine pour un ion ou un groupe d'ions.

(*) Séance du 27 février 1967.

(1) H. JULLIEN, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1514.
(2) F. ULMANN et V. K. BRITTNER, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 42, 1909, p. 2539.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S.*, 2-8, *rue Henri-Dunant, Thiais, Val-de-Marne.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur l'existence et les propriétés de l'ion* Hg_2^{2+} *dans le diméthylformamide.* Note (*) de M. **Nguyen Van Kiet** et Mme **Mylène Bréant**, présentée par M. Georges Champetier.

L'oxydation du mercure en milieu non complexant dans le diméthylformamide conduit au mélange des ions Hg^{2+} et Hg_2^{2+}. La différence entre les potentiels standards des couples Hg_2^{2+}/Hg^{2+} et Hg/Hg_2^{2+} est de 42 ± 14 mV et la constante de l'équilibre $Hg_2^{2+} \rightleftharpoons Hg + Hg^{2+}$ a pour valeur pK = 0,7 ± 0,2₅ à force ionique 0,1.

Au cours d'une étude [1] consacrée aux complexes mercuriques dans le diméthylformamide (DMF) contenant environ 1 % d'eau, nous avons été amenés à examiner les propriétés des ions mercureux en milieu non complexant dans ce solvant. La non-existence des ions Hg_2^{2+} dans un certain nombre de solvants autres que l'eau a été démontrée mais il ne semble pas que le problème ait été abordé dans le DMF. En effet, l'étude de J. K. Gorman [2] qui met en évidence la dismutation de Hg (I) dans ce solvant a été effectuée en présence de chlorures. Par ailleurs, P. H. Given et M. E. Peover [3] ont calculé, dans le DMF, des constantes de dissociation de complexes mercuriques en faisant état de « la différence de 60 mV qui existe entre les potentiels standards des couples Hg/Hg_2^{2+} et Hg/Hg^{2+} » mais il semble que ces auteurs aient simplement considéré que le mercure se comportait dans le DMF comme dans l'eau.

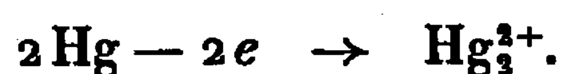
Nous nous sommes donc efforcés, tout d'abord, de mettre en évidence l'existence et la structure des ions mercureux dans le diméthylformamide.

Le nitrate mercureux est soluble dans le DMF, et, après dilution aqueuse, la solution présente, à une électrode de platine poli, la vague caractéristique de l'oxydation du mercure (I) en mercure (II). Cette solution, limpide au départ, laisse déposer, au bout de plusieurs jours, une poudre grise qui se rassemble en gouttelettes de mercure. On peut attribuer ce phénomène, soit à la dismutation des ions mercureux en ions mercuriques et mercure, soit à leur réduction par l'acide formique résultant de l'hydrolyse du DMF selon le processus mis en évidence pour les ions mercuriques [4]. Les expériences qui suivent ont donc été conduites rapidement sur des solutions fraîchement préparées.

Le tracé des courbes intensité-potentiel de la solution de nitrate mercureux en milieu $HClO_4$ 0,1 N montre qu'à une électrode de mercure le système Hg/Hg (I) est un système rapide. Son potentiel d'équilibre varie en fonction de la concentration des ions mercureux dans le solvant, selon une droite de pente 0,029 V/un. log. Ceci nous amène à écrire la loi de Nernst sous la forme

$$E = E_{01} + \frac{0,058}{2} \log |Hg(I)|,$$

ce qui ne peut correspondre qu'à la réaction d'oxydation



$$2\,Hg - 2e \rightarrow Hg_2^{2+}.$$

L'ion mercureux est donc, dans le DMF comme dans l'eau, le dimère $[Hg\text{-}Hg]^{2+}$.

Nous nous sommes alors proposé de déterminer la différence entre les potentiels standards E_{01} et E_{12} des couples Hg/Hg_2^{2+} et Hg_2^{2+}/Hg^{2+} afin de délimiter le domaine d'existence des ions mercureux.

A une électrode de mercure, le système Hg/Hg^{2+} est également un système rapide et l'on constate que son potentiel d'équilibre est le même que celui du système Hg/Hg_2^{2+}, aux erreurs d'expériences près. La même constatation a été faite en milieu aqueux par I. M. Kolthoff et C. S. Miller [6] qui attribuent ce phénomène à la réduction des ions Hg^{2+} en Hg_2^{2+} par le mercure de l'électrode et en déduisent que le potentiel d'équilibre correspond toujours au système Hg/Hg_2^{2+}.

Nous avons alors examiné le comportement des ions Hg^{2+} et Hg_2^{2+} à une électrode de platine poli. En milieu $HClO_4$ 0,1 N dans le DMF nous avons obtenu des vagues de réduction situées respectivement à 300 et 200 mV au-dessous du potentiel d'oxydation du mercure. Contrairement à ce qu'on observe en milieu aqueux, nous n'avons pas obtenu de vague correspondant à l'oxydation des ions Hg_2^{2+}. Ceci signifie que les systèmes du mercure sont des systèmes lents à une électrode de platine poli dans le DMF, et que la méthode ne permet pas d'atteindre les potentiels standards des différents couples.

Nous avons finalement mis à profit le fait que l'oxydation du mercure en milieu $HClO_4$ 0,1 N dans le DMF conduit à un mélange de mercure (I) et de mercure (II). En effet, la solution obtenue par électrolyse d'une nappe de mercure à intensité constante présente après dilution aqueuse, la vague d'oxydation caractéristique des ions Hg_2^{2+}. Par comparaison avec une droite d'étalonnage tracée dans les mêmes conditions, on constate que la solution contient $81 \pm 4\,\%$ de la quantité de mercure théoriquement oxydé. La même solution présente après dilution aqueuse une vague de réduction polarographique dont la hauteur est proportionnelle à la somme $|Hg_2^{2+}| + |Hg^{2+}|$. Par comparaison avec une droite d'étalonnage établie dans le même milieu, nous avons constaté que le rendement de l'électrolyse était égal à $98 \pm 4\,\%$. Nous en déduisons que la solution obtenue après électrolyse contient $17 \pm 8\,\%$ d'ions mercuriques.

Les systèmes Hg/Hg_2^{2+} et Hg/Hg^{2+} étant rapides, le potentiel pris par une électrode de mercure en équilibre avec la solution environnante est donné par les équations :

$$\begin{aligned} E &= E_{01} + 0{,}029 \log |Hg_2^{2+}| \\ &= E_{02} + 0{,}029 \log |Hg^{2+}|. \end{aligned}$$

D'où l'on tire

$$E_{02} - E_{01} = 0,029 \log \frac{|Hg_2^{2+}|}{|Hg^{2+}|}$$
$$= 21 \pm 7\,\text{mV}.$$

Et comme $E_{02} = (E_{01} + E_{12})/2$, il s'ensuit que

$$E_{12} - E_{01} = 42 \pm 14\,\text{mV}.$$

Le domaine d'existence de l'ion Hg_2^{2+} est donc extrêmement réduit dans le DMF. Il en résulte que, même en milieu non complexant, une partie des ions Hg_2^{2+} se dismute spontanément en ions Hg^{2+} et en mercure :



$$Hg_2^{2+} \rightleftharpoons Hg + Hg^{2+}.$$

La constante K de cet équilibre n'est autre que le rapport des concentrations $|Hg^{2+}|/|Hg_2^{2+}|$ obtenues par oxydation du mercure, soit $pK = 0,7 \pm 0,2_5$.

Rappelons que Kolthoff et Miller (5) ont obtenu pour le même équilibre en milieu aqueux la valeur $pK \# 2$; la dimutation des ions Hg_2^{2+} en milieu non complexant est donc environ dix fois plus importante dans le DMF que dans l'eau.

Inversement, le mercure doit, dans le DMF, réduire partiellement les ions Hg^{2+} en ions Hg_2^{2+} : nous avons effectivement vérifié cette réaction en suivant l'apparition progressive des ions mercureux dans une solution mercurique agitée avec du mercure. La détermination des concentrations à l'équilibre conduit à un deuxième calcul de la constante pK, mais la réduction des ions mercuriques par le mercure est lente et la réduction simultanée par l'acide formique résultant de l'hydrolyse du DMF fausse les résultats. Dans ces conditions, on peut estimer que la valeur

$$pK \pm 1 - 0,5,$$

déterminée par cette dernière méthode est en bon accord avec celle obtenue par oxydation du mercure.

En conclusion, nous pouvons donc affirmer que les ions mercureux existent sous la forme Hg_2^{2+} dans le diméthylformamide où ils se dismutent partiellement en mercure et en ions mercuriques.

(*) Séance du 13 mars 1967.

(1) Mme M. Bréant et Nguyen Van Kiet, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 955.
(2) J. K. Gorman, *Thèse*, Univ. Mic., 58-7254.
(3) P. H. Given et M. E. Peover, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 1602.
(4) Mme M. Bréant et Nguyen Van Kiet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3638.
(5) I. M. Kolthoff et C. S. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 2732.

(*Laboratoire de Chimie industrielle et analytique, Institut national des Sciences appliquées, 20, avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et contribution à l'étude des métavanadates de chrome.* Note (*) de M. JEAN AMIEL, Mme DANIÈLE OLIVIER et Mlle MICHÈLE DESSOLIN (1), présentée par M. Paul Pascal.

Deux variétés de métavanadate de chrome hydraté ont été préparées et conduisent par déshydratation à deux variétés allotropiques de $Cr(VO_3)_3$. Les produits anhydres possèdent des spectres de diffraction RX bien différenciés. Ils se décomposent à 566°C en $CrVO_4$ et V_2O_5.

Parmi les vanadates de chrome, seul l'orthovanadate $CrVO_4$ a été obtenu et décrit [(2), (3), (4)]. L'étude du binaire V_2O_5, Cr_2O_3 (5) n'a pu mettre en évidence l'existence du métavanadate ($Cr_2O_3/V_2O_5 = 25$ %) et du pyrovanadate ($Cr_2O_3/V_2O_5 = 40$ %). Dans ce travail, deux variétés de métavanadates de chrome ont été préparées isolées et étudiées.

A. PRÉPARATION. — 1° *En milieu aqueux* (Produit I). — La méthode de préparation doit tenir compte des deux conditions antagonistes sui-

TABLEAU I.

I.				II.			
I.	d_{hkl}.	I.	d_{hkl}.	I.	d_{hkl}.	I.	d_{hkl}.
M	9,46	M	3,03	M	9,46	f	2,71
M	7,74	f	2,99	f	8,32	f	2,64
M	7,23	M	2,97	M	7,23	F	2,50
FFF	7,08	fff	2,935	F	7,08	M	2,45
M	6,90	f	2,90	M	6,86	fff	2,43
f	5,97	M	2,865	fff	5,97	fff	2,41
fff	5,79	M	2,81	f	4,71	fff	2,36
fff	5,64	fff	2,78	f	4,63	fff	2,255
fff	5,50	fff	2,71	fff	4,14	fff	2,17
ff	5,28	M	2,64	fff	4,10	fff	2,12
f	4,73	fff	2,52	fff	4,06	ff	2,10
M	4,63	fff	2,51	fff	4,01	ff	1,96
fff	4,54	fff	2,45	F	3,87	ff	1,86
M	4,05	fff	2,41	F	3,68	ff	1,79
M	4,01	fff	2,36	F	3,64		
FF	3,87	ff	2,33	F	3,57		
f	3,76	fff	2,30	f	3,43		
FF	3,68	ff	2,28	M	3,37		
FF	3,57	fff	2,26	F	3,35		
f	3,48	fff	2,22	F	3,30		
f	3,46	fff	2,17	M	3,19		
f	3,42	ff	2,10	M	3,05		
M	3,36	ff	2,04	M	3,02		
FF	3,30	ff	1,98	F	2,98		
f	3,27	ff	1,96	M	2,90		
f	3,23	ff	1,96	f	2,88		
M	3,18	ff	1,93	f	2,865		
ff	3,075	ff	1,86	f	2,80		
ff	3,06	ff	1,79	M	2,78		

vantes : il faut opérer dans le domaine d'existence des polyanions métavanadiques 6,5 < pH < 9,6 [(6), (7)], mais le pH de la solution doit être cependant suffisamment acide pour que la formation de polycations basiques de chrome soit évitée.

Nous partons d'une solution de métavanadate de sodium 0,6 M, dont le pH est ajusté à 6,5 par addition d'acide nitrique, que nous traitons par une solution nitrique à pH 1 de nitrate de chrome 2 M[$Cr(NO_3)_3$, 9 H_2O]. Nous obtenons un volumineux précipité brun clair partiellement soluble

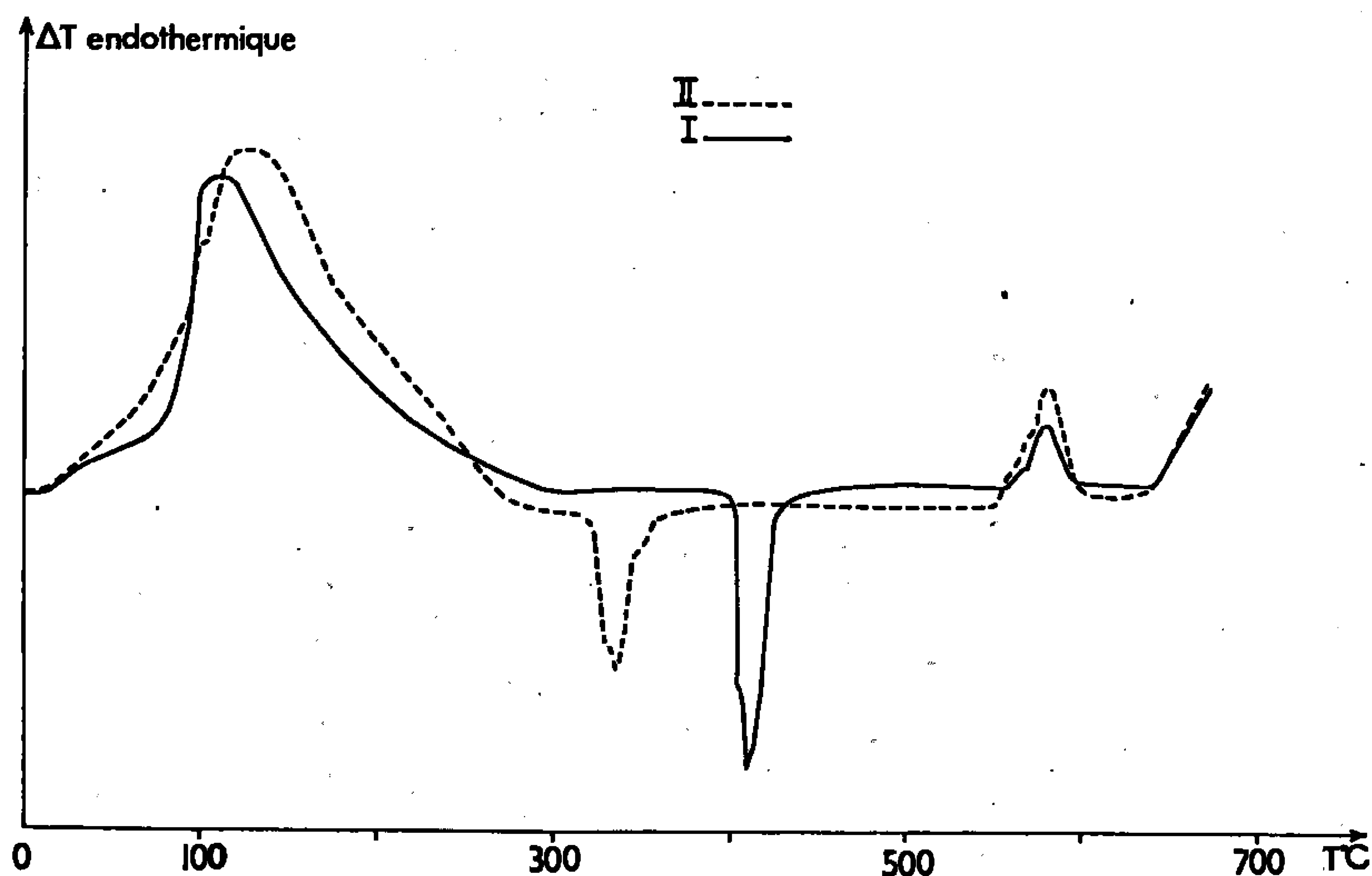


Fig. 1.

dans l'eau. Le précipité est lavé à l'alcool jusqu'à obtention d'un filtrat incolore, rincé à l'acétone et séché à l'éther.

		Expérience.	Calcul.
$\frac{V}{Cr} = 3{,}08.$	Cr...............	11,6 %	11,3 %
	V...............	33,7 »	32,8 »

2° *En milieu alcoolique* (Produit II). — Nous évitons les réactions d'hydrolyse en opérant en milieu alcoolique. Nous ajoutons la quantité stœchiométrique de métavanadate de sodium à une solution alcoolique (environ 0,2 M) de nitrate de chrome hydraté.

Le temps de réaction est de huit jours environ. L'excès éventuel de métavanadate alcalin est détruit par un abondant lavage à l'eau tiède. Le produit obtenu est rincé à l'acétone, séché à l'éther. Cette poudre brun foncé, est insoluble dans l'eau.

		Expérience.	Calcul.
$\frac{V}{Cr} = 3{,}3.$	Cr...............	10,3 %	10,5 %
	V...............	30,6 »	31,0 »

B. Ces deux composés ont été étudiés au moyen des techniques suivantes : rayons X, analyse thermique différentielle, thermogravimétrie, magnétochimie et spectroscopie infrarouge.

Résultats. — *L'A. T. D.* confrontée avec les clichés de RX nous a permis d'établir le tableau suivant (*fig.* 1) :

θ °C de	Déshydratation.	Cristallisation.	Décomposition.
I.	70 à 300°C	404 ± 3°C	566 ± 3°C
II.	70 à 300 »	320 ± 3 »	566 ± 3 »

I et II cristallisés présentent des spectres de diffraction aux rayons X différents, donc correspondent à deux variétés allotropiques de $(VO_3)_3Cr$.

I et II se décomposent en $CrVO_4$ et V_2O_5.

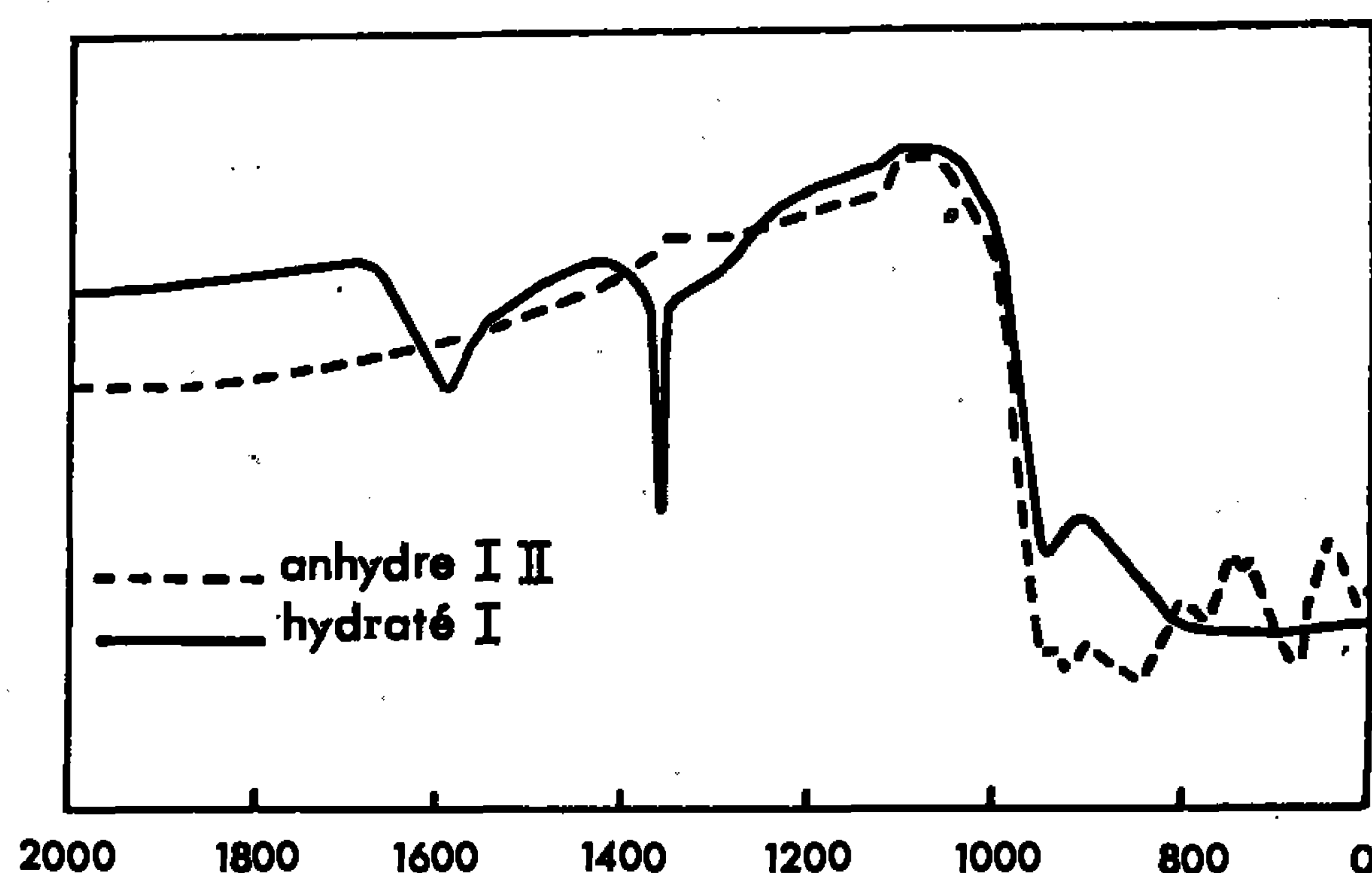


Fig. 2.

Analyse thermogravimétrique. — La déshydratation à 60°C/h de I et de II est continue. Elle est totale et irréversible après un isotherme d'une nuit à 350°C.

I perd 6,5 molécules d'eau (expérience : 24,8 %; calcul : 25,1 %).

II perd 8 molécules d'eau (expérience : 29,1 %; calcul : 29,2 %).

Résultats des mesures magnétiques. — I et II sont paramagnétiques et suivent la loi de Curie-Weiss.

I.	μ (magnétons de Bohr).	II.	μ (magnétons de Bohr).
Hydraté.	3,98	Hydraté.	4,01
Anhydre.	3,90	Anhydre.	3,95

Ils présentent un moment magnétique normal correspondant à trois électrons célibataires par atome de chrome.

Étude spectroscopique (*fig.* 2 et 3). — Elle confirme : l'existence du polyanion métavanadique : bande à 970 cm^{-1} [8], l'existence d'un cation hydraté : bande entre 850 et 930 cm^{-1} [9]. I et II hydratés sont caractérisés par un triplet intense à 1490 cm^{-1}. On retrouve dans ces spectres

les bandes de vibrations de H_2O : à 3 400 et 1600 cm^{-1}, celles attribuées aux liaisons V = O : 1020 cm^{-1} ([10]) et pour les produits anhydres celles caractéristiques des chaînes Cr—O—Cr à 880 cm^{-1} ([10]).

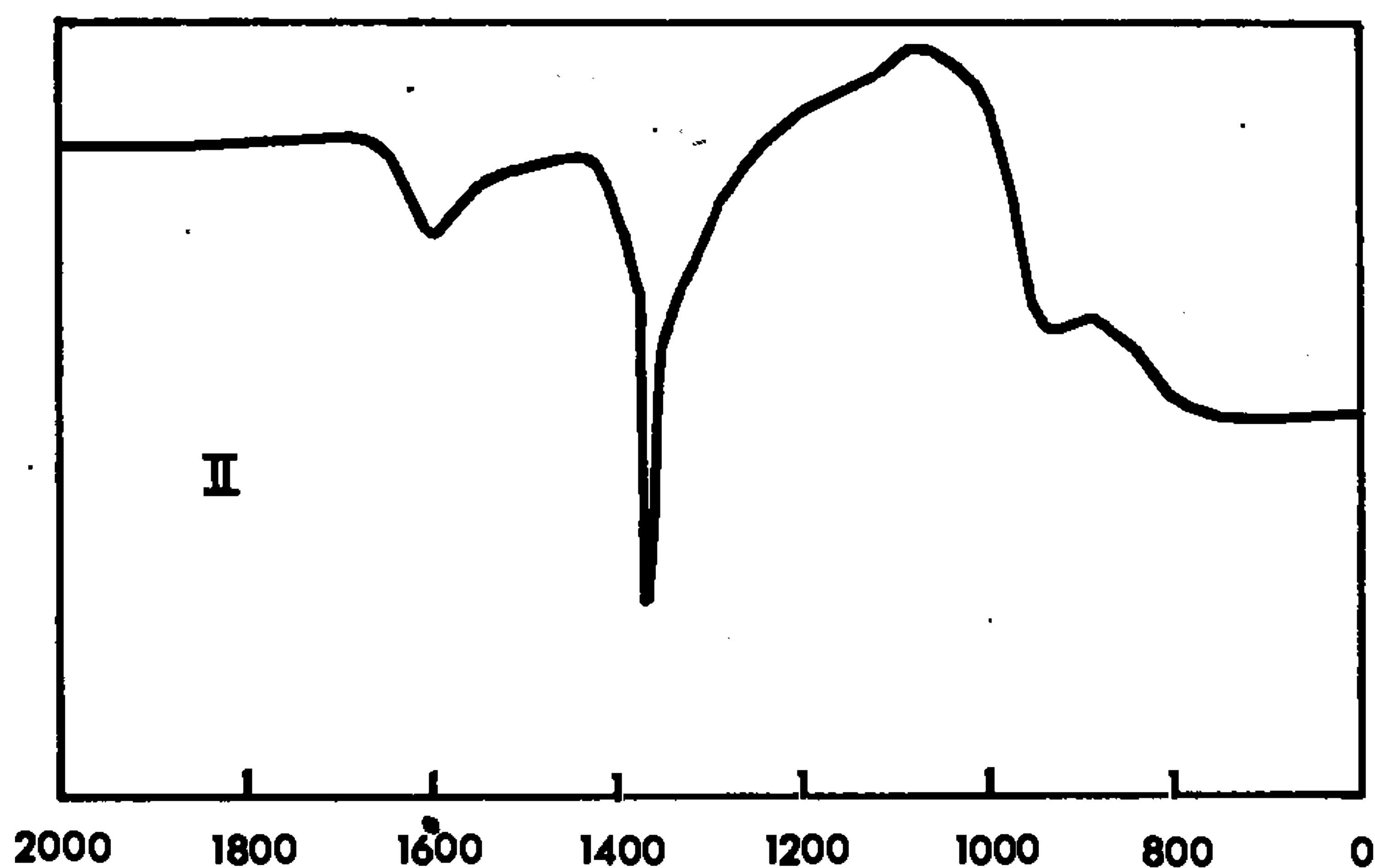




Fig. 3.

Deux variétés de métavanadates de chrome ont été isolées. Les résultats de l'étude expérimentale confirment les formules :

I : $[CrH_2O)_6](VO_3)_3$, 0,5 H_2O ; II : $[Cr(H_2O)_6]VO_3)_3$, 2 H_2O.

Les produits anhydres, deux variétés allotropiques cristallisées de $Cr(VO_3)_3$ se décomposent irréversiblement en $CrVO_4$ et V_2O_5.

(*) Séance du 13 mars 1967.

([1]) Avec la collaboration technique de Mme Madeleine Bonnet.

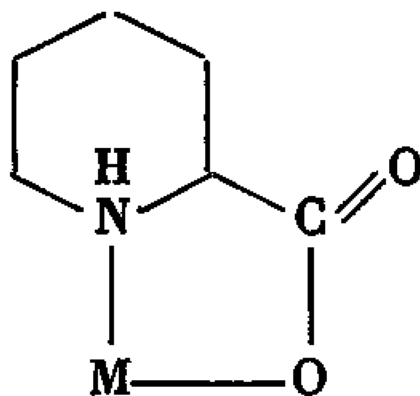
([2]) K. Brandt, *Arkiv Kemi Minerai. Geol.*, 17, A, n° 6, 1943, p. 1.
([3]) K. Brandt, *Grenzschitforschung-kolloïd Chemie*, A_4, 1944, p. 410.
([4]) Rivenq, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1946, p. 677.
([5]) J. Amiel, D. Colaïtis et D. Olivier, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 224.
([6]) P. Souchay, *Polyanions polycations*, Gauthier-Villars, Paris, 1963, p. 21.
([7]) G. Jander et K. F. Jaber, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1933, p. 2121.
([8]) W. P. Griffith et T. D. Wickins, *J. Chem. Soc.*, (A), *Inorg. Phgs. théor.*, 1966, p. 1087.
([9]) Rao, *Chemical application of I. R. Spectroscopy*, 1963, p. 356.
([10]) C. G. Barraclough, J. Lewis et R. S. Nylhom, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 3552.

(*Laboratoire de Chimie des Solides,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Constantes de stabilité des complexes de l'acide pipéridine carboxylique-2 avec quelques métaux de transition.* Note (*) de Mme **Andrée Arbus** et M. **Claude Tissier**, présentée par M. Georges Champetier.

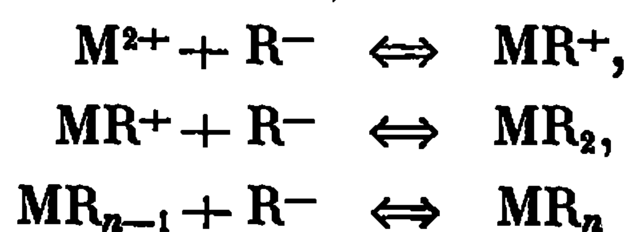
Les constantes de stabilité des complexes de l'acide pipéridine carboxylique-2 avec les ions cuivre (II), nickel (II) et cobalt (II) ont été déterminées par potentiométrie à 25°C en milieu de force ionique 0,03 M. La stabilité des chélates croît dans l'ordre Co < Ni < Cu.

L'acide pipéridine carboxylique-2 ou acide pipécolique est un amino-acide qui possède deux groupements fonctionnels donneurs d'électrons, pouvant établir des liaisons par coordination avec un ion métallique. Dans une Note précédente, nous avons déterminé les constantes d'ionisation des fonctions acides $>NH_2^+$ et —COOH [1]. Le groupement —COOH s'ionise en milieu acide ($pK_A = 2,38$); les chélates seront des sels complexes internes et nous pouvons envisager la formation d'un cycle à cinq chaînons avec l'ion métallique.



Nous nous sommes intéressés aux complexes pouvant se former avec les ions cuivre (II), nickel (II) et cobalt (II). La mesure potentiométrique de la concentration en ions H^+ d'une solution contenant des quantités connues d'acide pipécolique et d'ion métallique permet la détermination des constantes de stabilité des complexes. Elle est une adaptation de la théorie des équilibres successifs de Bjerrum [2].

Appelons RH la molécule neutre d'acide pipécolique et M^{2+} l'ion métallique. La méthode de Bjerrum est appliquée aux complexes formés à partir de l'ion R^-. En solution aqueuse, les équilibres ioniques sont les suivants :



$$M^{2+} + R^- \Leftrightarrow MR^+,$$
$$MR^+ + R^- \Leftrightarrow MR_2,$$
$$MR_{n-1} + R^- \Leftrightarrow MR_n$$

et les constantes de stabilité :

$$k_1 = \frac{[MR^+]}{[M^{2+}][R^-]}, \qquad k_2 = \frac{[MR_2]}{[MR^+][R^-]}, \qquad \ldots, \qquad k_n = \frac{[MR_n]}{[MR_{n-1}][R^-]}.$$

La constante globale est $K_n = k_1\, k_2 \ldots k_n$.

TABLEAU I.

M^{2+}.	v_{KOH}.	pH.	$\bar{n}$.	$p(R^-)$.	log k. Courbe.	log k. Tangente.
Cu (II) (*)...	2,8	3,714	0,05	8,87		
	3,0	4,324	0,22	8,28		
	3,2	4,816	0,54	7,82		
	3,4	5,266	0,89	7,43	$\log k_2 = 7{,}9$	$\log k_1 = 8{,}0$
	3,6	5,780	1,18	6,97	$\log k_2 = 6{,}7$	$\log k_2 = 6{,}6$
	3,8	6,290	1,52	6,50	$\log K_2 = 14{,}6$	$\log K_2 = 14{,}6$
	4,0	7,258	1,87	5,61		
	4,05	7,750	1,96	5,12		
	4,1	8,850	1,98	4,04		
Ni (II)......	3,0	6,725	0,17	5,92		
	3,2	7,220	0,49	5,44		
	3,4	7,606	0,83	5,10		
	3,6	7,885	1,17	4,88	$\log k_1 = 5{,}4$	$\log k_1 = 5{,}3$
	3,8	8,100	1,42	4,70	$\log k_2 = 4{,}7$	$\log k_2 = 4{,}7$
	4,0	8,350	1,84	4,48	$\log K_2 = 10{,}1$	$\log K_2 = 10{,}0$
	4,2	8,637	2,16	4,32	$\log k_2 = 4{,}2$	$\log k_3 = 4{,}1$
	4,4	8,913	2,48	4,16	$\log K_3 = 14{,}3$	$\log K_3 = 14{,}1$
	4,6	9,190	2,81	3,99		
	4,7	9,350	2,94	3,78		
	4,8	9,501	3,08	3,70		
Co (II).....	3,0	7,799	0,20	4,89		
	3,2	8,350	0,53	4,36		
	3,4	8,615	0,86	4,14	$\log k_2 = 4{,}4$	$\log k_2 = 4{,}5$
	3,6	8,741	1,18	4,07	$\log k_2 = 4{,}0$	$\log k_2 = 4{,}0$
	3,8	8,927	1,53	3,95	$\log K_2 = 8{,}4$	$\log K_2 = 8{,}5$
	4,0	9,286	1,86	3,66		
	4,2	9,734	2,09	3,27		

(*) Weiss (3) a déterminé la constante de stabilité du complexe acide pipécolique/Cu^{2+} :

$$\log k_1 = 8{,}1.$$

Le nombre de formation $\bar{n}$ est le nombre moyen de groupes donneurs liés à l'ion métallique :

$$\bar{n} = \frac{[MR^+] + 2[MR_2] + \ldots}{[M^{2+}] + [MR^+] + [MR_2] + \ldots}.$$

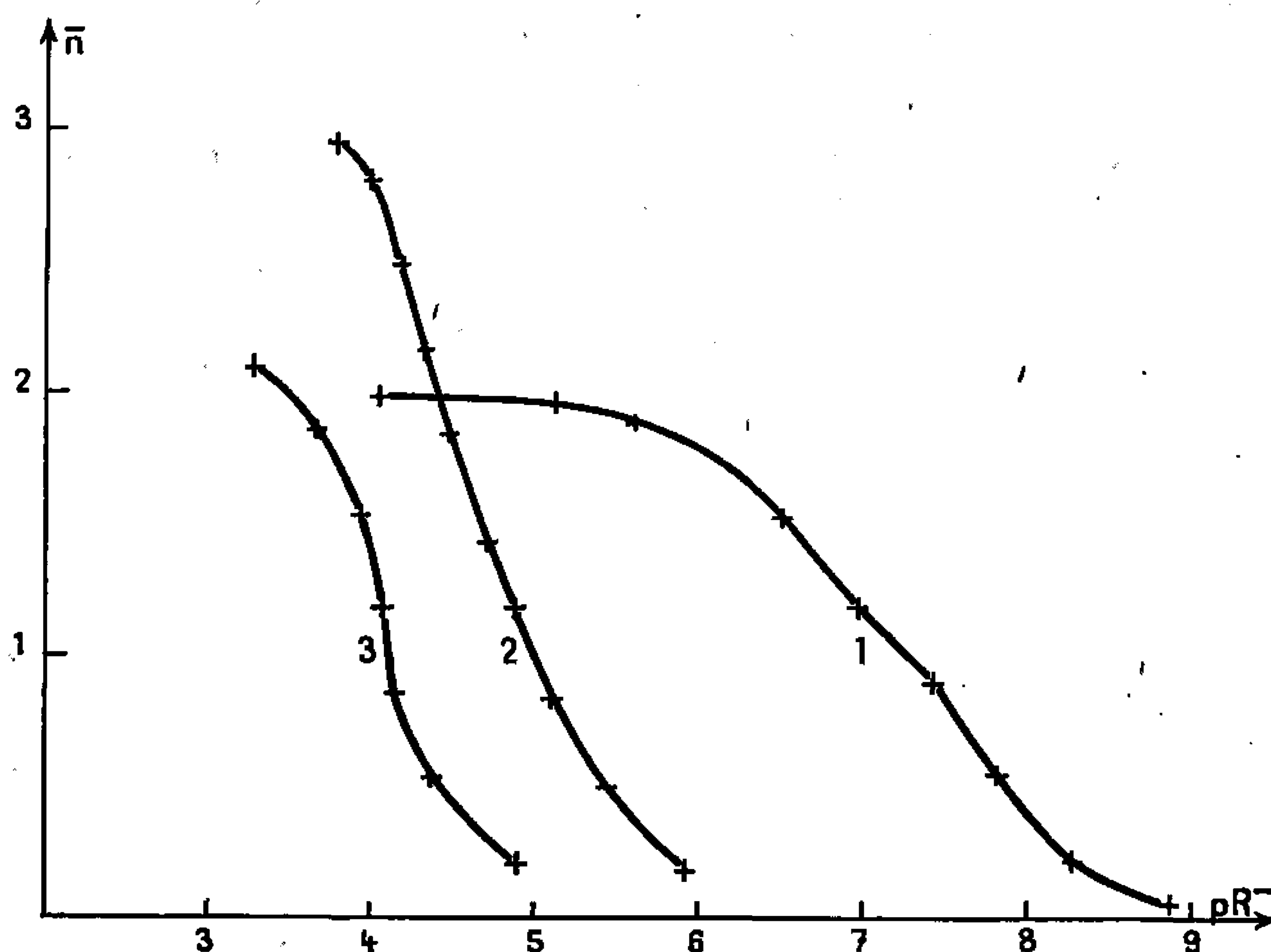
La relation entre $\bar{n}$ et la concentration en coordinat $[R^-]$ est la fonction de formation du système. L'examen de la courbe représentative de cette fonction $n = f(pR^-)$ permet de déduire les constantes de stabilité des complexes.

Ces constantes ont été déterminées au cours de dosages, par la potasse 0,203 M, de solutions contenant des ions M^{2+} 0,0125 à 0,020 M, l'acide pipéridinique 0,020 M en solution chlorhydrique 0,0245 M. Les résultats obtenus correspondent à des concentrations initiales telles que

$$\frac{C_R}{C_0} = 4.$$

Les dosages ont été effectués à 25°C sous atmosphère d'azote. La force ionique varie de 0,026 à 0,029 M.

Les mesures du pH en fonction du volume de potasse ajouté permettent de tracer les courbes de formation $n = f(p\mathrm{R}^-)$ (*fig.* 1). Nous avons ainsi déterminé les valeurs des constantes apparentes correspondant aux demi-valeurs de *n*. D'autre part, nous avons calculé les constantes de stabilité



Courbes de formation des pipécolates de : Cu (II) : 1; Ni (II) : 2; Co (II) : 3.

par la méthode de la tangente. Les résultats sont rassemblés dans le tableau I.

L'allure des courbes de formation (*figure*) qui tendent vers les valeurs $n = 2$ pour Cu (II) et Co (II) et $n = 3$ pour Ni (II) suggère l'existence des chélates d'ordre supérieur :



$$\mathrm{CuR_2};\quad \mathrm{CoR_2};\quad \mathrm{NiR_3^-}.$$

La présence d'un palier dans le cas de Cu (II) semble indiquer que la formation de $\mathrm{CuR_2}$ est quantitative. La stabilité de ces chélates suit l'ordre empirique proposé par Mellor et Maley [4] :



$$\mathrm{Cu} > \mathrm{Ni} > \mathrm{Co}.$$

Comparativement à l'acide picolique [[5], [6]], l'acide pipécolique est un agent chélatant plus faible. Toutefois, ses chélates présentent une stabilité comparable à celle des chélates des aminoacides. Ainsi, les

constantes de stabilité des complexes de l'alanine avec Ni (II) sont respectivement : 5,43, 9,93 et 13,04 ([7]), valeurs très voisines de celles que nous avons obtenues avec l'acide pipéridine carboxylique-2.

(*) Séance du 6 mars 1967.

([1]) A. Arbus et C. Tissier, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 879.
([2]) J. Bjerrum, *Metal Ammine Formation in Aqueous Solution*, P. Haase and Son, Copenhagen, 1941.
([3]) A. Weiss, S. Fallab et H. Erlenmeyer, *Helv. Chim. Acta*, 38, 1955, p. 265.
([4]) L. E. Maley et D. P. Mellor, *Nature*, 161, 1948, p. 436.
([5]) G. Thomas, *Thèse Doctorat ès sciences*, Université de Lyon, 1960.
([6]) F. Holmes et W. R. C. Crimmin, *J. Chem. Soc.*, 2, 1955, p. 1175.
([7]) R. P. Martin et R. A. Pâris, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 3170.

(Laboratoire de Chimie physique I, Faculté des Sciences,
17 *ter, rue Paul-Collomp, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude des réactions d'échange de ligants : les conditions de conservation de la structure* cis *dans la synthèse indirecte des dérivés disubstitués des penta- et hexacarbonyle.* Note (*) de MM. **René Mathieu** et **René Poilblanc**, transmise par M. Fernand Gallais.

Il est prouvé que la réaction d'échange :



$$M(CO)_4\,(\text{diène}) + 2L \rightarrow M(CO)_4L_2\,(+\,\text{diène}) \qquad (M = Cr, Mo, W)$$

a lieu, quantitativement, avec conservation de la structure C_{2v} du groupement $M(CO)_4$. Cette réaction initiale peut évidemment être masquée par des transformations ultérieures du dérivé *cis*-$M(CO)_4L_2$. Par un choix judicieux des conditions expérimentales, on dispose donc d'une nouvelle méthode de synthèse indirecte qui a permis d'obtenir des dérivés *cis*-$M(CO)_4L_2$ pour des ligants tels que $P(CH_3)_3$, $P[N(CH_3)_2]_3$, $P(OCH_3)_3$.

Par contre, il est remarquable que, dans les mêmes conditions expérimentales et avec les mêmes ligants, la méthode ne puisse être transposée aux dérivés du fer carbonyle; ce résultat est attribué aux propriétés particulières de la structure pentacoordonnée.

Les nombreuses utilisations [1] de la réaction d'échange classique :



$$Mo(CO)_3\,\text{arène} + 3L \rightarrow cis\text{-}Mo(CO)_3L_3 + \text{arène}$$

tiennent au fait que la symétrie locale du groupement $Mo(CO)_3$ du dérivé de départ se trouve conservée dans le dérivé trisubstitué obtenu. Il était permis d'espérer qu'un tel résultat pourrait être étendu à d'autres cas à condition que les réactions envisagées aient lieu à température suffisamment basse pour qu'aucune réaction parasite ne soit à craindre.

Étudiant la synthèse de dérivés de la tris-(diméthylamino)-phosphine R. B. King [2] a montré que les composés *cis*-$M(CO)_4$ (norbornadiène) ($M = Cr$, Mo, W) sont susceptibles de conduire par échange de ligants à des dérivés $M(CO)_4L_2$. Toutefois, dans les conditions utilisées ($0 = 98°C$) par cet auteur, l'isomérisation des composés *cis*-$M(CO)_4L_2$ est possible [3] et l'obtention finale des seuls isomères *trans* n'exclut pas la formation initiale des isomères *cis*.

Dans le présent travail, nous avons étudié les réactions des dérivés *cis*-$M(CO)_4$ (norbornadiène) [4] et *cis*-$M(CO_4)$ (1.5-cyclooctadiène) [5] à une température comprise entre − 15 et 20°C ($M = Cr$, Mo) et jamais supérieure à 40°C ($M = W$). Toutes les réactions ont été effectuées dans le ligant pur (tributylphosphine, triméthylphosphine, tris-(diméthylamino)-phosphine (= TdP), phosphite de méthyle) en léger excès par rapport aux quantités stœchiométriques, et suivies par spectrographie infrarouge dans le domaine des vibrations d'extension C—O (2100-1800 cm^{-1}).

De cette façon, les structures de la plupart des dérivés ont été déduites du nombre de bandes de vibration C—O compte tenu des résultats classiques de la théorie des groupes [(3), (6)].

TABLEAU I.

Fréquences des dérivés cis-$M(CO)_4(PX_3)_2$ *(en solution dans les hydrocarbures saturés) relevées sur « Infracord* PE 337 *» à réseau* (précision $\pm$ 3 cm^{-1}).

M.	Cr.			Mo.				W.		
		TdP ([a]).				TdP ([a]).			TdP ([a]).	
X.	CH_3.		OCH_3.	C_4H_9.	CH_3.		OCH_3.	CH_3.		OCH_3.
A_1...	2 003	2 015	2 026	2 010	2 013	2 012	2 035	2 011	2 004	2 030
			1 947 ([b])				1 950 ([b])			1 945 ([b])
A_1...	1 908	1 945		1 910	1 917	1 912		1 912	1 890	
			1 939 ([b])				1 945 ([b])			1 939 ([b])
B_2...	1 890	1 930		1 895	1 900	1 896			1 876	
			1 913 ([b])				1 920 ([b])	1 890		1 917 ([b])
B_1...	1 878	1 900		1 883	1 894	1 882			1 866	

([a]) L'abaissement remarquable des fréquences C—O dans le cas de la TdP rejoint l'opinion courante concernant la basicité particulière de cette phosphine et est actuellement à l'étude.

([b]) Ces fréquences ne semblent pas pouvoir être attribuées par la seule considération des intensités relatives des bandes observées.

Dans le cas des dérivés du molybdène hexacarbonyle, on a reconnu la formation exclusive des dérivés *cis*-$Mo(CO)_4L_2$ et isolé, à titre d'exemple avec un rendement quantitatif :

cis-$Mo(CO)_4(P(CH_3)_3)_2$: cristaux blancs, stables à l'air; F 94° C (calculé % : C 33,33; H 5,00; P 17,22; trouvé % : C 33,27; H 4,91; P 17,67).

cis-$Mo(CO)_4(TdP)_2$: cristaux jaunes assez instables; F 96-98°C avec décomposition (calculé % : C 35,95; H 6,74; P 11,61; N 15,73; trouvé % : C 35,60; H 6,97; P 11,98; N 15,93).

cis-$Mo(CO)_4(P(OCH_3)_3)_2$: liquide jaune pâle à température ordinaire (calculé % : C 26,55; H 3,95; P 13,59; trouvé % : C 26,89; H 4,04; P 13,58).

Dans le cas des dérivés du tungstène hexacarbonyle, par suite de la température de réaction nécessairement plus élevée (40°C) on observe, comme il fallait s'y attendre, un faible pourcentage d'isomérisation. Par contre, dans la série des dérivés du chrome hexacarbonyle, l'isomérisation s'observe même à basse température (— 15°C) et la réaction d'échange ne peut conduire pratiquement qu'à des mélanges d'isomères.

En ce qui concerne les dérivés du fer pentacarbonyle, T. A. Manuel et F. G. A. Stone [7] ont montré que le remplacement du ligant diénique de divers composés $Fe(CO)_3$ (diène) par la triphénylphosphine conduit au dérivé disubstitué *trans*. A nouveau, dans ce cas, on peut penser que la température utilisée (138°C) masque entièrement le résultat initial de la substitution.

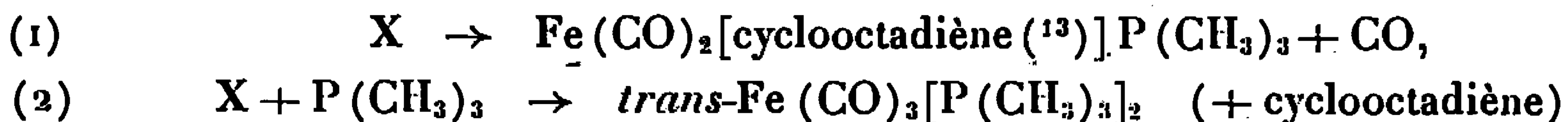
Nous nous sommes limités au contraire au cas du dérivé $Fe(CO)_3$ [cyclooctadiène [13]] qui s'est révélé susceptible de réagir sans chauffage.

Par action du phosphite de méthyle à température ordinaire, le mélange réactionnel évolue rapidement vers la formation de $Fe(CO_2)$ $[P(OCH_3)_3]_3$ (calculé % : C 27,27; H 5,57; P 19,21; trouvé % : C 27,31; H 5,58; P 19,03). Ce dérivé, isolé à l'état de cristaux blancs, avait déjà été mis en évidence [9].

A — 15°C se forme essentiellement le dérivé $Fe(CO_2)$ [cyclooctadiène [13]] $P(OCH_3)_3$ identifié par son spectre infrarouge [ν(C—O) = 1983-1935 (ép.)-1927 cm^{-1}] très voisin de celui des dérivés $Fe(CO)_2$ (diène) L[L=$P(OCH_3)_3$, $P(C_6H_5)_3$] déjà obtenus [[9], [10], [11]]. De plus sa réaction avec la triméthylphosphine conduit à $Fe(CO)_2$ $[P(CH_3)_3)_2$, $(P(OCH_3)_3]$ [ν(CO) = 1900-1839 cm^{-1}] analogue des dérivés mixtes également signalés [9].

Avec la triméthylphosphine, la réaction à température ordinaire, conduit au seul dérivé disubstitué *trans* [ν(CO) = 1875 cm^{-1}] et il est permis de penser que celui-ci résulte de l'isomérisation de l'isomère *cis* formé initialement. Toutefois, l'abaissement de la température de réaction à — 15°C ne permet encore pas de détecter le dérivé disubstitué *cis*. Le résultat obtenu à cette température est complexe : à côté du dérivé disubstitué *trans*, on retrouve un trisubstitué mixte $Fe(CO)_2$ [cyclooctadiène [13]] $P(CH_3)_3$ [ν(CO) = 1970-1913 cm^{-1}] mais aussi un dérivé (X) [ν(CO)=1993-1988-1938 cm^{-1}] extrêmement instable, même à l'état cristallisé.

Sur la base des réactions, à température ordinaire, suivantes :



(1) $\quad X \rightarrow Fe(CO)_2$[cyclooctadiène [13]] $P(CH_3)_3 + CO$,

(2) $\quad X + P(CH_3)_3 \rightarrow$ *trans*-$Fe(CO)_3[P(CH_3)_3]_2$ (+ cyclooctadiène)

on attribue à ce dérivé la formule $Fe(CO)_3$ [cyclooctadiène [13]] $P(CH_3)_3$ (le cyclooctadiène étant dans ce cas monodentate). Dès lors, ce résultat incite à penser que des dérivés analogues pourraient être dans tous les cas les intermédiaires de la formation des dérivés mixtes suivant des réactions du type (1).

En conclusion, il est donc prouvé que dans la série des dérivés octaédriques les réactions d'échange étudiées peuvent en principe être formulées :



cis-$M(CO)_4$ (diène) + 2L $\rightarrow$ *cis*-$M(CO)_4L_2$ (+ diène)

Ces réactions assurent donc la rétention de la structure (C_{2v}) du groupement $M(CO)_4$.

L'impossibilité d'étendre ce résultat au cas des dérivés du fer carbonyle est attribuée à la structure pentacoordonnée qui autorise vraisemblablement des réarrangements particulièrement aisés ([14]).

(*) Séance du 27 février 1967.

([1]) G. R. Dobson, I. W. Stolz et R. K. Shéline, *Advances in Inorganic and Radiochemistry*, 8, 1966, p. 80.

([2]) R. B. King, *Inorg. Chem.*, 1963, p. 936.

([3]) R. Poilblanc et M. Bigorgne, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1301.

([4]) (*a*) R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 1266;
(*b*) M. A. Bennett, L. Pratt et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 2037.

([5]) E. O. Fischer et W. Frölich, *Chem. Ber.*, 92, 1959, p. 2995.

([6]) (*a*) L. E. Orgel, *Inorg. Chem.*, 1, 1962, p. 25;
(*b*) F. A. Cotton et C. S. Kraihanzel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 4432.

([7]) T. A. Manuel et F. G. A. Stone, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 366.

([8]) R. B. King, T. A. Manuel et F. G. A. Stone, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 16, 1961, p. 233.

([9]) A. Reckziegel et M. Bigorgne, *J. Organometal. Chem.*, 3, 1965, p. 341.

([10]) A. N. Nesmeyanov, K. N. Anisimov et N. E. Kolobova, *Izv. Akad. Nauk., S.S.S.R., Otd. Khim. Nauk.*, 1962, p. 722.

([11]) F. M. Chaudhari et Pl. Pauson, *J. Organometal. Chem.*, 5, 1966, p. 73.

([12]) R. B. King, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 4705.

([13]) Ce dérivé est obtenu ([8]) à partir du 1.5-cyclooctadiène mais des réserves ont été faites ([12]) quant à la position des doubles liaisons dans le diène à l'état coordonné. Nos propres résultats en infrarouge et R. M. N. n'apportent pas d'éclaircissement à ce sujet.

([14]) Recherches effectuées dans le cadre des activités de la R. C. P. nº 47 du C. N. R. S.

(Département de Chimie inorganique
de la Faculté des Sciences de Toulouse,
38, *rue des Trente-Six-Ponts, Toulouse, Haute-Garonne.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la structure et l'évolution des paramètres cristallins de la solution solide* $(Cr, Fe)_7C_3$. Note (*) de MM. **Marc Lassus, Raymond Rivière** et **Gilbert Monnier** [1], transmise par M. Marcel Prettre.

La substitution du chrome par le fer dans la solution solide $(Cr_{1-x}Fe_x)_7C_3$, $0 \leq x \leq 0{,}78$, a permis de mettre en évidence la structure orthorhombique pseudo-hexagonale de ce composé. Ce résultat conduit à envisager l'isomorphisme des carbures Cr_7C_3, $(Cr, Fe)_7C_3$ et Mn_7C_3.

A la suite des travaux de Westgren [2], les carbures de chrome Cr_7C_3 et de manganèse Mn_7C_3 ont été considérés pendant longtemps comme étant isomorphes et de symétrie trigonale :

Cr_7C_3 : $a = 13{,}98$ kX, $c = 4{,}523$ kX,
Mn_7C_3 : $a = 13{,}87$ kX, $c = 4{,}53$ kX,
Groupe d'espace P 31*c*.

En 1950, Eckstrom et Adcock [3] découvrent un nouveau carbure de fer « FeC » que Snyman et Herbstein [4] identifient par la suite : il s'agit du carbure Fe_7C_3 de structure hexagonale,

$a = 6{,}882$ Å, $c = 4{,}54$ Å, Groupe d'espace P 6_3mc.

Cette identification repose sur l'analogie des clichés de diffraction de rayons X de ce nouveau carbure et du borure Ru_7B_3.

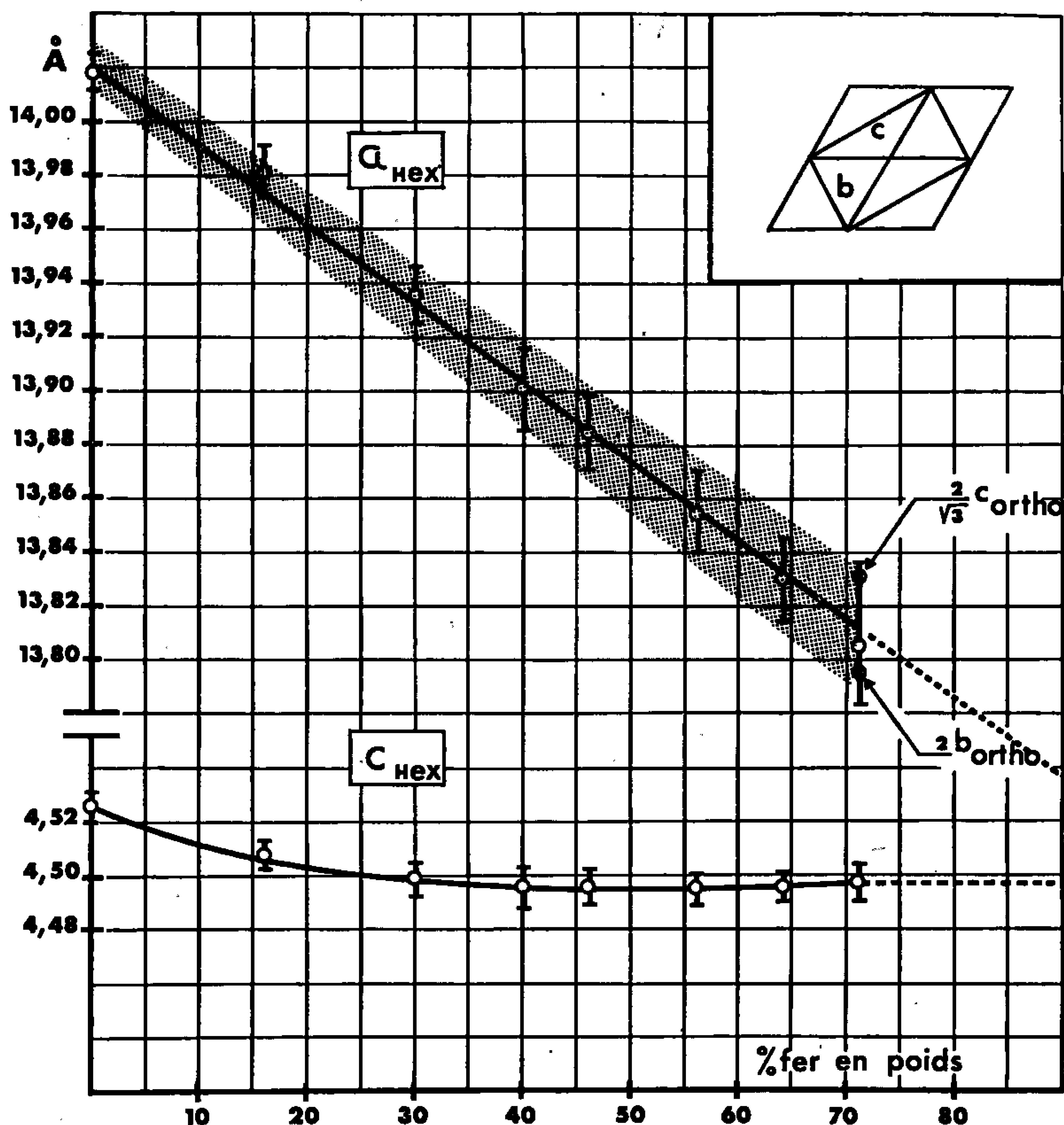
Par ailleurs, Bouchaud et Fruchart [5] reprenant l'étude du carbure de manganèse Mn_7C_3 montrent que sa structure est en réalité orthorhombique pseudo-hexagonale et que le motif cristallin est différent de celui proposé par Westgren. La similitude des clichés de diffraction du carbure Fe_7C_3 donnés par Snyman et Herbstein et du carbure Mn_7C_3 leur permet de conclure à l'isomorphisme de ces deux composés [6] :

Mn_7C_3 : $a = 4{,}546$ Å, $b = 6{,}959$ Å, $c = 11{,}976$ Å;
Fe_7C_3 : $a = 4{,}540$ Å, $b = 6{,}879$ Å, $c = 11{,}942$ Å,
Groupe d'espace P *nma*.

Dans une étude précédente [7] nous avons précisé la nature et la composition des couches de diffusion riches en chrome formées à la surface de différents matériaux au cours d'un traitement de cémentation en phase gazeuse par le chrome. Cette opération appliquée aux aciers au carbone ($0{,}4\,\% \leq C \leq 1{,}1\,\%$) conduit à la formation d'une couche homogène d'un carbure mixte de chrome et de fer de structure type Cr_7C_3. Dans la solution solide $(Cr_{1-x}Fe_x)_7C_3$ obtenue, x varie d'une valeur nulle en surface jusqu'à une valeur $x = 0{,}70$ à l'interface couche de diffusion-métal de base. Des analyses par diffraction X effectuées à différentes profondeurs montrent que la substitution du chrome par le fer entraîne une évolution des paramètres cristallins [8].

Nous nous proposons de préciser cette variation des paramètres cristallins et les liens structuraux qui unissent la phase $(Cr_{1-x}Fe_x)_7C_3$ aux composés du type M_7C_3.

Des échantillons de carbure $(Cr, Fe)_7C_3$ de différentes compositions sont préparés à partir de poudres de chrome électrolytique, de fer ex-carbo-



Variation des paramètres cristallins du carbure $(Cr_{1-x}Fe_x)_7C_3$ en fonction de la concentration en fer.

nyle et de carbone spectroscopiquement pur (grosseur des grains inférieure à 0,04 mm). Ces échantillons, de forme parallélépipédique (30 × 6 × 6 mm), sont obtenus par compression (5 t/cm²) des mélanges de poudres puis portés, sous atmosphère d'argon sec purifié de son oxygène et de son azote, à 1250°C pendant 48 h et refroidis lentement.

L'étude en diffraction X est effectuée à l'aide d'un diffractomètre à compteur « CGR » équipé d'un monochromateur à cristal courbe et d'un goniomètre « Berthold ». La mise en évidence de certaines raies de faible intensité nécessite d'autre part l'emploi du montage Seeman-Bohlin, soit

en réflexion (chambre à focalisation de 240 mm de circonférence), soit en transmission [1] (chambre de 360 mm de circonférence; étalon silicium). La radiation K_{α_1} du chrome, peu absorbée par les carbures $(Cr, Fe)_7C_3$ est choisie pour l'ensemble des essais.

1. LA SOLUTION SOLIDE $(Cr_{1-x}Fe_x)_7C_3$. STABILITÉ. PROPRIÉTÉS. — Dans les conditions de préparation de nos échantillons la structure type Cr_7C_3 est stable jusqu'à des teneurs en fer voisines de 70 % en poids. Toutefois, à partir de 65 % des raies de faible intensité révèlent la présence d'un carbure de structure type cémentite. Lorsque la concentration en chrome est inférieure à 15 % (teneur correspondante en fer : 76 %) la phase stable est une cémentite au chrome $(Fe, Cr)_3C$. De telles quantités de chrome substituées dans ce composé sont signalées par ailleurs [[9], [10]]. Le carbure de fer Fe_7C_3 que l'on pouvait espérer atteindre par une substitution totale du chrome par le fer n'a pas été obtenu au cours de ces essais. Les conditions très particulières de sa préparation expliquent ce fait [3].

Les carbures $(Cr, Fe)_7C_3$ ont une dureté Vickers de l'ordre de 1800 kg/mm² et une résistance à l'abrasion considérable. Les composés préparés par frittage deviennent cependant poreux et friables pour des teneurs en fer supérieures à 50 % en poids.

2. PARAMÈTRES CRISTALLINS. — 2.1. *Le carbure* Cr_7C_3. — L'indexation des clichés correspondant au carbure Cr_7C_3, effectuée sur la base d'un réseau hexagonal, conduit aux paramètres suivants :

$$a = 14{,}018 \pm 0{,}007\,\text{Å}, \qquad c = 4{,}527 \pm 0{,}005\,\text{Å},$$

valeurs qui sont en bon accord avec celles proposées par Westgren [2]. La présence des raies de surstructure justifie le choix d'un paramètre a aussi grand. Ces raies de faible intensité ne sont visibles que sur les clichés Seeman-Bohlin.

2.2. *Le carbure mixte* $(Cr, Fe)_7C_3$. — La substitution progressive du chrome par le fer dans la solution solide $(Cr_{1-x}Fe_x)_7C_3$ entraîne une contraction continue de la maille cristalline. L'évolution des paramètres a et c est représentée sur la figure. Ces résultats correspondent à des mesures obtenues au diffractomètre.

L'imprécision sur les valeurs des paramètres a et c croît avec la teneur en fer. Cette incertitude est liée à un élargissement des raies de diffraction d'autant plus important que la concentration dans le carbure mixte est élevée. Les diagrammes Seeman-Bohlin en transmission correspondant aux composés les plus riches en fer — pour lesquels l'élargissement est maximal — permettent une interprétation de ce phénomène. Des doublets et des triplets apparaissent au niveau des raies les plus élargies. L'abaissement de symétrie structurale que ce fait implique conduit à envisager une symétrie pseudo-hexagonale pour le carbure $(Cr, Fe)_7C_3$. L'indexation

du cliché correspondant au composé $(Cr_{0,22}, Fe_{0,78})_7C_3$, faite sur la base d'une symétrie orthorhombique, conduit aux paramètres :

$$a = 4{,}498\,\text{Å}, \qquad b = 6{,}898\,\text{Å}, \qquad c = 11{,}981\,\text{Å}.$$

Le volume de cette nouvelle maille est sensiblement égal à la moitié du volume de la maille élémentaire hexagonale considérée précédemment. Nous avons en effet les relations suivantes :

$$a_{\text{orth}} = c_{\text{hex}} \qquad \text{et} \qquad b_{\text{orth}} \simeq \left(\frac{c}{\sqrt{3}}\right)_{\text{orth}} \simeq \left(\frac{a}{2}\right)_{\text{hex}} \quad (\textit{fig.}).$$

3. Discussion. — Les dimensions de la maille orthorhombique ainsi définie ne sont pas compatibles avec la structure proposée par Westgren pour le carbure Cr_7C_3 (2). La grande analogie qui existe entre les clichés des carbures $(Cr, Fe)_7C_3$ et Mn_7C_3 nous conduit à penser que ces carbures ont la même structure. De plus, l'évolution continue des paramètres entre les carbures Cr_7C_3 et $(Cr, Fe)_7C_3$, et le fait que les familles de plans du type $(h, k, 2)$ donnent des raies de diffraction — alors qu'elles devraient être éteintes selon la structure proposée par Westgren — permettent d'envisager l'isomorphisme de ces deux composés. La maille cristalline du carbure Cr_7C_3, considérée comme orthorhombique, obéit à la relation remarquable $c = b\sqrt{3}$, avec

$$a = 4{,}527\,\text{Å}, \qquad b = 7{,}009\,\text{Å}, \qquad c = 12{,}139\,\text{Å}.$$

Il semble en conclusion que l'on peut attribuer le même type structural aux carbures Cr_7C_3, $(Cr, Fe)_7C_3$, Fe_7C_3 et Mn_7C_3. Une étude sur monocristaux est actuellement en cours afin de préciser leur structure exacte (1).

(*) Séance du 20 février 1967.

(1) En collaboration avec J.-P. Bouchaud et R. Fruchart, Centre d'Études de Chimie métallurgique du C. N. R. S., 15, rue G.-Urbain, Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.

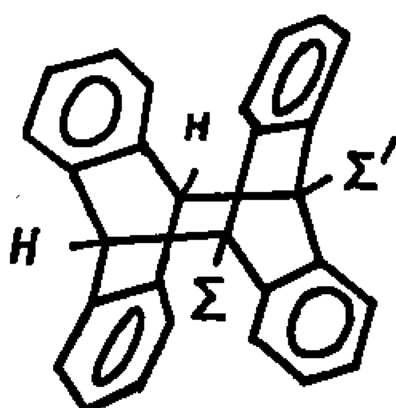
(2) A. Westgren, *Jernkont. Ann.*, 119, 1935, p. 231-240.
(3) H. C. Eckstrom et W. A. Adcock, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 1042-1043.
(4) J. A. Snyman et F. H. Herbstein, *Inorg. Chem.*, 3, nº 6, 1964, p. 894-896.
(5) J.-P. Bouchaud et R. Fruchart, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 160.
(6) R. Fruchart, J.-P. Sénateur, J.-P. Bouchaud et A. Michel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 2, 1965, p. 392-393.
(7) G. Monnier, R. Rivière et M. Lassus, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4094.
(8) M. Lassus, *Thèse*, Lyon, 1967 (à paraître).
(9) L. Backer, R. Bigot et E. Herzog, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1388.
(10) G. Sandoz, *Trans. A. I. M. E.*, 215, 1959, p. 1052-1056.

(Laboratoires de Chimie des Métaux et de Cristallographie, Institut National des Sciences appliquées, 20, avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Photodimérisation croisée en série anthracénique : obtention de nouveaux dimères mixtes.* Note (*) de MM. **Henri Bouas-Laurent** et **René Lapouyade**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Par irradiation de mélanges de monomères, mole à mole, en solution dans l'éther, les auteurs obtiennent cinq nouveaux dimères croisés; deux d'entre eux comportent deux substituants volumineux en tête à tête : (CH_3 et Cl, CH_3 et Br). Ces composés sont assez solubles pour permettre l'enregistrement des spectres de R. M. N. La proportion de dimère mixte par rapport à celle de dimère vrai est très supérieure au rapport statistique.

Plusieurs auteurs ont déjà obtenu des dimères anthracéniques mixtes par voie chimique ou photochimique. D. E. Applequist et coll. [([1a]), ([1b]), ([1c])] ont synthétisé les composés I à VI.



	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Σ..........	H	H ou (D)	H	H ou (D)	Cl	Br	H	Pr	Me
Σ'..........	Me	Bu	Cl	Br	Cl	Br	CHO	Pr	CH_2OMe

F. D. Greene et L. A. Kaminski ([2]) ont isolé le composé VII; enfin, VIII et IX ont été préparés par T. M. Vember ([3]). De plus, A. S. Cherkasov et coll. [([4a]), ([4b])] ont mis en évidence spectroscopiquement divers dimères mixtes en irradiant des mélanges de plusieurs monomères (les substituants étant généralement des groupes alcoyles). Nous rapportons ici nos premiers résultats sur la photodimérisation croisée de dérivés anthracéniques substitués en vue d'étudier :

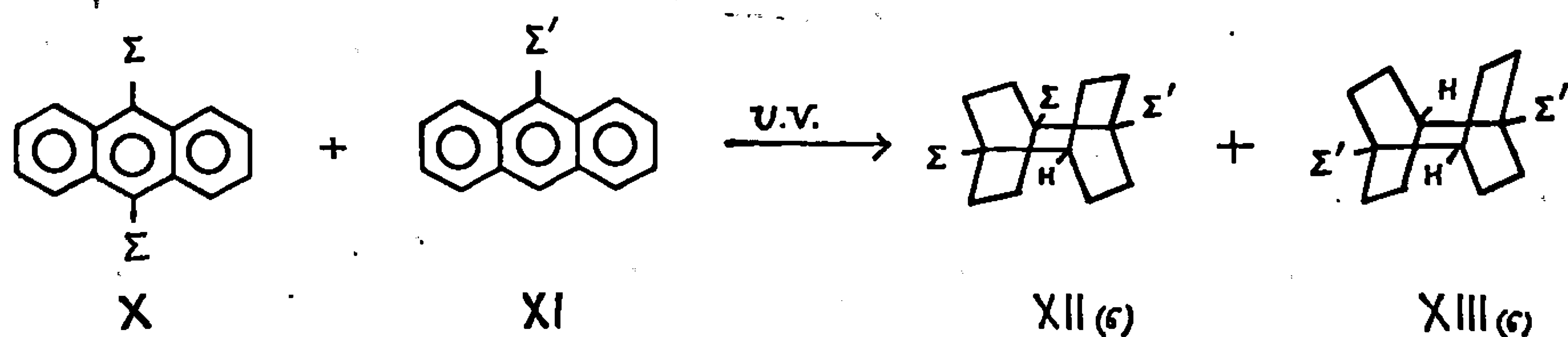
1° l'influence des substituants dans la dimérisation;

2° de nouveaux aspects de la réactivité du squelette tricyclododécane.

Résultats ([5]). — Le tableau I mentionne les dimères mixtes obtenus avec le rendement, la durée d'irradiation et le point de décomposition *instantanée* (bloc Maquenne).

Tableau I.

Monomères irradiés.	Photodimères croisés.	Rdt (%).	Durée (h).	(°C). F_{inst}
$X_a + XI_a$	XII_a	80	24	260
$X_b + XI_a$	XII_b	95	15	320
$X_b + XI_b$	XII_c	75	3	210
$X_b + XI_c$	XII_d	50	6,5	190
$X_b + XI_d$	XII_e	65	3	–
		75	24	–



X.	Σ.	XI.	Σ'.	XII.	Σ.	Σ'.
a	OCH_3	a	H	a	OCH_3	H
b	CH_3	b	Cl	b	CH_3	H
		c	Br	c (*)	CH_3	Cl
		d	CN	d (*)	CH_3	Br
				e (*)	CH_3	CN

(*) L'irradiation a été effectuée à 30°.

Les dimères mixtes ont été caractérisés par :

1° l'analyse élémentaire quantitative (sauf pour XII_e);

2° la décomposition thermique qui conduit à un mélange, mole à mole, des deux monomères initiaux dont le point de fusion et le spectre infrarouge sont comparés à un mélange, mole à mole, authentique;

3° résonance magnétique nucléaire, en particulier pour XII_e. Dans les diméthyl-9.10' chloro ou bromo ou cyano-9' dianthracènes ($XII_{c,d,e}$), le spectre révèle deux pics d'égale intensité attribuables aux CH_3; un des deux CH_3 (en 10) est relativement déblindé à cause du substituant situé en tête à tête (tableau II);

4° la chromatographie en phase vapeur sur le produit de décomposition thermique de l'irradiation de $X_b + XI_d$.

TABLEAU II.

δ (p. p. m.)/T. M. S.; « Varian A 60 »; solutions saturées dans $CDCl_3$; 30°C.

Composés.	H en 9'-10'.	OCH_3.	CH_3 en (9).	CH_3 en (10).
XII_a	4,15	3,48	–	–
XII_c	–	–	2,16	2,23
XII_d	–	–	2,17	2,36
XII_e	–	–	2,15	2,37

DISCUSSION. — 1° R. Lalande et R. Calas n'avaient pas réussi à obtenir le dimère vrai du méthyl-9 chloro-10 anthracène ([7]) en raison, certainement, de l'encombrement stérique. Mais la dimérisation croisée entre un dérivé mésodisubstitué et monomésosubstitué est possible; nous avons ainsi préparé *pour la première fois des dimères anthracêniques comportant deux groupes encombrants en tête à tête* : CH_3 et Cl d'une part, CH_3 et Br d'autre part, malgré la très forte gêne stérique. Les liaisons en méso (9-9' et 10-10') doivent être longues puisque celles du dianthracène ([8]) ont été trouvées égales à 1,62 Å. Comme on pouvait s'y attendre, ces composés sont instables

et se décomposent peu à peu en monomères dès la température ordinaire. Le plus instable des composés que nous décrivons est XII_c. Par ailleurs, les tentatives de photodimérisation croisée du dicyano-9.10 anthracène avec X_a, X_b ou XI_a se sont soldées par des échecs, sans doute par manque de stabilité des dimères correspondants.

2° On sait que les dérivés disubstitués symétriques (X_a, X_b) ne conduisent pas aux dimères vrais (7) et dans l'irradiation du mélange de X_a ou X_b avec un dérivé monosubstitué, on pouvait s'attendre à obtenir un mélange de dimère mixte (XII) et de dimère vrai (XIII). Or, nous avons obtenu les dimères mixtes avec des *rendements* plus de deux fois supérieurs à ceux des dimères vrais (9). Ceci ne paraît pas étonnant dans le cas de XII_a et XII_b; l'état singulet excité S^1 des dérivés disubstitués d'énergie plus basse doit être plus peuplé dans nos conditions d'irradiation que celui de l'anthracène en partie désactivé par transfert singulet-singulet, la réaction dominante étant par exemple :


— diméthoxy-9.10 anthracène (S^1) + anthracène (S^0) $\rightarrow XII_a$.

Notons toutefois que l'effet de solvant peut faire varier fortement la proportion de dianthracène (isolé à l'état de traces dans l'éther et avec un rendement de 25 % dans l'acétonitrile).

En ce qui concerne le diméthyl-9.10 cyano-9' dianthracène (XII_c), les premiers niveaux excités des monomères de départ sont trop voisins pour qu'on puisse envisager une explication similaire.

Nous n'avons pas isolé ce dimère mixte en raison de sa trop grande instabilité, car il est mélangé au dimère vrai (dicyano-9.10 dianthracène), mais nous avons dosé leur pourcentage relatif, par chromatographie en phase gazeuse, sur le produit de décomposition thermique du photoproduit. Les pourcentages de dimère mixte et de dimère vrai sont respectivement : *a.* après 3 h d'irradiation : 90 et 10 %; *b.* après 24 h : 88,5 et 11,5 %, d'où un rapport d'environ 9 alors que le rapport statistique est 2. Or, dans nos conditions opératoires, le cyano-9 anthracène absorbe plus d'énergie que le diméthyl-9.10 anthracène. Il semble que la dimérisation croisée soit favorisée ici par les caractères donneur du diméthyl-9.10 anthracène et accepteur du cyano-9 anthracène.

3° Parmi ces dérivés, XII_a s'est avéré intéressant pour une étude chimique *en raison de sa solubilité* dans divers solvants organiques et de *sa relative stabilité à la chaleur*. Cette étude se poursuit activement.

(*) Séance du 13 mars 1967.

(1) *a.* D. E. Applequist, R. L. Litle, E. C. Friedrich et R. E. Wall, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1959, p. 452.

b. D. E. Applequist et R. Searle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 1389.

c. D. E. Applequist, R. Searle, M. D. Steinhardt, E. C. Friedrich et R. L. Litle, *J. org. Chem.*, 30, 1965, p. 2126.

(2) F. D. Greene, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1356 et L. A. Kaminski, *Ph. D. Thesis*, Massachusetts Institute of Technology, juin 1959.

(3) T. M. VEMBER, *Opiika i Spectroscopiya*, 20, 1966, p. 347.

(4) *a.* A. S. CHBRKASOV et T. M. VEMBER, *Opiika i Spectroscopiya*, 6, 1959, p. 148.

b. A. S. CHERKASOV, N. F. NEZNAIKO et I. E. OBYKNOVENNAYA, *Optika i Spectroscopiya*, 21, 1965, p. 45.

(5) Conditions opératoires : lampe à mercure haute pression 125 W, erlenmeyer en « pyrex » sans autre filtre; solvant : éther dégazé par barbotage d'argon. Température : à doux reflux du solvant; concentration totale : environ 10^{-1} mole.l^{-1}, les monomères étant mélangés mole à mole.

(6) On conviendra de ne représenter que le squelette central du dimère, qui seul nous intéresse ici.

(7) R. LALANDE et R. CALAS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 144.

(8) M. EHRENBERG, *Acta Cryst.*, 20, 1966, p. 177.

(9) Dans la réaction qui a conduit à la formation de XII_d (Rdt 50 %), il s'est formé très peu de dimère vrai (< 5 %).

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences de Bordeaux,*
351, *cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'oxydation et l'autoxydation du myrcène, du l-α-pinène, du β-pinène et du l-α-phellandrène, par l'oxygène, catalysées par des complexes organométalliques.* Note (*) de Mlle **Monique Garnier** et Mme **Andrée Gaiffe**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs ont étudié les phénomènes d'oxydation et d'autoxydation du myrcène, du *l*-α-pinène, du β-pinène, du *l*-α-phellandrène, catalysées par des complexes organométalliques : acétates, acétylacétonates, salcomines. Ils ont observé la production d'alcools, d'aldéhydes et de cétones et ont mis en évidence la formation de myrcénal et myrcénol pour le myrcène, de myrténal, myrténol et verbénone pour le *l*-α-pinène, de myrténol, myrténal, pinocarvéol et pinocarvone pour le β-pinène, d'alcool cuminique, d'aldéhyde cuminique et de cryptone pour le *l*-α-phellandrène.

Dans une Note précédente (1), nous avons étudié les conditions d'autoxydation du limonène par l'oxygène, catalysée par des complexes organométalliques tels que acétates, acétylacétonates, et salcomines d'aluminium, chrome, cobalt, cuivre, fer, manganèse et nickel.

Dans ce travail, nous avons complété les résultats ainsi obtenus en utilisant les terpènes suivants : myrcène, *l*-α-pinène, β-pinène et *l*-α-phellandrène.

Le mode opératoire est analogue à celui précédemment décrit (1). Les terpènes utilisés ont été préalablement rectifiés sur une colonne à bande tournante. L'oxydation terminée, le catalyseur est éliminé; le produit est ensuite fractionné avec soin comme précédemment. Chaque fraction est soumise à la chromatographie sur plaques afin d'isoler les différents constituants, identifiés ensuite par leurs constantes physico-chimiques (spectres infrarouges, indices de réfraction, points de fusion des dérivés cristallisés, analyses élémentaires).

I. Myrcène : Litt. $É_{760}$ 166°; tr. $É_2$ 45°; litt. n_D^{19} 1,4700; tr. n_D^{20} 1,469.

1re *fraction :* $É_3$ 65°; n_D^{23} 1,417; myrcène non oxydé.

2e *fraction :* $É_3$ 75;; n_D^{23} 1,4958; alcool, un peu d'aldéhyde et cétone.

3e *fraction :* $É_3$ 80-85°; n_D^{23} 1,4938; alcool, aldéhyde, prédominance de cétone.

4e *fraction :* $É_3$ 90-100°; n_D^{23} 1,5148; aldéhyde.

a. Alcool (allophanate : litt. F 110-111; tr. 111°); myrcénol.

b. Aldéhyde (semicarbazone : litt. F 168-169°; tr. 168°; dinitro-2.4 phénylhydrazone : litt. F 129°,5; tr. 131°); myrcénal.

c. La cétone a été identifiée par son spectre d'absorption infrarouge.

II. α-Pinène : Litt. $É_{750}$ 164°; tr. $É_4$ 43°; litt. n_D^{20} 1,4685; tr. n_D^{20} 1,4681.

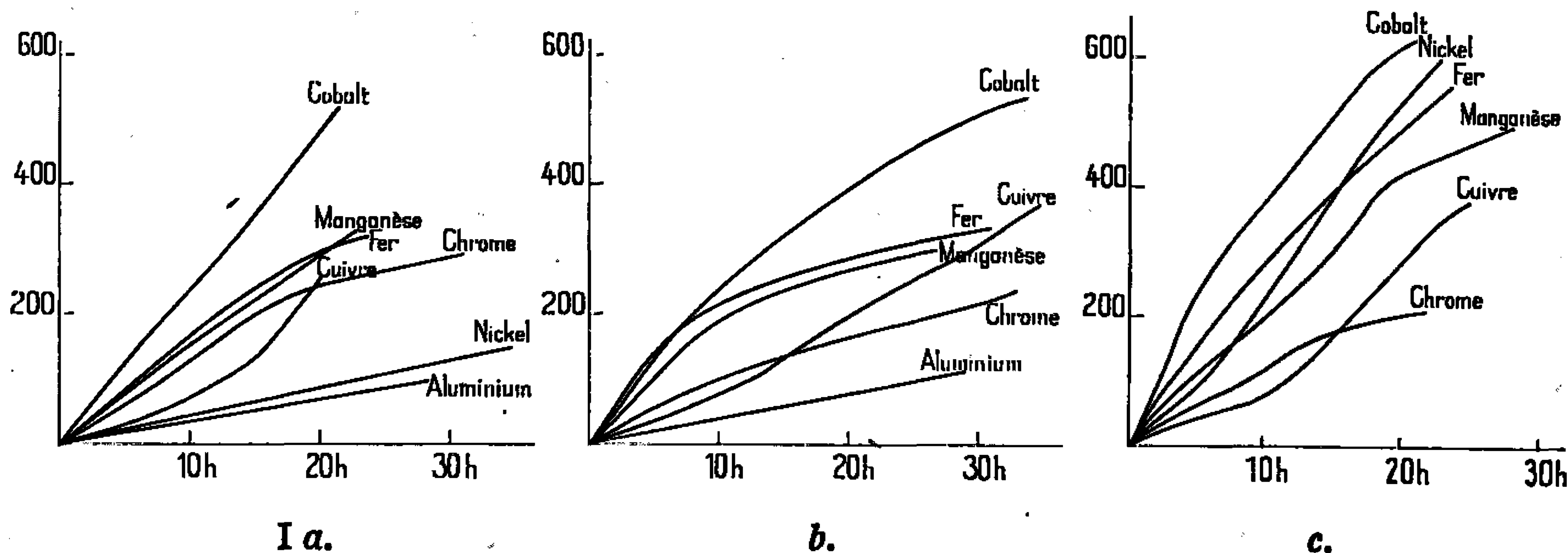
1re *fraction :* $É_2$ 50°; n_D^{25} 1,4678; α-pinène non oxydé.

2e *fraction :* $É_2$ 70°; n_D^{25} 1,4988; aldéhyde.

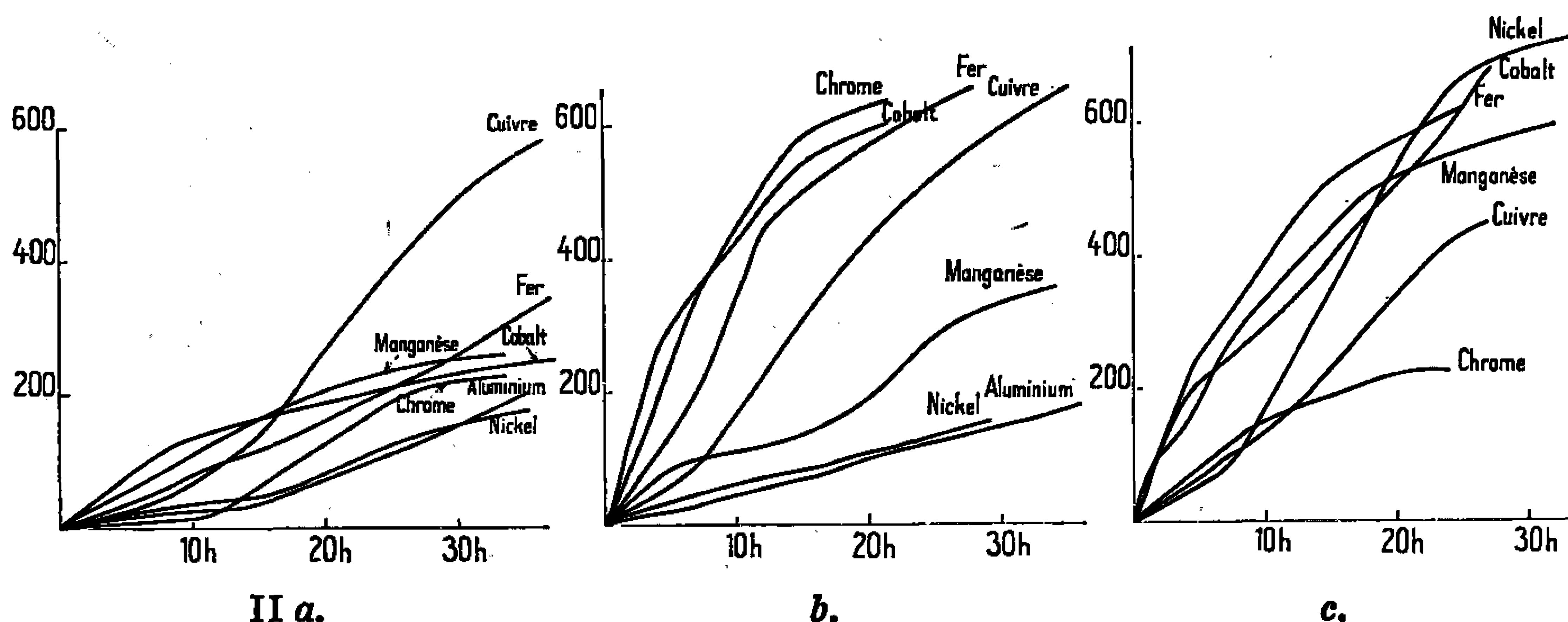
3e *fraction :* $É_2$ 75-80°; n_D^{25} 1,4978; alcool, aldéhyde, prédominance de cétone.

4e *fraction :* $É_2$ 90-95°; n_D^{25} 1,4958; alcool primaire, cétone.

5e *fraction :* Le résidu extrait par CCl_4 ne contient qu'une cétone.



I. — Myrcène : *a.* Acétates; *b.* Acétylacétonates; *c.* Salcomines.



II. — α-pinène : *a.* Acétates; *b.* Acétylacétonates; *c.* Salcomines.

a. Alcool (éther phtalique acide : litt. F 120°; tr. 118°,5); myrténol.

b. Aldéhyde (semicarbazone : litt. F 225°; tr. 224°; oxime : litt. F 70°,9; tr. 70°); myrténal.

c. Cétone (semicarbazone : litt. F 206-207°; tr. 206°; oxime : litt. 163°; tr. 162°); verbénone.

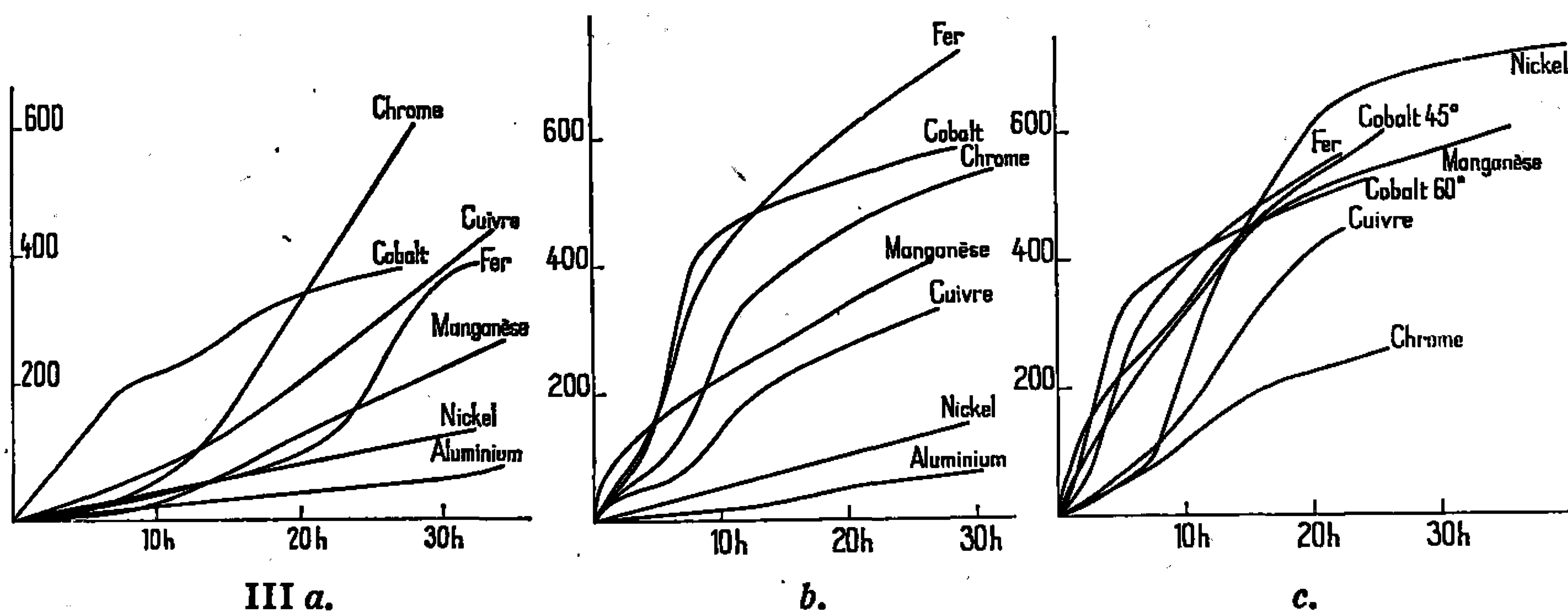
L'oxydation de l'alcool et l'aldéhyde a lieu sur le méthyl exocyclique, ainsi que le montre le spectre infrarouge. Par contre, pour la verbénone, l'oxydation est endocyclique. Nous avons observé la formation de cristaux blancs correspondant au sobrérol (hydrate de pinol); litt. F 146°; tr. 145°,5.

III. β-Pinène : Litt. $É_{760}$ 164°; tr. $É_{0,5}$ 34°; n_D^{20} 1,4790; tr. n_D^{20} 1,4789.

1re *fraction :* $É_1$ 60-65°; n_D^{25} 1,4887; β-pinène et aldéhyde.

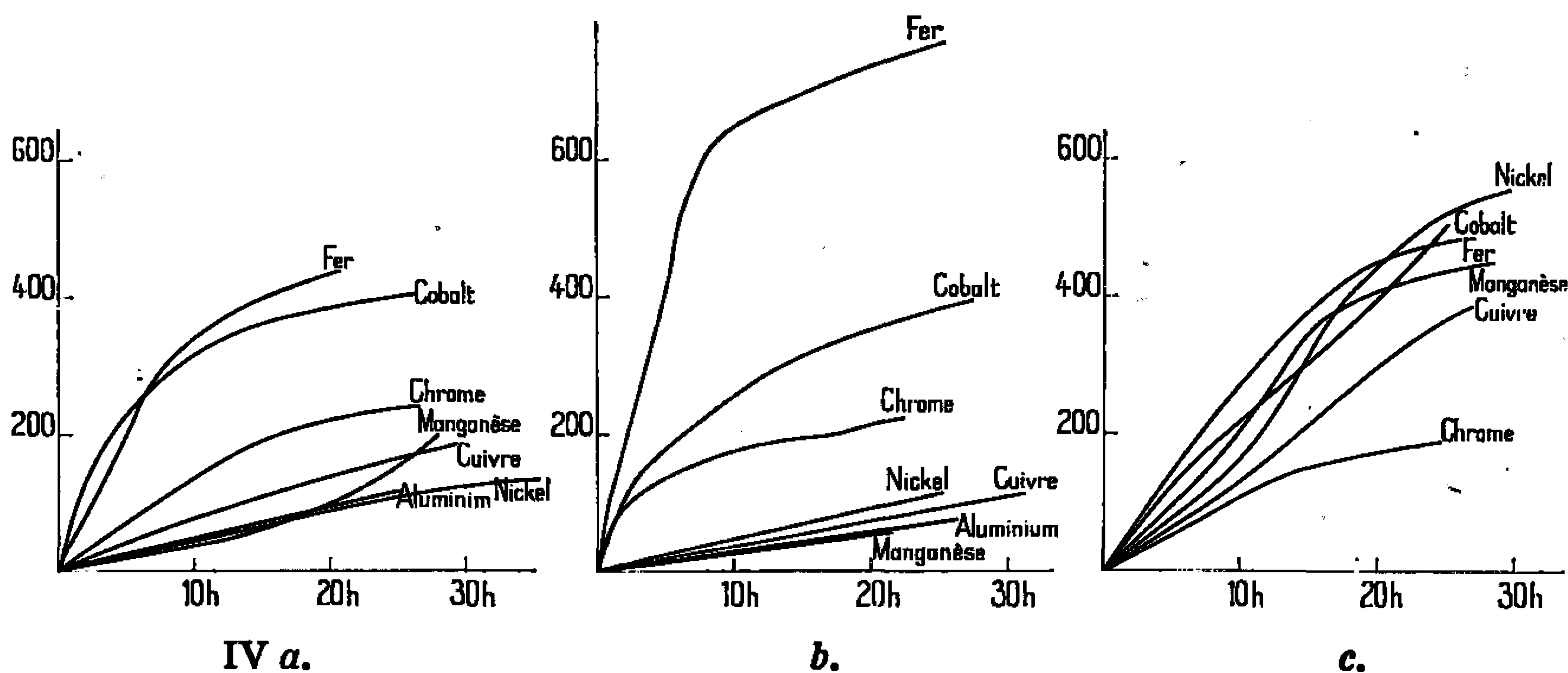
2e *fraction :* $É_1$ 70-75°; n_D^{25} 1,4727; aldéhyde, alcool.

3e *fraction :* $É_1$ 80-85°; n_D^{25} 1,4938; alcool, aldéhyde, prédominance de cétone.



III *a*. *b*. *c*.

III. — β-pinène : *a*. Acétates; *b*. Acétylacétonates; *c*. Salcomines.



IV *a*. *b*. *c*.

IV. — Phellandrène : *a*. Acétates; *b*. Acétylacétonates; *c*. Salcomines.

4e *fraction :* $É_1$ 90-100°; n_D^{25} 1,4998; cétone.

5e *fraction :* $É_1$ 100°; n_D^{25} 1,4998; cétone.

a. Alcool (phényluréthane : litt. F 82-84°; tr. 82°), pinocarvéol; (naphtyluréthane : litt. F 92-93°; tr. 92°), myrténol.

b. Aldéhyde (semicarbazone : litt. F 225°; tr. 225°; oxime : litt. F 70°,5; tr. 70°); myrténal.

c. Cétone (semicarbazone : litt. F 204°; tr. 205°), correspond à la pinocarvone. L'isomérisation partielle du β-pinène en α-pinène expliquerait la formation de myrténol et de myrténal. On n'observe pas la formation de sobrérol.

IV. α - Phellandrène : Litt. $É_4$ 46°; tr. $É_4$ 45°,5; n_D^{20} 1,4724; tr. n_D^{20} 1,4724.

1re *fraction :* $É_2$ 60°; n_D^{23} 1,4773; α-phellandrène non oxydé impur.
2e *fraction :* $É_2$ 75-80°; n_D^{23} 1,4978; alcool primaire, aldéhyde.
3e *fraction :* $É_2$ 90-95°; n_D^{23} 1,4978; alcool, aldéhyde cétone.
4e *fraction :* $É_2$ 100-110°; n_D^{23} 1,4928; cétone.

a. Alcool (3.5-dinitrobenzoate : litt. F 94-95°; tr. 94°; phényluréthane : F litt. 62°,5; tr. 62°); alcool cuminique.

b. Aldéhyde (semicarbazone : litt. F 210°; tr. 210°; après recristallisation dans l'alcool); aldéhyde cuminique.

c. Cétone (semicarbazone : litt. F 185°; tr. 185°; dinitro-2.4 phénylhydrazone : litt. F 132°; tr. 132°); cryptone. On suppose que l'α-phellandrène n'est pas pur et contient du β-phellandrène qui s'oxyde en cryptone.

(*) Séance du 20 février 1967.
(1) M. Garnier et R. Pallaud, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3154.

(*École Nationale Supérieure de Chimie,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de l'oxydation d'un éther phénolique par l'acide perchromique en milieu chlorhydrique.* Note (*) de M. **Mohamed Chehata**, Mme **Germaine Thuillier** et M. **Paul Rumpf**, présentée par M. Georges Champetier.

L'oxydation du diméthoxy-1.4 benzène par l'acide perchromique en milieu chlorhydrique est accompagnée par une réaction de chloration. Les produits obtenus diffèrent selon que la réaction est conduite en milieu homogène ou hétérogène. Leur structure a été déterminée.

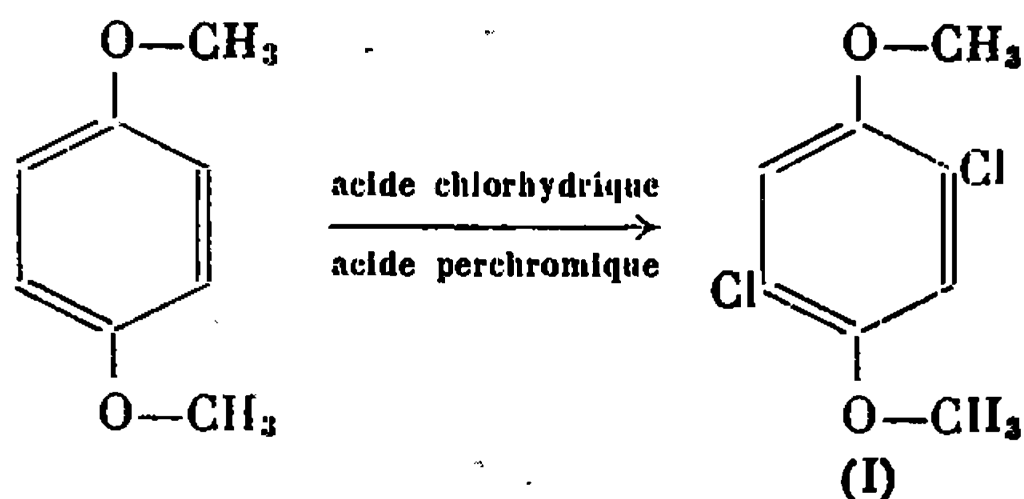
On appelle acide perchromique le composé qui se forme lorsqu'on ajoute de l'eau oxygénée à une solution aqueuse d'anhydride chromique en présence d'un excès d'acide. Une coloration bleue intense se développe, mais elle est fugace, car l'acide perchromique se décompose rapidement en milieu aqueux, en libérant de l'oxygène.

A notre connaissance, ses propriétés oxydantes particulièrement énergiques n'avaient pas été appliquées à l'oxydation de corps organiques. Nous avons étudié l'action de ce réactif, en milieu chlorhydrique, sur un éther phénolique : le diméthoxy-1.4 benzène. Deux variantes ont été apportées au mode opératoire utilisé :

1° la solution a été rendue homogène par addition d'acétone;

2° la réaction a eu lieu en milieu hétérogène.

1. Action de l'acide perchromique sur le diméthoxy-1.4 benzène en milieu chlorhydrique homogène. — Un dixième de mole de diméthoxy-1.4 benzène, en solution dans un mélange de 75 % d'acétone et 25 % d'eau (en volumes), est traité lentement, à une température inférieure à 20°, par 0,1 mole d'anhydride chromique dans une solution 10 N d'acide chlorhydrique (en excès) et par 0,2 mole d'eau oxygénée à 110 vol. Après 3 h d'agitation, on isole par extraction chloroformique un composé fondant à 129° [composé (I)] qu'on a identifié au dichloro-2.5 diméthoxy-1.4 benzène [1]. L'éther phénolique chloré a été obtenu avec un rendement de 54 %.



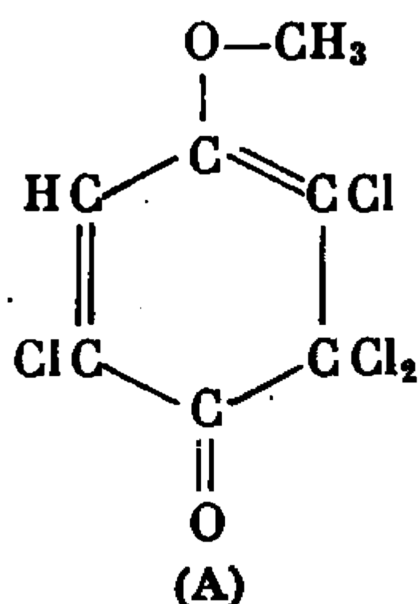
L'action oxydante de l'acide perchromique a porté sur l'acide chlorhydrique (avec formation de chlore) et sur le solvant (formation de peroxytriacétone, composé explosif à ne pas isoler) et non sur l'éther phénolique, ce dernier n'ayant subi qu'une chloration. Cette chloration a

été réalisée, néanmoins, à basse température, alors qu'une élévation de la température à 100-110° semble être nécessaire pour la chloration des diéthers de l'hydroquinone par le chlore avec des rendements analogues.

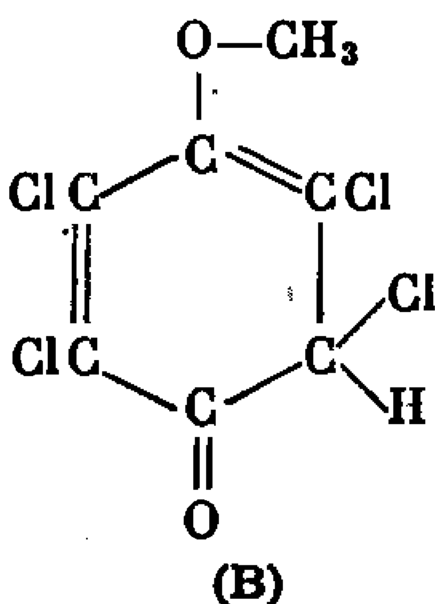
2. ACTION DE L'ACIDE PERCHROMIQUE SUR LE DIMÉTHOXY-1.4 BENZÈNE EN MILIEU HÉTÉROGÈNE. — Lorsque la réaction précédente est conduite en milieu hétérogène, sans acétone, on isole par filtration, avec un rendement de 44 %, un composé jaune qui, après purification par recristallisations répétées dans l'éthanol et sublimations, présente un point de sublimation à 170° [composé (II)].

L'analyse élémentaire et la mesure de la masse molaire par cryoscopie dans le benzène permettaient d'attribuer à ce corps la formule brute : $C_7H_4O_2Cl_4$. La présence du groupement méthoxyle a été mise en évidence et il a été dosé. L'étude spectrophotométrique dans l'infrarouge montre l'existence d'une bande de vibration de valence $\nu(C=O)$ vers 1690 cm^{-1} et le spectre ultraviolet dans l'alcool méthylique présente une forte bande de conjugaison dont le maximum est situé à 295 mμ ($\varepsilon = 12\,000$).

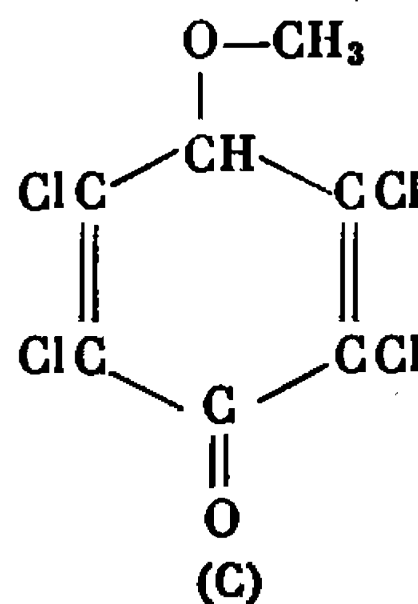
L'ensemble de ces résultats nous avait incités à attribuer au composé (II) la structure d'une diénone, par analogie avec les cyclohexadiénones chlorées obtenues par Pham Van Hai [2] au cours de la chloration de divers éthers phénoliques dans des conditions oxydantes.



(A)



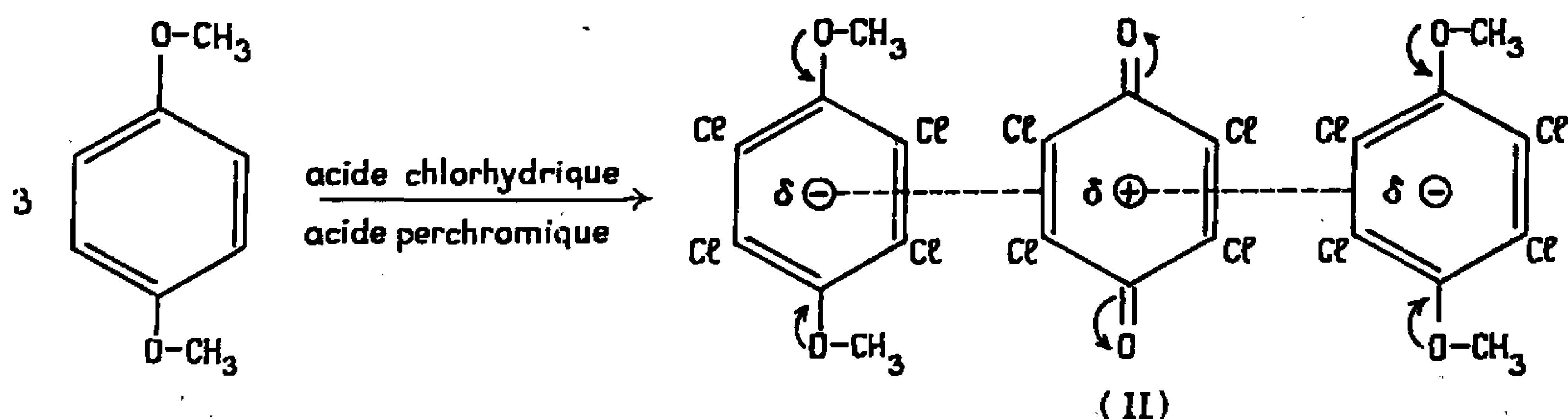
(B)



(C)

Néanmoins, la concordance entre les valeurs calculées et expérimentales obtenues lors du dosage du méthoxyle étant mauvaise et la présence d'un hydrogène non substitué par le chlore sur le cycle semblant difficilement explicable, nous avons voulu vérifier la présence de ce proton vinylique ou allylique isolé, par l'étude du spectre de résonance magnétique nucléaire. Le spectre obtenu a montré la présence exclusive des trois protons équivalents du méthoxyle ($3{,}87.10^{-6}$). Par conséquent, les formules A, B et C ont dû être rejetées. Dans le spectre infrarouge du composé (II), un déplacement de la vibration de valence $\nu(C=O)$ par rapport à celle du chloranile rendait probable une structure du type de celle des complexes par transfert de charges, que donne le chloranile avec des phénols, des benzènes substitués ou des éthers phénoliques [3]. L'étude spectrophotométrique de ces complexes dans l'infrarouge a montré effectivement que l'abaissement de la fréquence des vibrations de valence $\nu(C=O)$ était une conséquence de leur formation [4].

La concordance avec les valeurs fournies expérimentalement par l'analyse élémentaire et par le dosage du méthoxyle nous a permis de formuler comme suit la réaction étudiée, une molécule de quinone s'insérant entre deux molécules d'éther phénolique (*voir* formule) :



En effet, on a les résultats analytiques suivants : calculé %, C 33,08; H 1,51; O 11,90; Cl 53,38; OCH_3 15,52; trouvé %, C 33,29; H 1,51; O 12; Cl 53,39; OCH_3 15,66.

Cette composition a pu être vérifiée par une préparation différente : on dissout, dans l'éthanol porté à l'ébullition, 1 mole de chloranile et 2 moles de diméthoxy-1.4 tétrachloro-2.3.5.6 benzène. Par refroidissement, le complexe formé précipite sous forme de cristaux jaunes qu'on purifie par sublimation à 170°.

Les spectres ultraviolet, infrarouge et R. M. N. de ce complexe se superposent aux spectres obtenus avec le composé (II).

Seule, la masse molaire mesurée par cryoscopie dans le benzène (266) ne correspond pas à la masse du complexe (798), mais on a signalé que d'autres complexes par transfert de charges, d'une grande stabilité thermique, sont dissociés par des solvants : la masse molaire mesurée correspond en fait à une masse moyenne (798/3 = 266), quel que soit le mode de préparation utilisé.

(*) Séance du 27 février 1967.

(1) A. Eckert et R. Endler, *J. prakt. Chem.*, 104, 1922, p. 81.
(2) Pham Van Hai, *Thèse*, Paris, 1959.
(3) H. Tsubamura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 26, 1953, p. 304.
(4) H. Krammer et W. Otting, *Chem. Ber.*, 88, 1954, p. 1921.

(*Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, C. N. R. S., 2 à 8, rue Henry-Dunant, Thiais, Val-de-Marne.*)

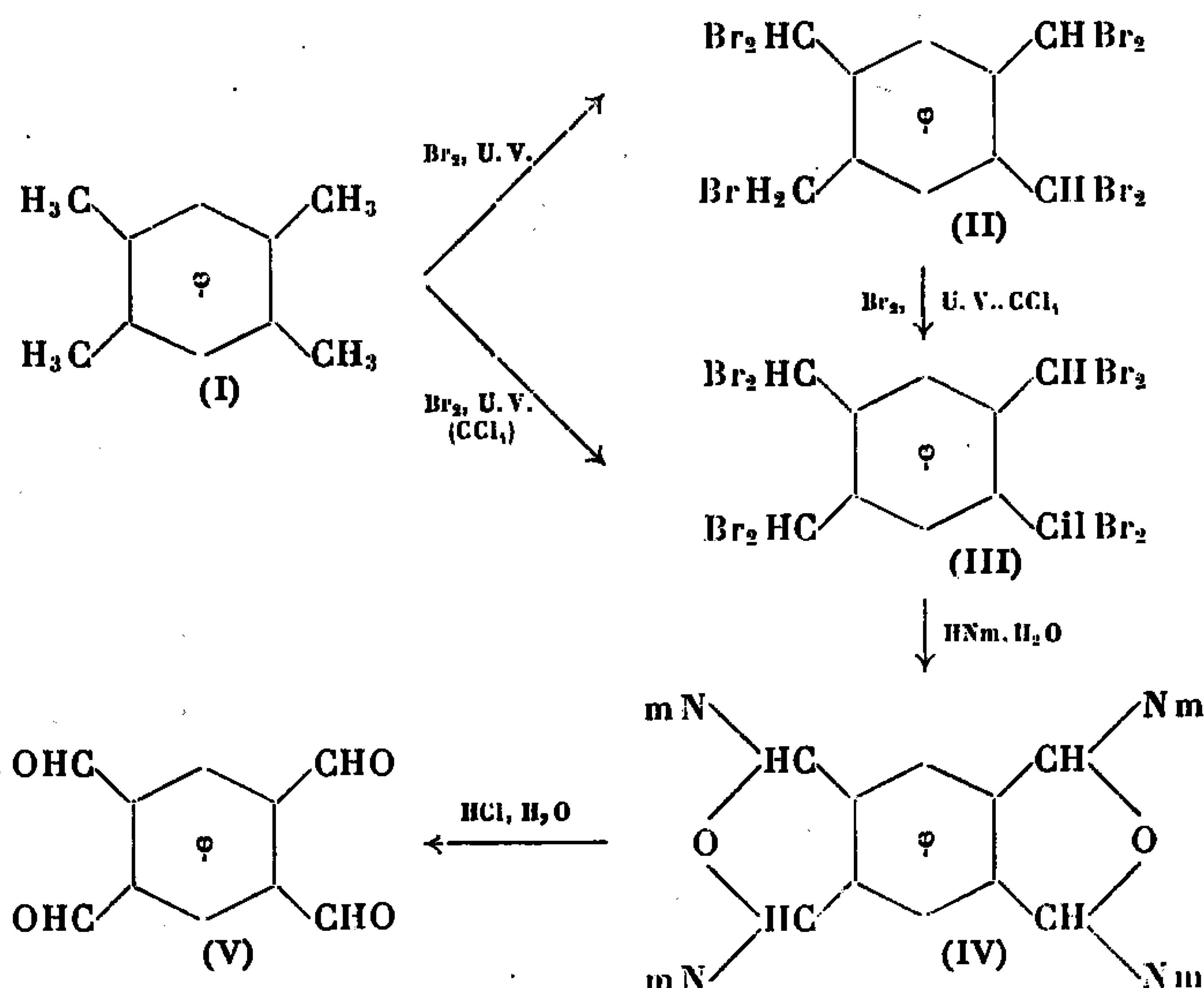
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse du tétraformyl-1.2.4.5 benzène.*
Note (*) de MM. **Michel Kerfanto** et **Noël Soyer**, présentée par M. Henri Normant.

Le durène est transformé en α, α, α′, α′, α″, α″, α‴, α‴-octabromo durène par action du brome. Par action successive de morpholine et d'acide chlorhydrique, on parvient au tétraformyl-1.2.4.5 benzène, facilement hydrolysable en tétrahydroxy-1.3.4.6 pyromellitane ([1]).

La préparation du tétraformyl-1.2.4.5 benzène a déjà été entreprise par W. Ried et H. Bodem ([2]) : ils oxydent le tétrahydroxyméthyl-1.2.4.5 benzène à l'aide de l'anhydride sélénieux et obtiennent le tétraaldéhyde avec des rendements faibles et analytiquement impur (F 167-175°C); ils le caractérisent sous forme d'octoacétate.

Nous avons cherché à préparer le tétraformyl-1.2.4.5 benzène par une méthode identique à celle déjà utilisée pour l'obtention des triformyl-1.2.4 et 1.3.5 benzènes ([3]).

Le schéma suivant représente les différentes phases de la préparation :



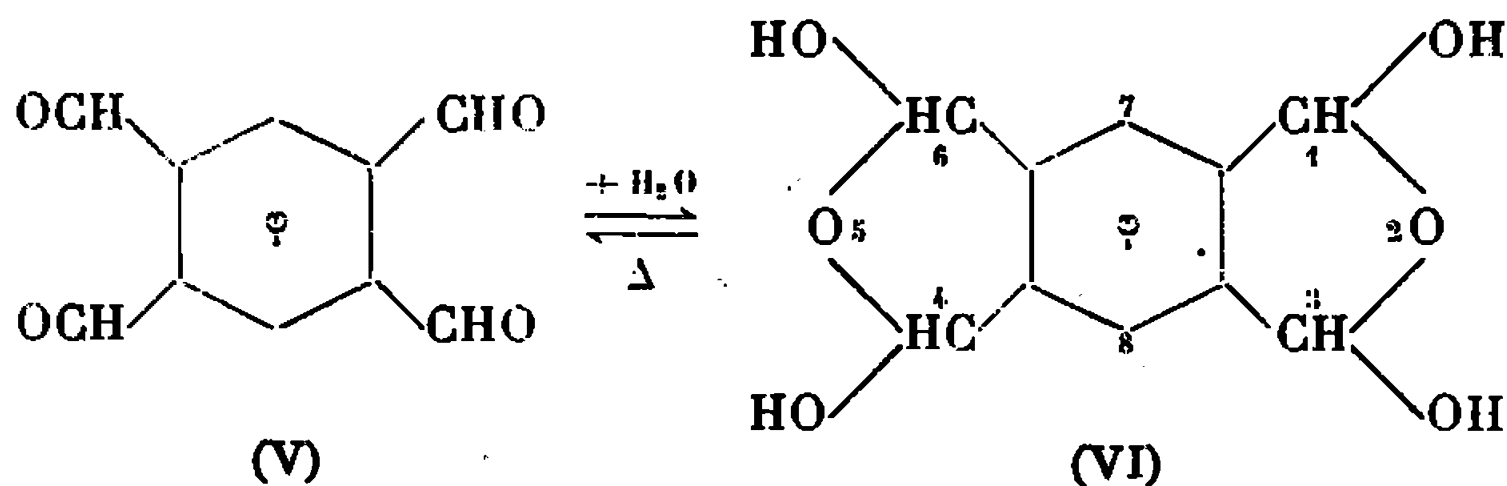
L'α, α, α′, α′, α″, α″, α‴, α‴-octabromo durène (III) est obtenu par bromation photochimique du durène dans le tétrachlorure de carbone bouillant. Partant de 10 g de durène, après 10 h de chauffage à reflux, on récolte un octabromo durène pratiquement pur avec un rendement de l'ordre de 75 %. La recristallisation est possible dans le dioxanne. Le spectre R. M. N., à 100 MHz, dans le DMSO deutérié, fait apparaître deux signaux : un d'intensité 1 à $8{,}31.10^{-6}$ et un d'intensité 2 à $7{,}72.10^{-6}$.

L'action directe du brome sur le durène, à une température de 190-200°C, à la lumière ultraviolette, ne fournit qu'un très faible pourcentage d'octabromo durène. On isole surtout un heptabromo durène (II) blanc ([3]), fondant à 198°C après plusieurs recristallisations dans le chloroforme. Par bromation photochimique dans le tétrachlorure de carbone, (II) conduit à (III) après 7 h de chauffage à reflux. L'octabromo durène est ensuite dissous dans un excès de morpholine anhydre. Après 5 h de chauffage à 55°C, on filtre le précipité formé ; ce dernier contient le bromure de morpholinium et presque tout le composé de substitution aminée formé. Le lavage du précipité par l'acétate d'éthyle laisse une masse de bromure de morpholinium correspondant à la minéralisation des huit atomes de brome ([4]). L'élimination de l'acétate d'éthyle du filtrat ne conduit pas à l'α, α, α', α', α'', α'', α''', α'''-octa (N-morpholino) durène attendu ; on obtient un mélange duquel on extrait un produit fondant à 320°C en se décomposant : l'analyse élémentaire, le dosage acidimétrique et le spectre infrarouge fournissent des résultats qui conduisent à attribuer à ce produit la structure du tétra (N-morpholino)-1.3.4.6 pyromellitane (IV). Ce produit peut également être obtenu en traitant par l'eau le mélange hétérogène résultant de l'action de la morpholine sur l'octabromo durène. Un tel phénomène a déjà été observé dans le cas de l'α, α, α', α'-tétra (N-morpholino) *o*-xylène qui, en présence de traces d'eaux, conduit au di (N-morpholino)-1.3 phtalane ([5]).

Le composé tétramorpholiné (IV), traité par l'acide chlorhydrique au demi porté à l'ébullition, fournit le tétraformyl-1.2.4.5 benzène (V) avec un rendement de 60 %. Pour cela, on extrait par l'acétate d'éthyle dans un extracteur continu; on concentre la solution, on la traite au norite, et le tétraaldéhyde est obtenu par refroidissement ; recristallisé dans l'acétate d'éthyle, il fond à 178°C; sa purification par sublimation n'améliore pas le point de fusion.

Le tétraformyl-1.2.4.5 benzène se révèle instable à l'air ambiant : il s'hydrolyse rapidement pour donner le tétrahydroxy-1.3.4.6 pyromellitane (VI), qui lui, est stable à l'air.

Ce dernier composé régénère facilement le tétraaldéhyde par chauffage : on a pu étudier quantitativement cette transformation par thermogravimétrie.



L'oxydation du tétraaldéhyde par l'acide nitrique au demi conduit à l'acide pyromellitique attendu.

L'action d'une solution phosphorique de dinitro-2.4 phénylhydrazine conduit à la condensation de quatre molécules d'hydrazine; on obtient un composé (VII) fondant à 360°C avec décomposition.

Les données numériques relatives à nos expériences sont résumées dans le tableau ci-dessous :

	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Composés :	$C_{10}H_7Br_7$.	$C_{10}H_6Br_8$.	$C_{26}H_{38}O_6N_4$.	$C_{10}H_6O_4$.	$C_{10}H_{10}O_6$.	$C_{34}H_{22}N_{16}O_{16}$.
Analyses (Calc. %, Tr. %) :						
C :	17,49 17,86	15,69 15,98	62,13 62,55	63,16 62,96	53,10 52,77	44,83 45,05
H :	1,03 1,10	0,79 1,10	7,62 7,62	3,18 3,22	4,45 4,53	2,42 2,67
O :	– –	– –	19,10 19,32	33,65 33,44	– –	– –
N :	– –	– –	11,15 10,87	– –	– –	24,61 24,72
Br :	81,47 81,58	83,51 83,51	– –	– –	– –	– –
F°C (solvant de cristallisation) :	198 ($CHCl_3$)	305*d* (dioxane)	320*d* (dioxane)	178 (sublimé)	250 (H_2O)	360*d* lavé par C_2H_5OH)
Rt (%) :	60	75	65	60	Quantitatif	75

Note. — Les points de fusion indiqués sont des points de fusion instantanés obtenus par projection sur banc Köfler ou bloc Maquenne.

(*) Séance du 27 février 1967.

(1) Nous proposons ce nom pour désigner le composé (VI), en nous référant aux noms vulgaires suivants : phtalide et phtalane d'une part, pyromellitide d'autre part (6).

(2) W. Ried et H. Bodem, *Chem. Ber.*, 89, n° 3, 1956, p. 2328-2331.

(3) M. Kerfanto et N. Soyer, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 213.

(4) M. Kerfanto, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3540.

(5) M. Kerfanto et N. Soyer, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2966.

(6) H. de Diesbach et G. Zurbriggen, *Helv. Chim. Acta*, 8, 1925, p. 546-556.

(*Service des Recherches de l'École Nationale Supérieure de Chimie, 1, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouveaux dérivés de l'oxindole : les esters oxo-2 indoline carboxyliques-3 et hydroxy-1 oxo-2 indoline carboxyliques-3.* Note (*) de MM. **Jacques Bourdais** et **Claude Mahieu**, présentée par M. Henri Normant.

Les esters carboxyliques-3 de l'oxindole et de l'hydroxy-1 oxindole sont obtenus, avec de bons rendements et selon les conditions opératoires, par réduction des esters (nitro-2 aryl) maloniques. Contrairement à l'oxindole et à l'hydroxy-1 oxindole, ces esters peuvent être alcoylés ou aralcoylés sélectivement en position-3. On étudie, en particulier, leur ionisation (pK'_a).

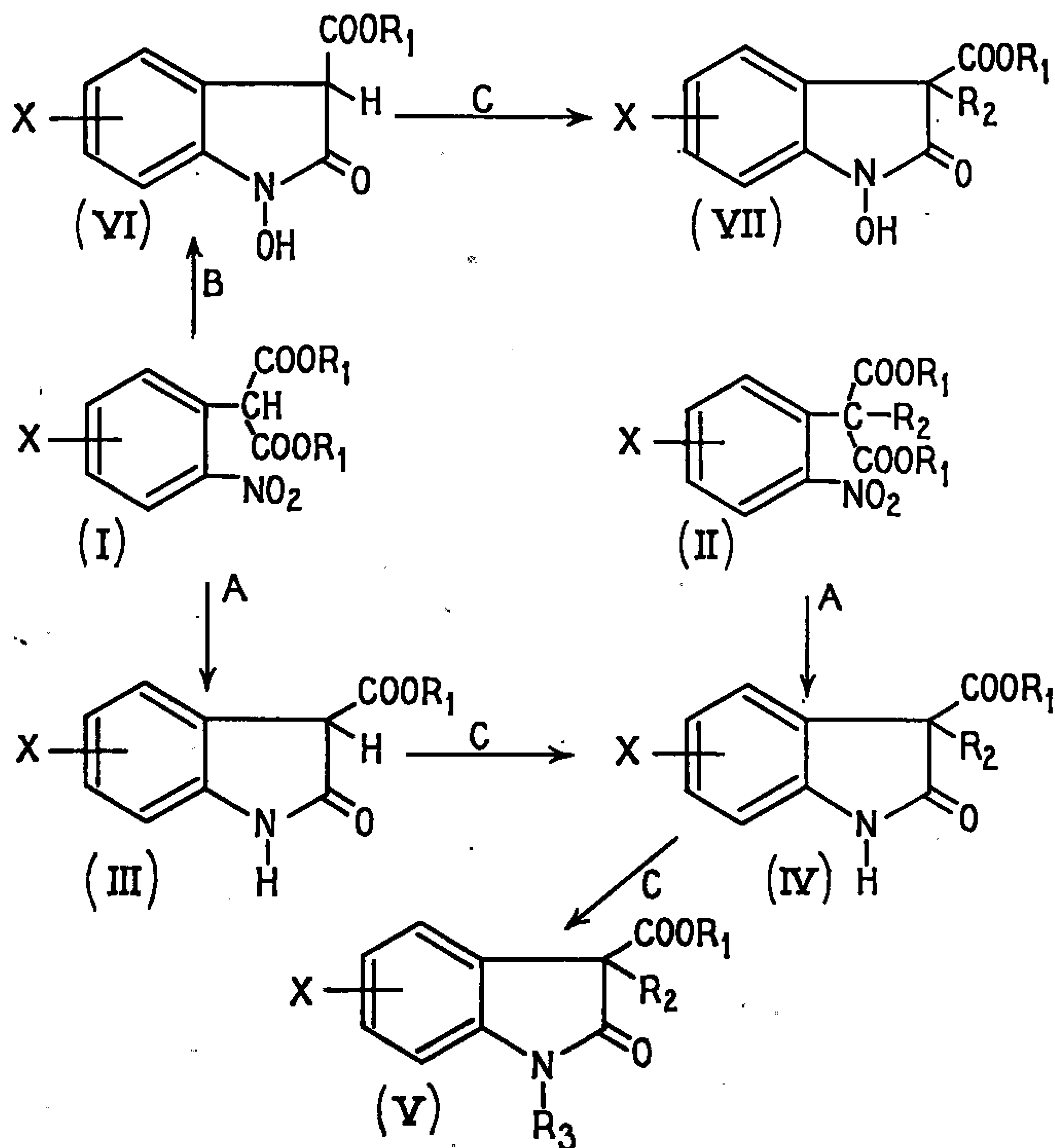
La réduction en dérivés de l'indole des acides et esters (nitro-2 aryl) acétiques est bien connue. Suivant l'agent réducteur, elle permet d'obtenir aisément soit des oxindoles, soit des hydroxy-1 oxindoles. Ainsi, l'hydrogénation catalytique conduit aux oxindoles [(1), (2)], tandis que la réduction ménagée, par le zinc et un acide dilué (3), ou par BH_4Na en présence de palladium (4), donne presque exclusivement les hydroxy-1 oxindoles. L'alcoylation ou l'aralcoylation des oxindoles, qui présente un grand intérêt en synthèse, est par ailleurs complexe. Elle conduit généralement à des mélanges de dérivés mono- ou polysubstitués en -1.3 [(5), (6), (7)]. La méthylation de l'hydroxy-1 oxindole a donné, par contre, le méthoxy-1 oxindole (3).

Nous décrivons, à présent, la réduction des esters (nitro-2 aryl) maloniques (I), dont nous avons récemment donné la synthèse (8), et celle de leurs homologues alcoylés (II), en dérivés 3-alcoxycarbonylés de l'oxindole, (III), (IV), et de l'hydroxy-1 oxindole (VI). Nous étudions, d'autre part, l'alcoylation et l'aralcoylation de ces nouveaux dérivés. Ces réactions, ainsi que les composés obtenus, sont portés sur les tableaux (I) et (II). Les esters (nitro-2 aryl) maloniques (I) ont été préparés par réaction d'un nitro-2 chlorobenzène avec un ester malonique sodé, dans le diméthylformamide (8). Nous avons préparé de même le (nitro-2 trifluorométhyl-4 phényl) méthyl-malonate d'éthyle : (II) ($X = 4\text{-}CF_3$, $R_1 = C_2H_5$, $R_2 = CH_3$) : F 44°C; Rdt 64 %.

L'hydrogénation de ces dérivés nitrés (réaction A) a lieu rapidement, dans l'acide acétique, en présence de palladium sur charbon, à température et pression ordinaires, sauf dans le cas des composés trifluorométhylés, qu'on hydrogène sous pression. On obtient ainsi les esters oxo-2 indoline carboxyliques-3, (III *a-f*) et (IV *g*), avec des rendements de 80 à 90 %.

Au contraire, la réduction des dérivés nitrés (I) par BH_4K, en présence de palladium sur charbon, dans l'éthanol aqueux, à 20°C (réaction B), donne uniquement les esters hydroxy-1 oxo-2 indoline carboxyliques-3, (VI *a-b*), ainsi que le laissait prévoir la réduction, dans ces conditions,

TABLEAU I.



du (nitro-2 phényl) acétate d'éthyle en hydroxy-1 oxindole, décrite par Coutts ([4]).

Les dérivés monosodés de (III), formés en présence d'éthylate, sont alcoylés et aralcoylés aisément (réaction C), souvent dès la température ambiante, dans l'éthanol ou le dioxanne anhydres, pour ne donner qu'un seul composé (chromatographie sur plaque de gel de silice). On obtient, de cette manière, les esters oxo-2 indoline carboxyliques-3 substitués sur la carbone-3, (IV *a-i*), dont la structure est prouvée par l'étude des spectres infrarouge et de R. M. N. et des pK_a reportée plus loin, et par la synthèse de l'un de ceux-ci, (IV*g*), par réduction d'un ester alcoyl malonique (II). Les dérivés sodés des oxindoles 3-alcoxycarbonylés (III) réagissent donc en tant que carbanions de composés β-dicarbonylés, plutôt que d'amidures. Un résultat semblable avait été observé lors de l'alcoylation d'esters oxo-2 pyrrolidine carboxyliques-3 ([9]) et de benzoylacétanilides ([10]). La N-alcoylation des composés (IV) est réalisée normalement, par contre, à partir de leurs dérivés sodés, pour donner les esters oxo-2 indoline carboxyliques-3 1,3-disubstitués (V *a* — *b*).

Afin de savoir si l'alcoylation des esters hydroxy-1 oxo-2 indoline carboxyliques-3 (VI) avait lieu également sur le carbone-3, plutôt que sur

TABLEAU II.

		X.	R_1.	R_2.	F (°C).	Réaction.	Rdt (%).
(III) :							
a......	$C_{10}H_9NO_3$	H	CH_3	–	131 (a)	A	84
b......	$C_{11}H_{11}NO_3$	H	C_2H_5	–	89 (e)	A	89
c......	$C_{12}H_{13}NO_4$	6-OCH_3	–	–	110 (a)	A	86
d......	$C_{11}H_{10}ClNO_3$	6-Cl	–	–	112 (e)	A	82
e......	$C_{11}H_{10}ClNO_3$	4-Cl	–	–	106 (e)	A	57
f......	$C_{12}H_{10}F_3NO_3$	6-CF_3	–	–	139 (f)	A	85
(IV) :							
a......	$C_{12}H_{13}NO_3$	H	–	CH_3	85 (e)	C	64
b......	$C_{18}H_{17}NO_3$	H	–	CH_2—C_6H_5	149 (e)	C	77
c......	$C_{18}H_{15}Cl_2NO_3$	H	–	CH_2—$C_6H_3Cl_2$ (2,4)	155 (a)	C	90
d......	$C_{18}H_{15}Cl_2NO_3$	H	–	CH_2—$C_6H_3Cl_2$ (3,4)	157 (a)	C	89
e......	$C_{23}H_{27}N_5O_{10}$	H	–	$(CH_2)_2N(C_2H_5)_2$ picrate	145–150 (déc.) (e)	C	53
f......	$C_{13}H_{15}NO_4$	6-OCH_3	–	CH_3	124 (e)	C	52
g......	$C_{13}H_{12}F_3NO_3$	6-CF_3	–	CH_3	131 (a)	A C	85 66
h......	$C_{14}H_{14}F_3NO_3$	6-CF_3	–	C_2H_5	116 (a)	C	66
i......	$C_{19}H_{16}F_3NO_3$	6-CF_3	–	CH_2—C_6H_5	159 (a)	C	77
(V) :							
a (*)...	$C_{19}H_{19}NO_3$	H	–	CH_2—C_6H_5	132 (a)	C	55
b (**)...	$C_{24}H_{31}ClN_2O_3$	H	–	CH_2—C_6H_5	82 (d)	C	65
(VI) :							
a......	$C_{11}H_{11}NO_4$	H	–	H	130 (a)	B	68
b......	$C_{11}H_{10}ClNO_4$	4-Cl	–	H	107 (e)	B	66
(VII)....	$C_{12}H_{13}NO_4$	H	–	CH_3	107 (f)	C	36

Produits recristallisés dans : *a*, méthanol; *b*, méthanol-eau; *c*, éthanol; *d*, acétone; *e*, CCl_4; *f*, benzène.

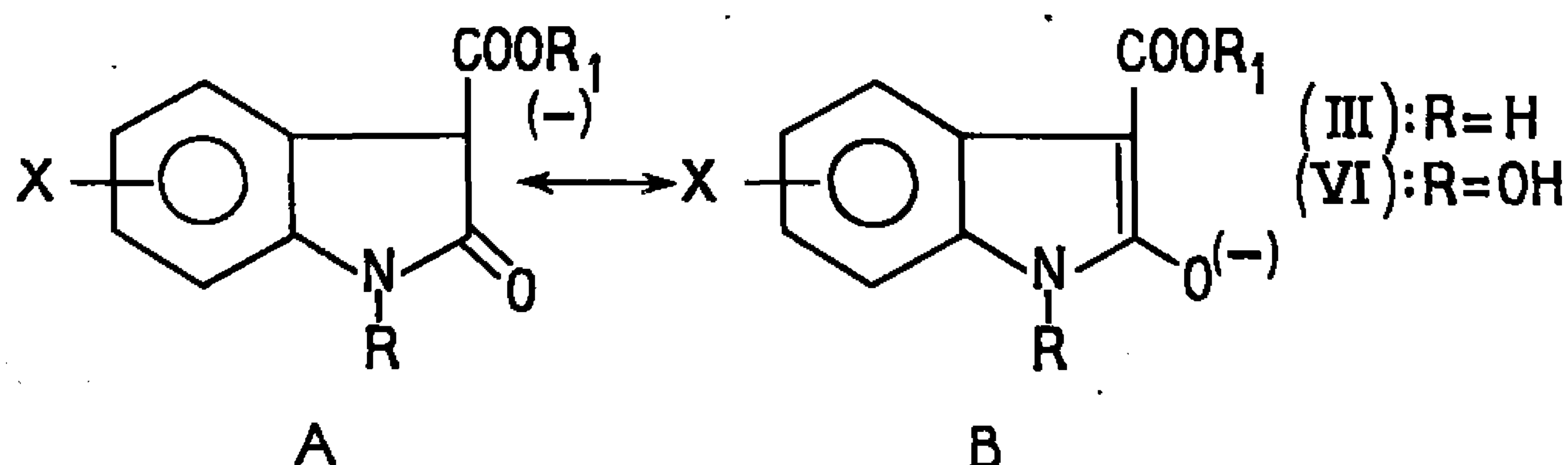
(*) $R_3 = CH_3$; (**) $R_3 = (CH_2)_2N(C_2H_5)_2$, HCl.

l'oxygène du groupe hydroxamique, on a traité le dérivé monosodé de (VI*a*) par l'iodure de méthyle, et obtenu le composé (VII) méthylé en -3 (structure établie par les spectres infrarouges et de R. M. N.).

Les spectres infrarouges, déterminés pour les composés solides dans KBr, présentent les bandes d'absorption caractéristiques suivantes. Pour les composés (III) à (VII), à l'exception de (III *f*), deux bandes de carbonyles : $\nu(C=O)$ ester $= 1740\text{-}1760\ cm^{-1}$; $\nu(C=O)$ lactame $= 1690\text{-}1720\ cm^{-1}$ (oxindole : $1707\ cm^{-1}$). Pour les composés (III) et (IV), une bande large du N—H lactame associé par liaison hydrogène à 3150-3 220 cm^{-1} (oxindole : 3 220 cm^{-1}), qui est absente pour les composés (V). Pour les composés (VI) et (VII), une bande du O—H d'acide hydroxamique, également associé, à 3100-3150 cm^{-1} [acides N-phényl hydroxamiques : 3125 cm^{-1} ([11])].

Les spectres de R. M. N., à 60 Me, de ces composés dans $CDCl_3$ (référence interne : TMS) présentent des singulets, à $9,5.10^{-6}$ pour le proton en -1 des composés (III) et (IV), et à $4,45.10^{-6}$ pour le proton en -3 des composés (III) et (VI). Le proton du groupe hydroxamique de (VI) et (VII) n'a pu être caractérisé sur ces spectres.

Les composés (III), (VI) et (VII) possèdent une acidité comparable à celle des acides carboxyliques, qui permet leur titrage potentiométrique par NaOH. Les valeurs suivantes de pK'_a ont été mesurées, à 25°C, pour des solutions 0,01 M : *a*. dans l'eau (90 %) + éthanol (10 %) : (III *b*), 5,94; (VI *a*) 5,74; (VII), 6,7; *b*. dans l'eau (50 %) + éthanol (50 %) : (III *b*), 6,70; (III *c*), 7,27; (III *d*), 5,80; (III *e*), 9,33; (III *f*), 5,00.



Le fait que les dérivés 3-substitués (IV), au contraire, ne puissent pas être titrés en tant qu'acides prouve que l'acidité de (III) est due à la mobilité de l'hydrogène en -3. Ceci semble toutefois moins évident pour (VI *a*), du fait de l'acidité propre au groupe hydroxamique qui demeure pour (VII). Ces résultats, ainsi que les spectres ultraviolets, qui seront reportés et discutés ultérieurement, nous autorisent à admettre la formation, à partir de (III) et (VI), d'un anion stabilisé par résonance du carbanion (A) et de l'énolate (B) conjugués au phényle. Tant en cela que par leur substitution aisée sur le méthylène malonique, les dérivés 3-alcoxycarbonylés de l'oxindole et de l'hydroxy-1 oxindole offrent une analogie avec les acides barbituriques.

(*) Séance du 27 février 1967.

(1) F. J. DI CARLO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 1420.
(2) G. N. WALKER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 3844.
(3) W. B. WRIGHT et K. H. COLLINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 221.
(4) R. T. COUTTS et D. G. WIBBERLEY, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 4610.
(5) E. WENKERT, N. K. BHATTACHARYVA, T. L. REID et T. E. STEVENS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 797.
(6) E. WENKERT et E. C. BLOSSEY, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 4656.
(7) I. GRUDA, *Roczniki Chemii*, 40, 1966, p. 1323.
(8) J. BOURDAIS et C. MAHIEU, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 84.
(9) C. F. KOELSCH et C. H. STRATTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 1883.
(10) A. L. SEARLES et D. RESSLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 3656.
(11) D. HADŽI et D. PREVORŠEK, *Spectrochimica Acta*, 10, 1957, p. 38.

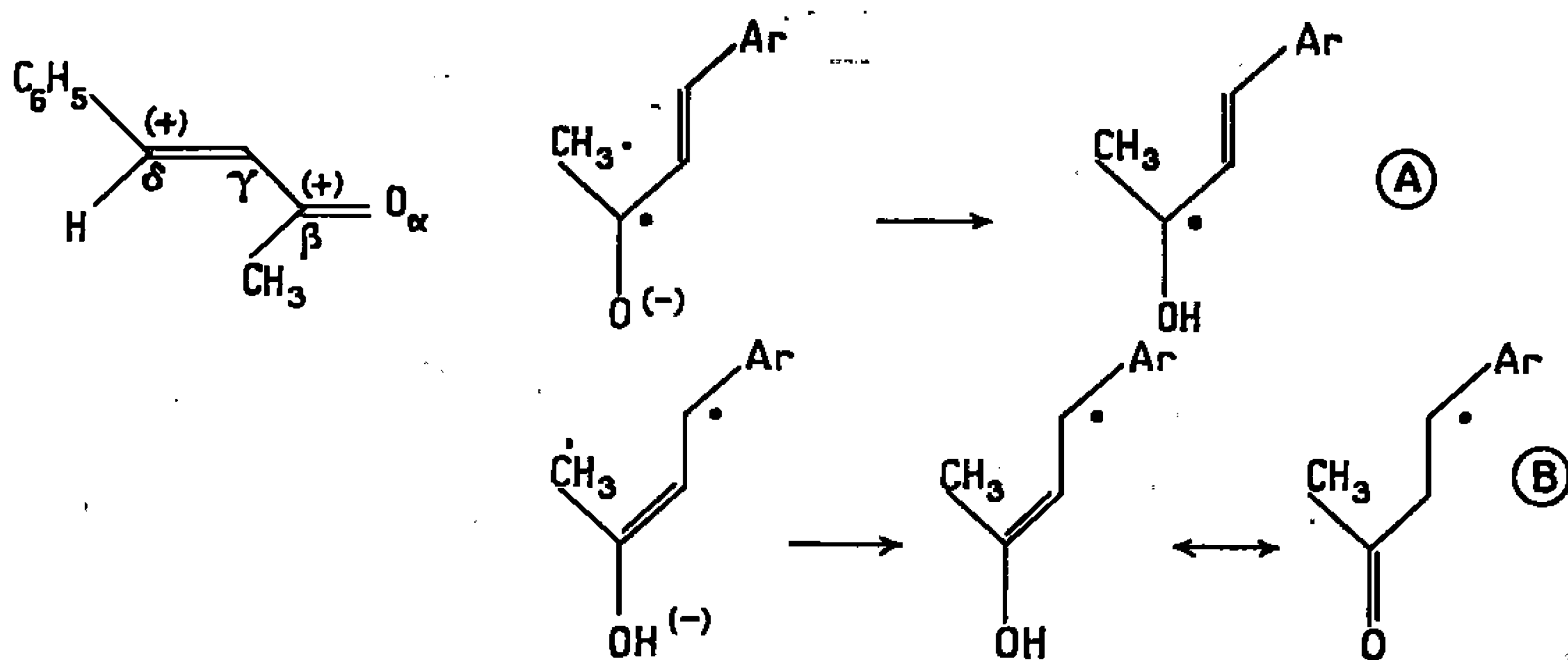
(*Laboratoire de Synthèse organique*,
Bâtiment 411, *Faculté des Sciences d'Orsay, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la stéréospécificité dans la réduction de la benzylidène-acétone.* Note (*) de MM. **Ibrahima K. Traore** ([1]), **Bernard Furth** et **Joseph Wiemann**, présentée par M. Henri Normant.

La réduction duplicative de la benzylidène-acétone par le zinc et l'acide acétique donne de façon stéréospécifique l'isomère méso de la diphényl-4.5 octadione-2.7, et un mélange de deux β-cétols isomères en $C_{20}H_{22}O_2$ dont la structure et la stéréochimie sont résolues par spectrographie infrarouge, ultraviolette et de R. M. N.

La réduction de la benzylidène-acétone a déjà fait l'objet de plusieurs travaux, mais nous n'avons pas trouvé d'étude complète des composés formés ni de précision quant à leur stéréochimie [(2), (3), (4)].

Dans cette réduction, nous admettons le mécanisme radicalaire développé par J. Wiemann [(5), (6), (7)], qui met en jeu la fixation d'un électron sur l'un ou l'autre des centres positifs en β ou δ du système conjugué de la cétone de départ, conduisant à la formation d'anions radicaux qui fixent à leur tour un proton pour donner les radicaux A et B qu'on suppose adsorbés à la surface du métal.

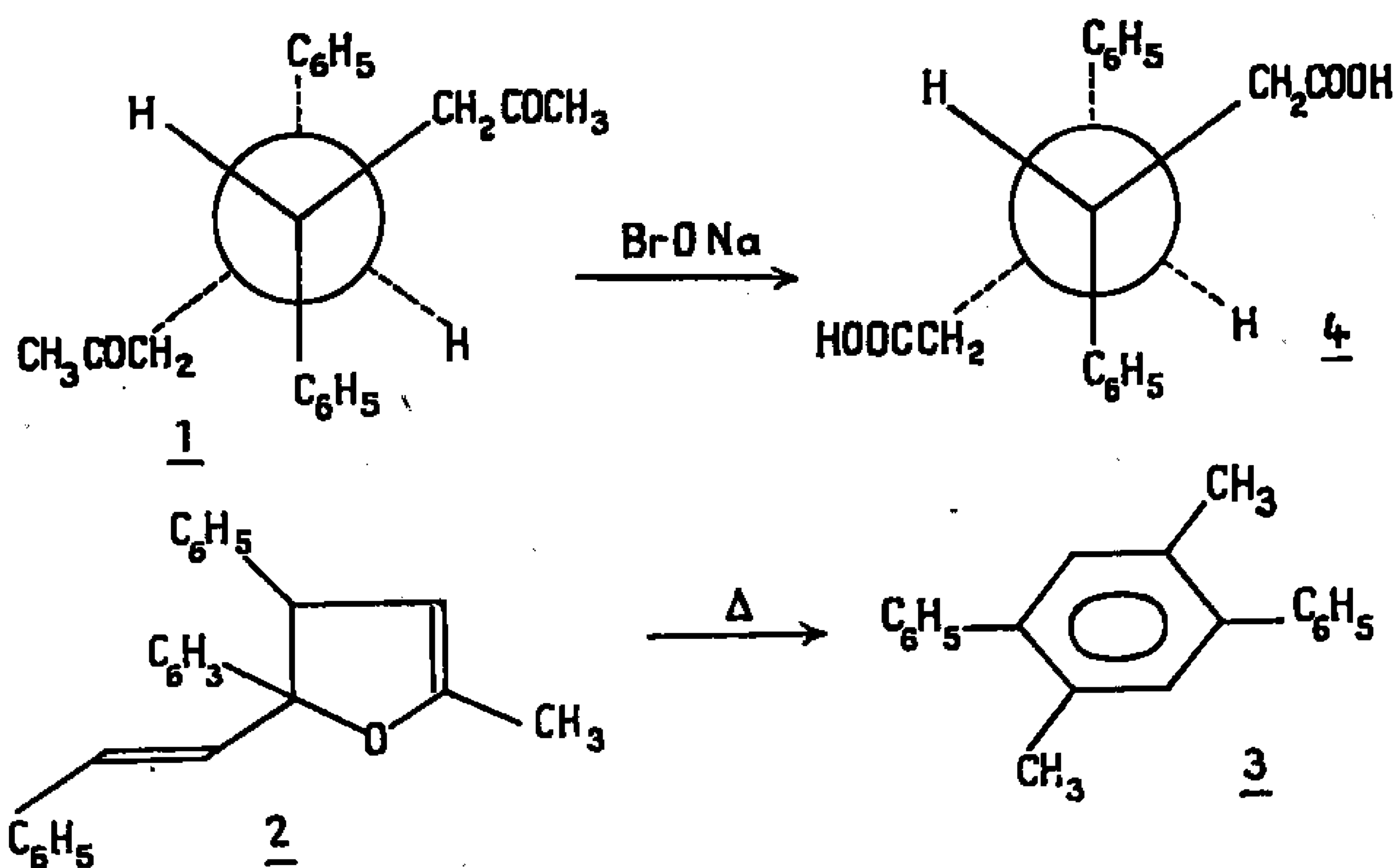


Comme il a été montré [(8) à (11)], la réduction par un métal à bas potentiel comme le zinc (E = — 0,75 V) favorise la formation et la duplication des radicaux du type A, alors que la réduction avec un métal plus réducteur comme le sodium (E = — 2,4 V) favorise la formation de radicaux de type B. La réduction polarographique de la benzylidène-acétone (13) montre qu'elle se fait en trois stades, avec une consommation totale de deux électrons, le deuxième stade étant la réduction du radical anion de type B.

Dans la réduction chimique de la benzylidène-acétone, on observe de même, quelle que soit l'électropositivité du métal, la formation préférentielle de radicaux du type B. Par réduction par le zinc et l'acide acétique, on obtient avec environ 10 % de rendement le produit de

réduction simple : la phényl-4 butanone-2 et avec 80 % de rendement des composés de duplication; parmi ceux-ci on isole en grande partie l'ε-dicétone 1 (F 163,5-164°), $C_{20}H_{22}O_2$, sans aucune trace d'α-glycol. Cette sélectivité provient certainement de la présence du noyau aromatique qui augmente la charge positive en δ et stabilise les radicaux du type B. Cependant on a pu isoler en très faible quantité un peu de composé dihydrofurannique 2, issu de l'union d'un radical A et d'un radical B, et de son produit de transposition thermique 3, par un mécanisme identique à celui mis en évidence par Chuche [12] dans la réduction de l'aldéhyde cinnamique. Il faut signaler que la réduction de la benzylidène-acétone par électrochimie préparative à potentiel contrôlé conduit, en majeure partie à des polymères [13].

Du fait de l'encombrement stérique des groupements phényles et $—CH_2COCH_3$, il semble qu'il se forme de façon stéréospécifique l'isomère méso, la plus stable de l'ε-dicétone 1; cet isomère par dégradation par l'hypobromite de sodium conduit bien à l'isomère méso du diacide 4, litt. F 264° [14].



Les résultats spectroscopiques confirment la structure envisagée pour le composé 1 :

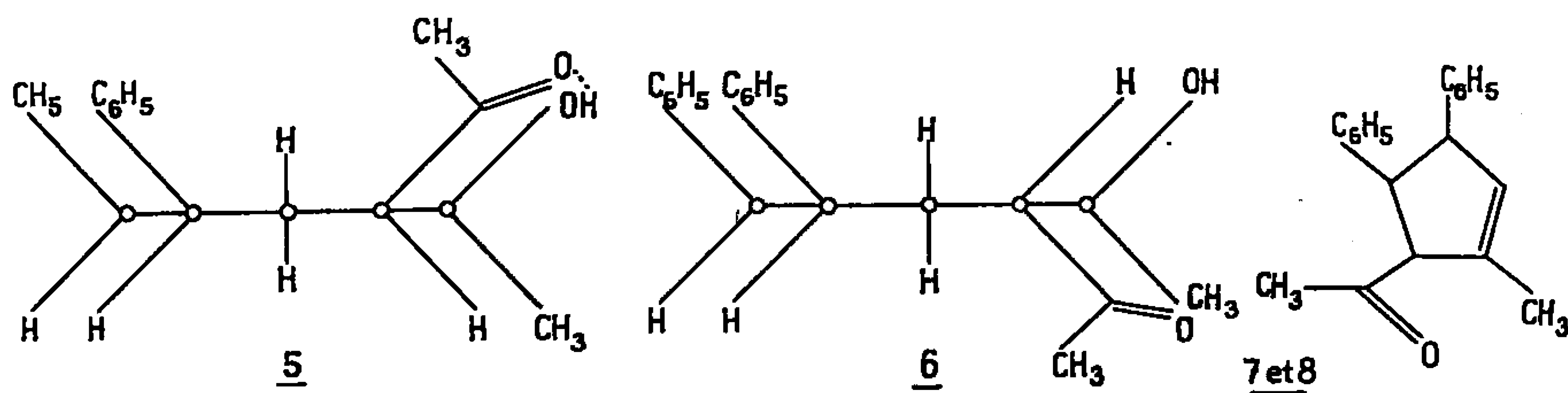
— en infrarouge, présence d'un groupement carbonyle non conjugué à 1705 cm^{-1} et des bandes aromatiques à 1600, 1500 et 700 cm^{-1};

— en ultraviolet plusieurs maximums entre 230 et 270 mμ, caractéristiques de composés aromatiques monosubstitués, qui masquent la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du carbonyle, qui se situe pour l'octane-dione-2.7 vers 278 mμ;

— en R. M. N., on trouve à $7{,}3.10^{-6}$ dix protons benzéniques, à $3{,}3.10^{-6}$ deux protons tertiaires en α des groupements phényles, à $2{,}45.10^{-6}$ quatre protons de deux méthylènes en α du —CO et à $1{,}80.10^{-6}$ les deux groupements acétyles déplacés vers les champs forts par l'anisotropie des benzènes au lieu de $2{,}08.10^{-6}$ dans le cas de l'octane-dione-2,7.

Dans les produits de réduction on a pu mettre en évidence et séparer par chromatographie préparative sur couche mince deux β-cétols, $C_{20}H_{22}O_2$, 5 (F 116-117°) et 6 (F 129,5-131°), identiques à ceux obtenus par réaction de cétolisation interne de la dicétone 1 en milieu basique. Toutefois on a constaté que dans la réduction une augmentation de la température favorise la formation d'ε-dicétone et diminue la formation des β-cétols; plusieurs auteurs [(9), (10)] ont émis l'hypothèse que les ε-dicétones et les β-cétols sont produits conjointement dans la réduction à partir de radicaux absorbés et peuvent ne pas provenir l'un de l'autre. Nous avons observé néanmoins dans ce cas, qu'il était aisé de passer des deux cétols 5 et 6 à la dicétone ouverte par rétroréaction de cétolisation en chauffant le mélange dans l'alcool absolu à ébullition.

Les données spectroscopiques permettent de déterminer sans ambiguïté la stéréochimie des deux isomères 5 et 6.



— Dans le β-cétol 5, la vibration du groupement carbonyle en infrarouge est abaissée à $1685\ cm^{-1}$ par la formation d'une liaison hydrogène avec le groupement hydroxyle, ils sont donc tous les deux en position *cis* par rapport au cycle. En R. M. N. le signal des trois protons du groupement acétyle à $1,88.10^{-6}$ indique que ceux-ci sont déplacés vers les champs forts par l'anisotropie des groupements phényles et qu'ils se trouvent d'un même côté du plan formé par le cycle; de même le signal du proton tertiaire en α du CO résonne vers $3,14.10^{-6}$.

— Dans le β-cétol 6, le groupement acétyle se trouve de l'autre côté du plan par rapport aux noyaux aromatiques et résonne alors à $2,11.10^{-6}$, la vibration du carbonyle en infrarouge à $1700\ cm^{-1}$ montre bien qu'il se trouve en *cis* par rapport au groupement hydroxyle; le proton tertiaire en α du CO résonne alors à $2,29.10^{-6}$ et le méthyle sur le carbone portant le groupement hydroxyle se trouve alors déplacé vers les champs forts par l'anisotropie du CO, à $1,30.10^{-6}$.

Par déshydratation les deux β-cétols 5 et 6 donnent :

— en milieu acide, la cétone 7 en $C_{20}H_{20}O$, F 48-52°;

— en milieu basique, son isomère 8, F 87°,5-88°.

Il est surprenant de noter que la déshydratation se fait de façon stéréospécifique, alors qu'on utilise un mélange des β-cétols 5 et 6 (50-50 %).

Les données spectroscopiques permettent de penser qu'il s'agit de deux isomères de configuration et qu'il s'agit d'une cétone β-γ-éthylénique. Les composés 7 et 8 donnent des ozonides stables dont l'étude en R. M. N. et spectrographie de masse permettra de confirmer la structure des cétones correspondantes.

Nous poursuivrons ce travail en généralisant nos réductions à d'autres cétones de la même série.

(*) Séance du 6 mars 1967.

(1) Ce travail fait partie de la Thèse d'Université de I. K. Traore.

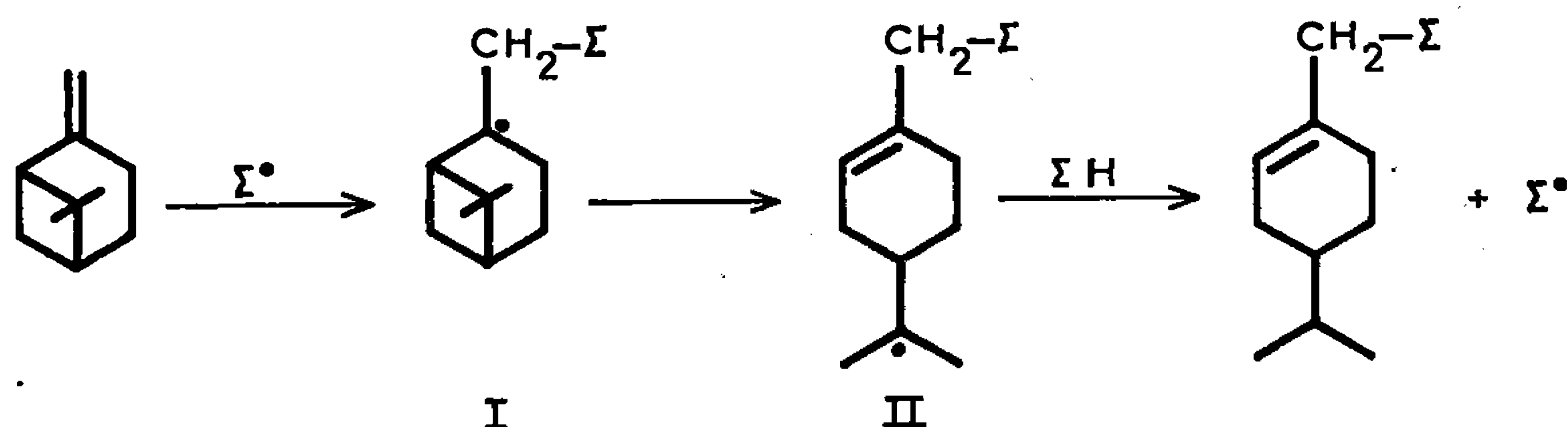
(2) Harries et Eschenbach, *Chem. Ber.*, 29, 1896, p. 380 et 2121.
(3) Cognant et Cutter, *J. Amer Chem. Soc.*, 48, 1926, p. 1025.
(4) J. Frederik, J. Dippy et R. Lewis, *Rec. Trav. Chim.*, 1937, p. 1000.
(5) J. Wiemann, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1454; 1964, p. 2546.
(6) J. Wiemann, P. F. Casals et S. Risse, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1281.
(7) J. Wiemann, P. F. Casals, S. Risse, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 381.
(8) J. Wiemann, M. Jon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1958, p. 1125; 1960, p. 937.
(9) J. Wiemann, P. F. Casals, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1766.
(10) P. F. Casals, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 253 et 264.
(11) J. P. Morizur et J. Wiemann, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1619.
(12) J. Chuche, Travaux en cours.
(13) S. Simonet, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1546.
(14) R. L. Huang et S. Singh, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 891.

(*Laboratoire de Chimie organique structurale,*
8, rue Cuvier, Paris, 5e.)

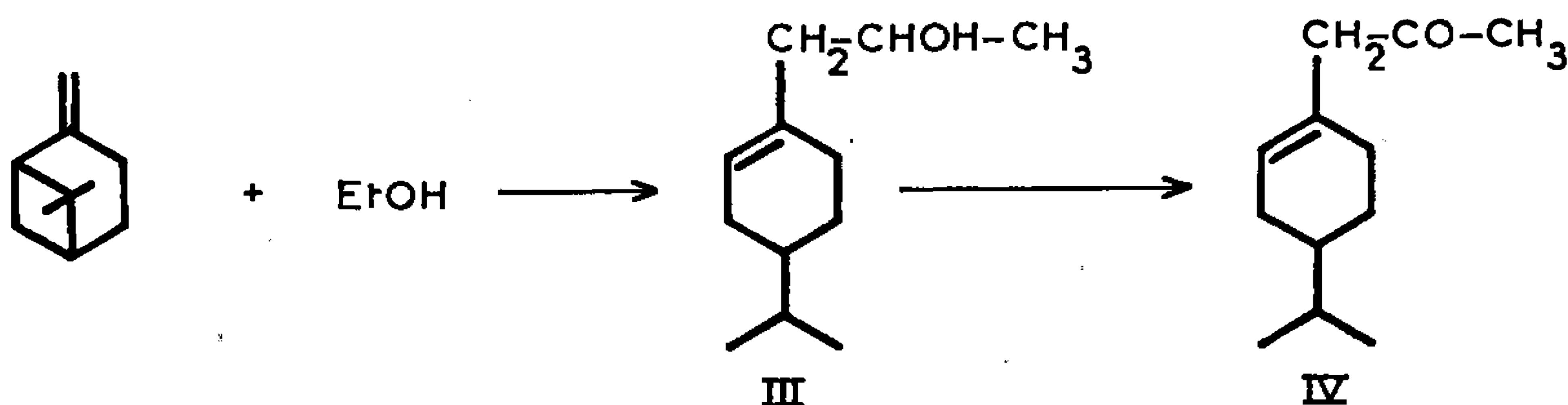
CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition radicalaire de l'éthanol et de l'éthanal sur le β-pinène.* Note (*) de MM. **Robert Lalande**, **Boris Paskoff** et **Michel Cazaux**, présentée par M. Henri Normant.

L'éthanol et l'éthanal s'additionnent, en présence de peroxydes, sur le β-pinène pour donner respectivement le (*p*-menthène-1 yl-7)-1 éthanol-1 et la méthyl (*p*-menthène-1 yl-7) cétone. Avec l'éthanal on observe également la formation d'une faible quantité de *p*-menthène-1 yl-7 éthanal.

Les additions radicalaires de composés Σ-H sur le β-pinène, initiées par les ultraviolets ([1]) ou le peroxyde de di-*t*-butyle ([2]) conduisent, après ouverture du cycle en C_4, à des composés de structure carvomenthénique :



Nous avons essayé de fixer l'éthanol sur ce carbure, dans les conditions expérimentales utilisées précédemment ([2]). L'alcool secondaire obtenu (III) (dinitro-3.5 benzoate, F 68°) a été oxydé par l'anhydride chromique dans la pyridine en une cétone (IV) purifiée par sa semicarbazone.



Les spectres de R. M. N. de (III) et (IV) sont en accord avec la structure proposée. On observe en effet :

— un multiplet vers $5{,}5.10^{-6}$ attribuable à un proton oléfinique;

— un doublet centré à $0{,}89.10^{-6}$, dû à un groupe isopropyle.

Dans le spectre de (IV) on note la présence d'un singulet à $2{,}92.10^{-6}$ attribuable au méthylène situé entre la double liaison et le carbonyle.

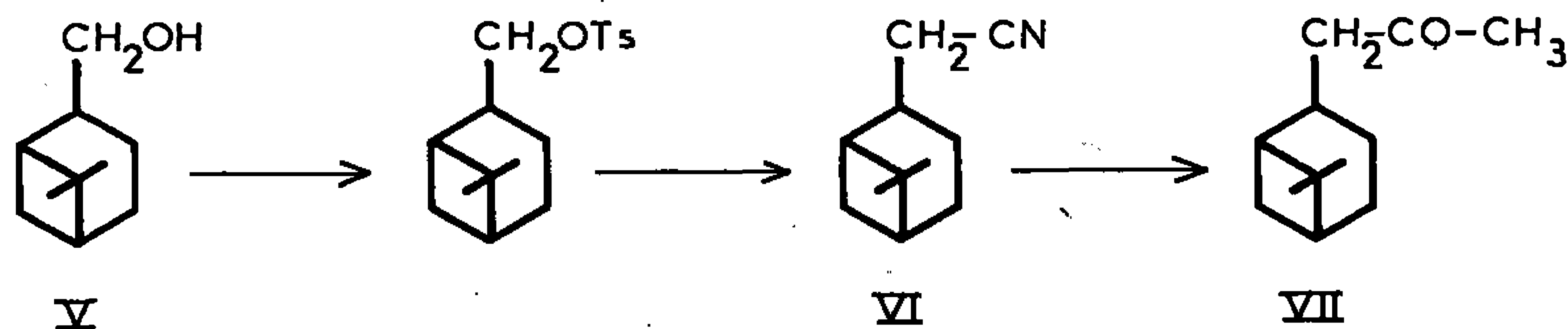
De plus, les spectres infrarouges de (III) et (IV) comportent une bande vers 800 cm^{-1}, due à la déformation γ_{C-H} éthylénique.

Ce travail était terminé lorsque nous avons eu connaissance d'une publication de Watanabe ([3]), qui décrivait l'addition de l'acétaldéhyde

sur le β-pinène, en présence de peroxyde de benzoyle. L'auteur attribuait la structure pinanique (VII) à la cétone obtenue. En effet, on pouvait penser que l'extraction très facile de l'hydrogène aldéhydique était trop rapide pour permettre au radical (I) de se transposer en (II).

Les constantes physiques et les points de fusion des dérivés cristallisés donnés par Watanabe étant tout à fait comparables à ceux de la cétone (IV), nous avons voulu savoir s'il s'agissait ou non de deux composés différents. Effectuant l'addition de l'acétaldéhyde sur le β-pinène dans les conditions opératoires indiquées par cet auteur, nous avons obtenu une cétone qui, après purification, s'est révélée identique (constantes; chromatographie gazeuse; spectres R. M. N. et infrarouge et points de fusion, en mélange, des dérivés cristallisés) à la cétone (IV). Comme nous l'avons déjà dit, le spectre de R. M. N. est absolument incompatible avec la structure proposée par Watanabe et toutes les déterminations physicochimiques montrent de façon certaine qu'il faut attribuer la formule (IV) au produit d'addition de l'éthanal sur le β-pinène.

Pour vérifier ce résultat, nous avons préparé les acétyl-10 pinanes isomères à partir des *cis* et *trans* myrtanols (V) suivant les réactions :



La chromatographie gazeuse sur hyprose a permis de montrer que chacun des alcools préparés par hydroboration du β-pinène [4] ne contenait qu'une très faible proportion de son isomère. Il en est de même pour les cétones (VII) étudiées sur carbowax. De plus, on constate que le volume de rétention de la cétone d'addition radicalaire est différent de ceux des cétones (VII). On peut donc conclure que les acétyl-10 pinanes ne se forment pas au cours de l'addition radicalaire de l'acétaldéhyde sur le β-pinène.

Arnold et Veeravagu [5] ont obtenu par une autre voie un acétyl-10 pinane, auquel ils attribuent la structure *cis*, mais dont les constantes diffèrent de celles des cétones (VII).

Par ailleurs, dans le chromatogramme du produit brut d'addition de l'éthanal, on constate la présence d'un composé minoritaire (moins de 5 %), qui a été identifié par son temps de rétention au *p*-menthène-1 yl-7 éthanal (VIII). Le spectre de R. M. N. présente également un faible signal vers $9{,}5.10^{-6}$, caractéristique du proton aldéhydique. L'aldéhyde de référence est préparé (dinitro-2.4 phénylhydrazone, F 96°; semicarbazone, F 140°) à partir du (*p*-menthène-1 yl-7)-2 éthanol [2b], dont le tosylate est oxydé à 140° par le diméthylsulfoxyde [6].

	É (°C/mm Hg).	F. (°C).	n_D^{20}.	d_4^{20}	$[\alpha]_J$	Calculé %. C.	H.	N.	O.	Trouvé %. C.	H.	N.	O.
(III)	82/0,3	–	1,4800	0,9185	—82,6	79,06	12,17	–	8,77	79,00	12,04	–	8,90
(IV *a*)	72/0,2	–	1,4728	0,9204	—86,2	79,94	11,18	–	8,88	79,77	11,12	–	9,14
Semicarbazone	–	145	–	–	–	65,79	9,77	17,70	6,74	65,57	9,86	17,58	6,81
Dinitro-2.4 phénylhydrazone	–	109	–	–	–	59,98	6,72	15,54	17,76	59,98	6,80	15,49	17,73
(IV *b*)	79/0,35	–	1,4737	0,9210	—82,2	79,94	11,18	–	8,88	80,02	11,26	–	9,12
Semicarbazone	–	145	–	–	–	65,79	9,77	17,70	6,74	65,92	9,77	17,89	6,77
Dinitro-2.4 phénylhydrazone	–	106	–	–	–	59,98	6,72	15,54	17,76	59,68	6,62	15,71	17,66
(IV) *cis*	78/0,6	–	1,4822	0,9566	—13,0	80,92	10,50	8,58	–	81,00	10,35	8,47	–
(VII) *trans*	77/0,5	–	1,4819	0,9542	—20,5	80,92	10,50	8,58	–	81,18	10,47	8,52	–
(VII) *cis*	65/0,3	–	1,4776	0,9509	—16,7	79,94	11,18	–	8,88	80,11	11,02	–	8,57
Semicarbazone	–	220	–	–	–	65,79	9,77	17,70	6,74	66,01	9,72	17,66	6,87
Dinitro-2.4 phénylhydrazone	–	92	–	–	–	59,98	6,72	15,54	17,76	59,64	6,85	15,72	17,43
(VII) *trans*	65/0,25	–	1,4752	0,9465	—19,5	79,94	11,18	–	8,88	79,77	11,22	–	9,06
Semicarbazone	–	213	–	–	–	65,79	9,77	17,70	6,74	65,74	9,85	18,01	6,84
Dinitro-2.4 phénylhydrazone	–	110	–	–	–	59,98	6,72	15,54	17,76	59,88	6,89	15,58	17,59
(VIII)	73/0,1	–	1,4820	0,9168	—54,2	79,94	11,18	–	8,88	80,10	10,94	–	8,92

(IV *a*) à partir de (III); (IV *b*) par addition radicalaire.

La présence de (VIII) dans le produit d'addition montre que, si l'attaque de l'hydrogène aldéhydique est largement prédominante, les atomes d'hydrogène en α du carbonyle peuvent eux aussi être extraits par le radical libre initiateur $C_6H_5COO^{\cdot}$. Il ne semble pas que les auteurs ayant déjà étudié l'addition radicalaire des aldéhydes sur les oléfines aient signalé la formation de composés aldéhydiques [(7), (8), (9)].

(*) Séance du 13 mars 1967.

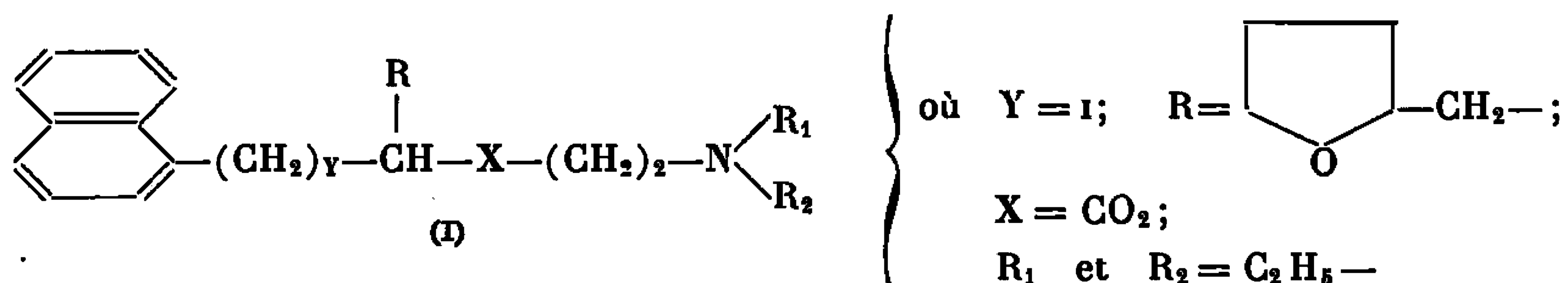
(1) R. Calas et E. Frainnet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1952, p. 241.
(2) *a*. M. Cazaux et R. Lalande, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3381; *b*. J. Moulines et R. Lalande, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3387.
(3) S. Watanabe, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 68, 1965, p. 1621 (*C. A.*, 63, 18158 *f*).
(4) H. C. Brown et G. Zweifel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2544; J. C. Braun et G. S. Fisher, *Tetrahedron Letters*, 21, 1960, p. 9.
(5) R. T. Arnold et P. Veeravagu, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 5411.
(6) N. Kornblum, W. J. Jones et G. J. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 4113.
(7) *Organic Reactions*, XIII, p. 132-134.
(8) G. Rabilloud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 293, 2149 et 2152.
(9) G. I. Nikishin, M. G. Vinogradov et R. V. Kereselidze, *Izv. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, Ser. Khim., 6, 1966, p. 1122-1123 (Russ.).

(*Chimie appliquée, Institut du Pin, Faculté des Sciences de Bordeaux, 351, cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

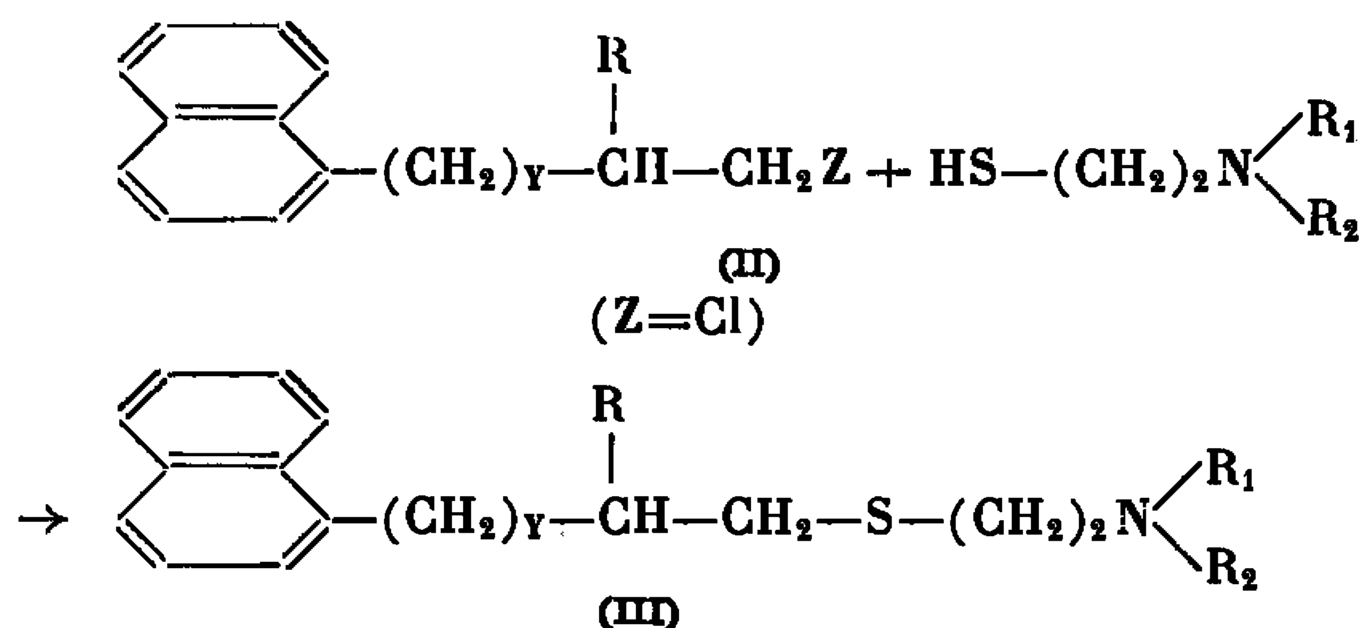
CHIMIE ORGANIQUE. — *Aminothioéthers naphtaléniques.* Note (*) de MM. **Étienne Szarvasi**, **Michel Bayssat**, **Louis Fontaine** et **Marcel Grand** [1], présentée par M. Henri Normant.

Synthèse de thioéthers aminés apparentés au LS 121. Étude de l'activité biologique en fonction de la structure chimique.

A la suite de la découverte [2] des propriétés musculotropes et surtout vasodilatatrices périphériques de l'oxalate acide du β-(naphtyl-1) β'-tétrahydrofuryl isobutyrate de N-diéthylaminoéthyle (LS 121) :



nous avons déjà décrit les exigences structurales concernant la meilleure activité biologique. Cependant, vu l'utilisation possible de ce produit en tant que médicament, il nous a paru nécessaire d'examiner l'influence de nouvelles variations dans la structure chimique en relation avec l'activité biologique. C'est ainsi que nous avons synthétisé la série de corps décrits ci-dessous, dont la caractéristique essentielle consiste en ce que X [de la formule (I)] est égal à CH_2—S—. Autrement dit, la fonction ester du produit de référence est remplacée par un thioéther. La synthèse des thioéthers aminés s'effectue suivant le schéma



au sein de l'isopropanol, en présence de KOH. Les aminothioéthers (III) étant en général indistillables, on les isole sous forme d'oxalates acides, après l'élimination de la tête de distillation. Les aminothiols de départ sont préparés d'après Albertson [3] par condensation du chlorhydrate d'une β-chloroéthylamine, convenablement choisie, avec de la thiourée, suivie d'un traitement alcalin du chlorhydrate d'isothiouronium, intermédiairement obtenu.

Les aminothioéthers étudiés sont résumés dans le tableau suivant sous forme d'oxalates acides.



$X = —CH_2—S.$

Nº	Y.	R.	R_1R_2.	F (°C).	Analyses.
1...	1	(O) $—CH_2—$	$—C_2H_5$	69–71	pour $C_{26}H_{37}NO_5S$: calc. % : C 65,66; H 7,84; N 2,95; S 6,74; tr. % : C 65,60; H 7,91; N 2,90; S 6,90;
2 ..	1	(O) $—CH_2—$	$—C_2H_5$	98–100	pour $C_{26}H_{33}NO_5S$: calc. % : C 66,22; H 7,05; N 2,97; S 6,80 tr. % : C 66,13; H 6,99; N 3,13; S 6,92
3...	1	(O) $—CH_2—$	$—CH_3$	111,5–112,5	pour $C_{24}H_{33}NO_5S$: calc. % : C 64,42; H 7,43; N 3,13; S 7,16 tr. % : C 64,35; H 7,35; N 3,32; S 7,04
4...	0	(O) $—CH_2—$	$—CH_3$	113–114	pour $C_{23}H_{31}NO_5S$: calc. % : C 63,73; H 7,21; N 3,23; S 7,40 tr. % : C 63,65; H 7,25; N 3,19; S 7,32
5...	0	(O) $—CH_2—$	$—C_2H_5$	66–68	pour $C_{25}H_{35}NO_5S$: calc. % : C 65,05; H 7,64; N 3,03; S 6,95 tr. % : C 65,23; H 7,70; N 3,20; S 6,84
6...	0	(S) $—CH_2—$	$—C_2H_5$	83–85 (platine)	pour $C_{25}H_{31}NO_4S_2$: calc. % : C 63,40; H 6,60; N 2,95; S 13,54 tr. % : C 63,25; H 6,79; N 2,96; S 13,68
7...	1	(O) $—CH_2—$	Pipéridine	107–108	pour $C_{27}H_{37}NO_5S$: calc. % : C 66,50; H 7,65; N 2,87; S 6,57 tr. % : C 66,40; H 7,54; N 2,73; S 6,60
8...	0	(O) $—CH_2—$	»	103–104	pour $C_{26}H_{35}NO_5S$: calc. % : C 65,94; H 7,45; N 2,96; S 6,77 tr. % : C 65,72; H 7,43; N 3,08; S 6,90
9...	1	(O) $—CH_2—$	Morpholine	146–148	pour $C_{26}H_{35}NO_6S$: calc. % : C 63,78; H 7,21 tr. % : 63,70 7,08
10...	0	(O) $—CH_2—$	»	140–142	pour $C_{25}H_{33}NO_6S$: calc. % : C 63,14; H 6,99; N 2,95; S 6,74 tr. % : C 63,09; H 7,22; N 3,11; S 6,65



Nº	Y.	R.	R_1R_2.	F (°C).	Analyses.
11...	o	—CH_2—	Morpholine	128-129	pour $C_{25}H_{29}NO_6S$: calc. % : C 63,68; H 6,19; N 2,97; S 6,80; tr. % : C 63,54; H 6,03; N 3,02; S 6,55
12...	o	—CH_2—	Pyrrolidine	103-105	pour $C_{25}H_{33}NO_5S$: calc. % : C 65,34; H 7,24; N 3,05; tr. % : C 65,11; H 7,29; N 3,02

Ces produits étudiés dans l'épreuve de triage de Magnus, en tant que spasmolytiques contre les spasmes provoqués par Cl_2Ba sur le duodénum isolé du rat, fournissent les coefficients ci-dessous, comparés à la papavérine qui est égale à 100.

Nº	Coefficient.	Nº	Coefficient.
1	50	8	50
3	100	9	33
4	33	10	50
5	66	12	50
7	200		

Il ressort de ce tableau qu'à deux exceptions près, ces produits n'atteignent même pas l'activité de la papavérine. L'introduction du groupe thioéther dans le squelette naphtalénique aminé [formule (I)] est donc nettement défavorable pour l'activité antispasmodique cherchée.

Sauf indication contraire, les points de fusion ont été déterminés en tube capillaire, dans un appareil « Gallenkamp ».

(*) Séance du 13 mars 1967.

(1) Avec la collaboration technique de Claude Letourneur et Yves Humbert.

(2) E. Szarvasi, M. Bayssat, L. Fontaine et M. Grand, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1838-1846.

(3) Albertson et Clinton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 1222.

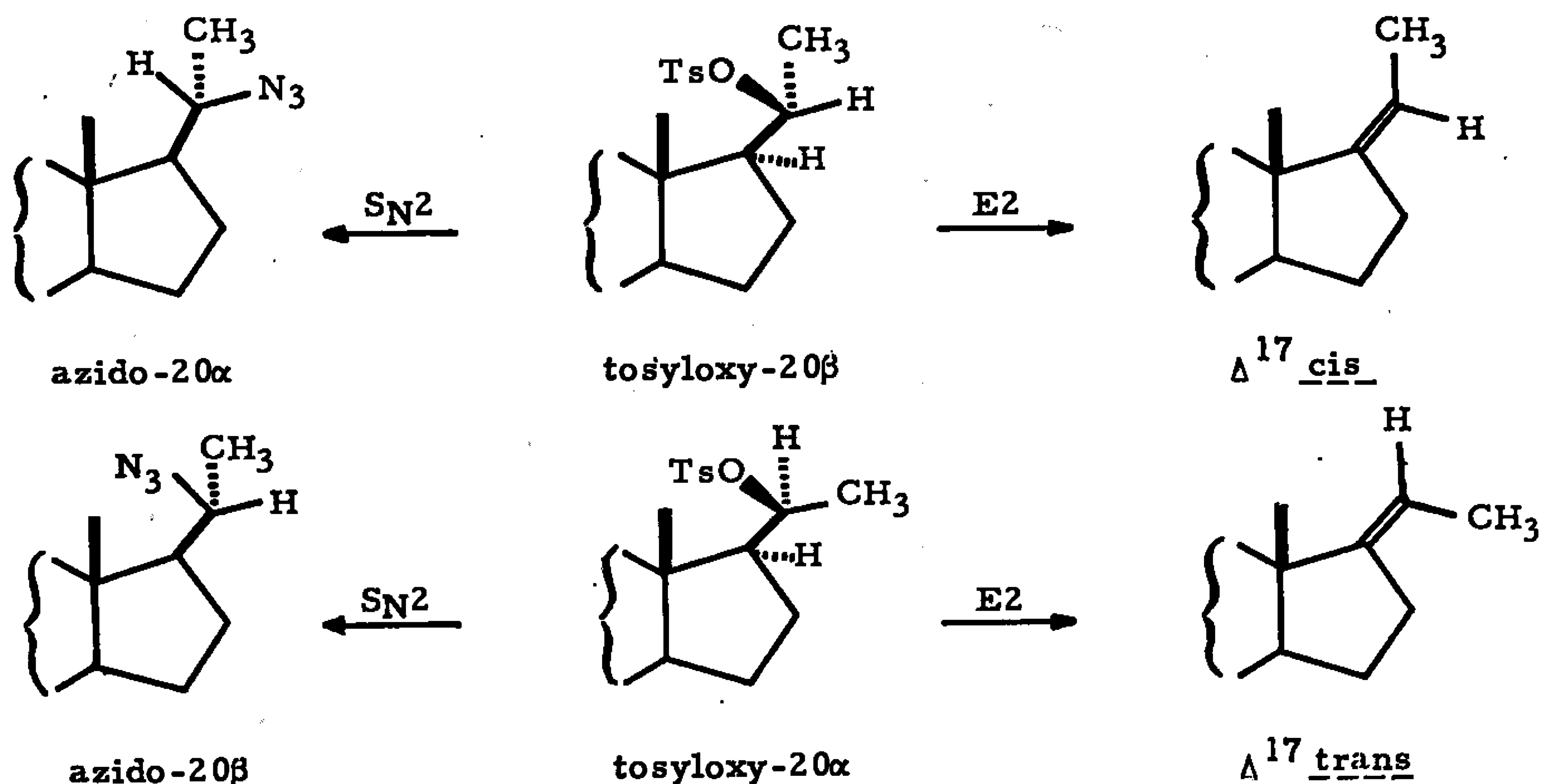
(4) E. Szarvasi et Mlle L. Neuvy, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1343.

(*Société Lipha*, 115, *avenue Lacassagne*, *Lyon*, 3e, *Rhône*.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcaloïdes stéroïdiques* (1) : *Rôle de l'hexaméthylphosphotriamide* (*HMPT*), *solvant dipolaire, dans la substitution et l'élimination des tosyloxy*-20 *stéroïdes*. Note (*) de MM. **Michel Lebœuf**, **André Cavé** et **Robert Goutarel**, présentée par M. Henri Normant.

Le traitement d'un tosyloxy-20 stéroïde par un réactif nucléophile, tel que l'azoture de sodium, conduit, lorsque la réaction est faite dans l'HMPT, aux deux produits de substitution et d'élimination. La substitution est de type S_N2 et l'élimination de type E 2, le tosyloxy-20 β prégnane-5 α donnant l'azido-20 α pregnane-5 α et le Δ^{17}-prégnène-5 α *cis*, alors que le tosyloxy-20 α pregnane-5 α conduit à l'azido-20 β pregnane-5 α et au Δ^{17}-prégnène-5 α *trans*.

La préparation d'azido-20α stéroïdes a été réalisée par Barton (2) à partir des dérivés tosyloxy-20β correspondants. Cependant, un examen des conditions de la réaction a montré [(3), (4), (5)] que lorsque celle-ci est réalisée dans un solvant hydroxylé, tel que le méthanol, l'inversion de configuration, caractéristique du mécanisme S_N2 ne se fait qu'avec un très faible rendement. Les produits résultent, en majeure partie, d'un mécanisme ionique et sont, soit des dérivés de la série du D-*homo* androstane, soit des produits d'élimination.



Nous avons montré récemment [(3), (4)] que l'azidolyse d'un tosyloxy-3β Δ^5-stéroïde et d'un tosyloxy-20β stéroïde, réalisée dans un solvant dipolaire aprotique, conduit aux azides 3α et 20α avec un excellent rendement, le principal produit secondaire résultant d'une élimination.

Ces solvants dipolaires favorisent, en effet, le mécanisme S_N2 et le plus basique d'entre eux, l'hexaméthylphosphotriamide [(6), (7)] est celui qui donne, toujours, le meilleur rendement en produit formé avec inversion de configuration. C'est ainsi que le tosyloxy-20β pregnane-5α, traité par

l'azoture de sodium, en solution dans l'HMPT, conduit à l'azido-20α pregnane-5α avec un rendement de 64 % et à un seul produit d'élimination auquel nous avons attribué la structure du Δ^{17}-prégnène-5α *cis* [(4), (10)]. Il était postulé que la réaction résultait, vraisemblablement, de l'attaque par le solvant basique, de l'hydrogène en 17, concertée avec l'élimination du groupe tosyle, c'est-à-dire d'un mécanisme E 2.

La stéréochimie de la double liaison 17 est donnée par les positions *trans* antiparallèles de l'hydrogène en 17 et du groupement tosyle au cours de l'élimination. Or, il a été montré (5) que les tosyloxy-20 stéroïdes, traités dans des conditions telles que la réaction se fait selon un mécanisme ionique, conduisent à deux produits d'élimination, le dérivé Δ^{17}-*trans* étant nettement majoritaire.

Tableau des constantes physiques des principaux produits décrits.

Les points de fusion (tube capillaire) sont corrigés. Les pouvoirs rotatoires sont mesurés en solution chloroformique à 20° ($c = 1$) à l'aide d'un polarimètre électronique « Jouan-Roussel ». Les spectres de R. M. N. ont été faits, en solution dans le deutériochloroforme, les déplacements chimiques δ étant exprimés en parties par million (δ = 0, tétraméthylsilane) et les constantes de couplage en cycles par seconde, à l'aide d'un appareil « Varian A-60 ». Les produits décrits donnent des analyses centésimales satisfaisantes.

Dérivés du pregnane-5α.	F(°C).	$[\alpha]_D$.	R.M.N. CH_3(18).	CH_3(19).	CH_3(21).	H(20).
Hydroxy-20 α....	144	+17	S 0,66	S 0,78	D 1,21, J 6	M 3,7
Hydroxy-20 β....	140	+ 5	S 0,75	S 0,78	D 1,12, J 6	M 3,7
Tosyloxy-20 α....	112	+ 8	S 0,63	S 0,77	D 1,31, J 6	M 4,7
Tosyloxy-20 β....	128	+10	S 0,65	S 0,76	D 1,18, J 6	M 4,7
Azido-20 α.......	68	+43,5	S 0,65	S 0,78	D 1,30, J 6,5	M 3,3
Azido-20 β.......	121	—52	S 0,69	S 0,79	D 1,25, J 6,5	M 3,1
Amino-20 α.......	128	+11,5	S 0,65	S 0,78	D 1,09, J 6,5	M 2,7
Amino-20 β......	151	+ 7	S 0,72	S 0,79	D 0,99, J 6,5	M 2,7
Acétamido-20 α...	234	+ 3,5	S 0,70	S 0,77	D 1,13, J 6,5	M 3,9
Acétamido-20 β...	156	+40	S 0,69	S 0,78	D 1,09, J 6,5	M 3,9
Δ^{17}-*cis*..........	89	+21	S 0,86	S 0,79	Doublet de triplet 1,65 $J_{H_{21},H_{20}}$: 7; $J_{H_{21},H_{16}}$: 1,9	M 5,12 $J_{H_{20},H_{21}}$: 7 $J_{H_{20},H_{16}}$: 1,9
Δ^{17}-*trans*.........	83	+18	S 0,73	S 0,80	Doublet de triplet 1,56 $J_{H_{21},H_{20}}$: 7; $J_{H_{21},H_{16}}$: 1,5	M 5,02 $J_{H_{20},H_{21}}$: 7 $J_{H_{20},H_{16}}$: 1,5

S : singulet; D : doublet; M : multiplet.

Il est donc important de démontrer que, dans l'HMPT, la réaction d'élimination a bien lieu selon un mécanisme E 2, le tosyloxy-20β stéroïde conduisant à un seul produit qui est bien le dérivé *cis* et, par conséquent, le tosyloxy-20α stéroïde devant donner le composé Δ^{17}-*trans*.

L'hydroxy-20α pregnane-5α peut être préparé facilement à partir d'un alcaloïde du *Funtumia elastica* Stapf., la funtumidine, amino-3α hydroxy-20α

pregnane-5α ([8]). La fonction amine conduit à une cétone, qui est réduite selon une réaction de Wolff-Kischner. Le tosyloxy-20α pregnane-5α a été traité, en solution dans l'HMPT, par l'azoture de sodium. Deux produits ont été isolés, par chromatographie sur silice, l'azido-20β pregnane-5α (58%) et le Δ^{17}-prégnène-5α-*trans* (42 %). La structure de l'azido-20β pregnane-5α est confirmée par sa réduction par $AlLiH_4$, en amino-20β pregnane-5α, dont le dérivé acétylé, acétamido-20β pregnane-5α a été préparé.

Les positions des signaux des méthyles 18 et 21, dans les spectres de R. M. N., des azides, amines et acétamides des séries 20α ([4]) et 20β, sont conformes aux données de Robinson et Hofer ([9]) et confirment bien l'inversion de configuration des tosyloxy-20 stéroïdes.

La pureté des Δ^{17}-prégnène-5α *cis* et *trans* est démontrée par le fait que, dans les spectres de R. M. N. de ces produits, exécutés soit en solution dans le chloroforme deutérié, soit dans le benzène, on n'observe qu'un seul signal correspondant au méthyle 18, alors qu'un mélange de deux oléfines aurait été indiqué par la présence des signaux de deux méthyles 18 différents ([5]). Les principaux signaux observés dans les spectres de R. M. N. des Δ^{17}- prégnène-5α, *cis* et *trans*, sont donnés dans le tableau et confirment la stéréochimie attribuée à ces dérivés.

Alors que le chauffage, à 90°, d'un tosyloxy-20β stéroïde, dans l'HMPT, en l'absence d'un réactif nucléophile, conduit, à côté du dérivé Δ^{17}-*cis*, à de petites quantités de produits résultant d'un mécanisme ionique secondaire ([4]), le même traitement des tosyloxy-20α stéroïdes ne donne, pratiquement, que le seul Δ^{17}-*trans*, ce qui est en accord avec le fait que ce dérivé se forme, dans ce cas, aussi bien par le mécanisme E 2 que par le mécanisme ionique ([5]).

La réaction de substitution des tosyloxy-20 stéroïdes, dans l'HMPT, apparaît applicable à d'autres réactifs nucléophiles et doit permettre l'introduction, dans un stéroïde, de différentes fonctions en 20α et 20β.

(*) Séance du 13 mars 1967.

([1]) Alcaloïdes stéroïdes, LX : D. HERLEM, F. KHUONG-HUU et R. GOUTAREL, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 798.
([2]) D. H. R. BARTON et L. R. MORGAN, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 622.
([3]) A. CAVÉ, F. X. JARREAU, Q. KHUONG-HUU, M. LEBŒUF, N. SERBAN et R. GOUTAREL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 701.
([4]) M. LEBŒUF, A. CAVÉ et R. GOUTAREL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967 (sous presse).
([5]) H. LEE et M. E. WOLFF, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 192.
([6]) TH. CUVIGNY et H. NORMANT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2000.
([7]) H. NORMANT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3362.
([8]) M.-M. JANOT, Q. KHUONG-HUU et R. GOUTAREL, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 982.
([9]) C. H. ROBINSON et P. HOFER, *Chem. and Ind.*, 1966, p. 377.
([10]) Par définition, le dérivé Δ^{17}-*trans* est celui dans lequel le méthyle 21 s'écarte le plus du méthyle 18 (L. F. FIESER et M. FIESER, *Experientia*, 285, 1948, p. 4).

(Centre National de la Recherche Scientifique,
Groupe des Laboratoires de Gif-sur-Yvette,
Institut de Chimie des Substances naturelles,
Département de Chimie organique, Gif-sur-Yvette, Essonne
et *Laboratoire de Pharmacotechnie, Faculté de Pharmacie,*
4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Importance de l'action de traces d'impuretés pour la formation et la stabilité de quelques organomagnésiens.* Note (*) de M. **Thierry Chaudron**, présentée par M. Henri Normant.

Pour la préparation des organomagnésiens, nous avons utilisé des magnésiums de puretés très différentes. Les rendements en organomagnésiens obtenus à partir de ces échantillons dépendent des impuretés, même pour des traces très faibles, par exemple 2.10^{-6} de cuivre dans le magnésium de haute pureté, et également de la nature du dérivé halogéné.

Nous avons montré dans une Note précédente ([1]) que la formation d'un organomagnésien, tel que le bromure d'éthylmagnésium, met en évidence l'efficacité de la purification très poussée du métal.

Nous cherchons à montrer quelle est la quantité minimale de l'élément d'addition présente dans le magnésium pouvant agir de façon sensible sur la formation et la stabilité d'un organomagnésien. Nous avons utilisé tout d'abord des échantillons de magnésium de puretés et de provenances différentes : soit des métaux purifiés industriellement, soit des échantillons prélevés le long des barreaux de zone fondue.

Nous comparons les rendements en organomagnésiens obtenus avec deux dérivés halogénés, le bromure d'éthyle et le chlorure de benzyle.

Les dosages sont effectués dans les conditions opératoires que nous avons déjà décrites ([1]).

Il faut noter que les impuretés présentes dans le magnésium varient beaucoup avec la provenance et la méthode de préparation ([3]).

TABLEAU I.

Échantillons de magnésium ayant des origines différentes.

	Échantillon n°					
	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Éléments dosés ([5]) :						
Cuivre	0,045	0,085	0,003	0,035	22	37 à 24
Cobalt	0,02	$\leqq$0,001	$\leqq$0,001	$\leqq$0,01	$\leqq$0,05	$\simeq$1
Fer	0,05	16	50	7,8	96	500
Chrome	0,014	0,01	0,01	0,25	0,07	0,14
Gallium	$\leqq$0,014	0,06	0,01	$\leqq$0,01	–	–
Manganèse	0,69	0,7	0,5	304	304	585
Antimoine	$\leqq$0,009	$\leqq$0,0002	$\leqq$0,0001	$\leqq$0,001	0,70	0,08
Zinc	$\leqq$0,15	25	2	1	33	–
Total dosé exprimé en 10^{-6} en poids	1	42	52	313	455	>1100
Rendement % :						
en bromure d'éthylmagnésium	90	88	87	81,2	82,8	72
en chlorure de benzylmagnésium	71	45	60	61,2	59	–

Dans le tableau I, nous avons rassemblé les résultats obtenus avec des échantillons de magnésium dont les origines sont différentes, classés dans l'ordre décroissant de la pureté. Les éléments dosés sont les impuretés les plus importantes, mises en évidence par une analyse systématique de l'échantillon, 5 par exemple ([3]); le total des impuretés dosées est comparé au rendement pratique en organomagnésien. Il est assez difficile d'établir dans ce cas une concordance précise entre la concentration en impuretés dans le magnésium et le rendement en organomagnésien, particulièrement pour les échantillons 2 et 3, ainsi que pour les 4 et 5. Les écarts constatés peuvent provenir du rôle plus ou moins actif de certaines impuretés, mais de toutes façons on observe une baisse significative du rendement avec l'augmentation de la teneur en impuretés.

Dans le tableau II, nous avons rassemblé les résultats d'analyses d'échantillons de puretés différentes, mais dont le mode de préparation est identique; les comparaisons sont alors possibles.

TABLEAU II.

Échantillons de magnésium de même origine.

	Échantillon n°				
	7.	8.	9.	10.	11.
Éléments dosés ([5]) :					
Cuivre	0,11	0,43	0,022	0,23	11
Cobalt	≦0,003	≦0,005	≦0,2	≦0,04	0,37
Fer	≦0,27	≦0,1	0,32	1,9	16
Chrome	0,97	0,076	0,08	0,04	0,013
Gallium	≦0,02	≦0,005	≦0,02	0,04	0,37
Manganèse	0,72	0,82	0,54	0,53	0,38
Antimoine	≦0,002	≦0,001	≦0,009	0,002	0,06
Zinc	≦0,06	0,4	2,2	32	451
Total des impuretés dosées en 10^{-6} en poids	1,2	1,8	3,4	35	480
Rendement % (± 0,2) :					
Bromure d'éthylmagnésium	93,5	91,5	90,8	86,7	83
Chlorure de benzylmagnésium	—	71	72	72,2	45,5

La comparaison des échantillons 9 et 10 montre que, pour une augmentation du total des impuretés de $30 . 10^{-6}$, nous avons une variation très sensible du rendement en bromure d'éthylmagnésium. Cette variation n'est pas sensible pour le chlorure de benzylmagnésium. Pour les échantillons 10 et 11, la variation du rendement est très sensible pour le bromure d'éthylmagnésium, comme pour le chlorure de benzylmagnésium.

Nous voyons qu'en règle générale la pureté permet d'améliorer le rendement, même pour des variations très faibles de la concentration.

Ces variations sont relativement plus sensibles lorsque le total des impuretés dosées approche de valeurs très faibles.

Pour connaître l'action catalytique d'un élément dans une réaction organomagnésienne, il semble indispensable d'utiliser un métal dont toutes les impuretés soient à des concentrations inférieures à 1.10^{-6}. Nous avons voulu confirmer ces résultats en étudiant l'action particulière d'un élément ajouté à du magnésium très pur. Le magnésium très pur est préparé par nos soins suivant la technique que nous avons mise au point ([3]) et qui permet d'obtenir un métal dont la somme des impuretés actuellement dosées est voisine de 1.10^{-6}. Il faut noter que le magnésium le plus pur utilisé ordinairement pour la préparation des organomagnésiens est un métal bisublimé, dont la teneur globale en impuretés est de l'ordre de 500.10^{-6}.

L'utilisation d'alliages de cuivre-magnésium a déjà été préconisée par différents auteurs ([4]) pour faciliter la formation de certains organomagnésiens. Nous avons donc effectué des additions de cuivre dans du magnésium pur, et en partant d'un alliage initial, nous avons pu obtenir un gradient de concentrations en cuivre de 2.10^{-6} à $4\,000.10^{-6}$, grâce au déplacement d'une zone fondue le long d'un barreau de magnésium.

Nous avons donc étudié la variation du rendement en organomagnésien, en fonction de la concentration en cuivre. Cette étude a été faite pour les dérivés halogénés suivants : bromure d'éthyle, bromure de butyle, bromobenzène, chlorure de benzyle. Les résultats sont rassemblés dans le tableau III.

TABLEAU III.

Concentration en cuivre dans le magnésium, exprimée en 10^{-6} en poids	$\leq 0,15$	2	3	7	350	4000
	Rendement % (± 0,2) en composé organomagnésien.					
Composé halogéné utilisé :						
Bromure d'éthyle	93	90,1	88,3	84,4	38	7,3
» de butyle	98	95	94,2	91,5	71,5	49
Bromobenzène	94	93,5	93,5	93,5	95	92
Chlorure de benzyle	72	72	71	67,5	62,5	45

Le magnésium utilisé est du métal pur dont le total des impuretés dosées est voisin de 1.10^{-6}, dans lequel du cuivre a été ajouté.

Nous devons indiquer accessoirement que la présence de cuivre ne facilitait pas, pour ces composés halogénés, l'attaque du magnésium : celle-ci est particulièrement rapide quand le métal est très pur. Le tableau III montre que le rendement en bromure de phénylmagnésium n'est pas influencé de façon sensible par la présence de cuivre. Elle diminue, au contraire, le rendement en organomagnésien pour les trois autres dérivés

halogénés. Il faut bien remarquer que, même dans un domaine de concentrations très faibles du cuivre dans le magnésium (de $\leq 0{,}15 \cdot 10^{-6}$ à $7 \cdot 10^{-6}$), les variations négatives du rendement sont encore très sensibles. Nous nous proposons maintenant de voir si ces effets du cuivre, plutôt défavorables, ne sont pas compensés par d'intéressantes modifications des produits de réactions.

(*) Séance du 13 mars 1967.

(1) TH. CHAUDRON et G. REVEL, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1957.

(2) TH. CHAUDRON et G. REVEL, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 120.

(3) A. LESBATS, TH. CHAUDRON, G. REVEL et PH. ALBERT, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3125.

(4) JOHNSON et ADKINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 1931, p. 1520-1523 et 54, 1932, p. 1943-1947; GILMAN et ZOELLNER, *Ibid.*, 53, 1931, p. 1581.

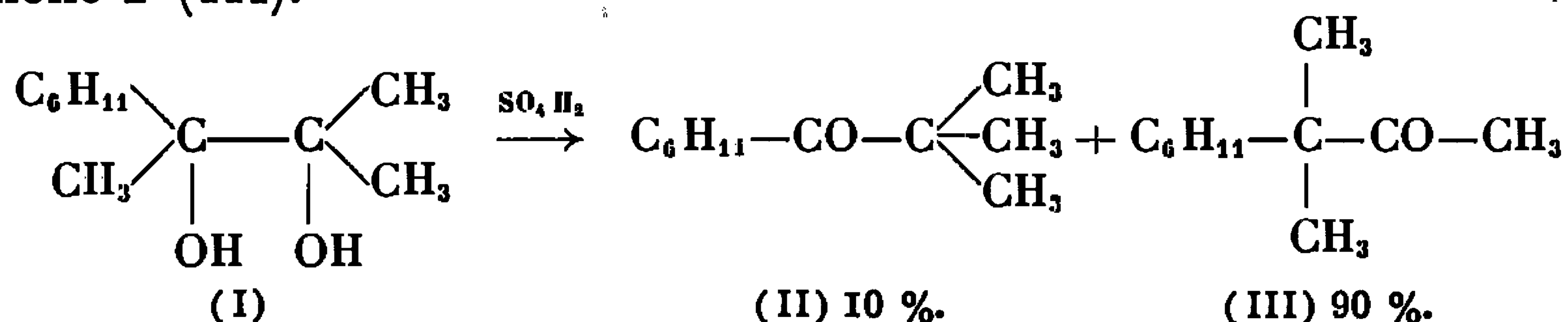
(5) Les analyses de ces impuretés sont dues à Mme A. Lesbats et M. J.-C. Rouchaud du Centre d'Études de Chimie Métallurgique du C. N. R. S.

(*Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, C. N. R. S., 2 à 8, rue Henry-Dunant, Thiais, Val-de-Marne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transpositions du méthyl-2 cyclohexyl-3 butane diol-2.3, de la tertiobutylcyclohexylcétone et de la méthyl-3 cyclohexyl-3 butanone-2.* Note (*) de MM. **Georges Gros**, **Louis Giral**, Mlle **Germaine Cauquil** et M. **Jacques Rouzaud**, transmise par M. Max Mousseron.

La transposition du méthyl-2 cyclohexyl-3 butanediol-2.3 dans H_2SO_4 concentré montre une influence très nette de la température. Cet effet paraît dû à l'isomérisation équilibrée des cétones formées : la tertiobutylcyclohexylcétone et la méthyl-3 cyclohexyl-3 butanone-2. La cinétique de cette isomérisation de cétone a été étudiée.

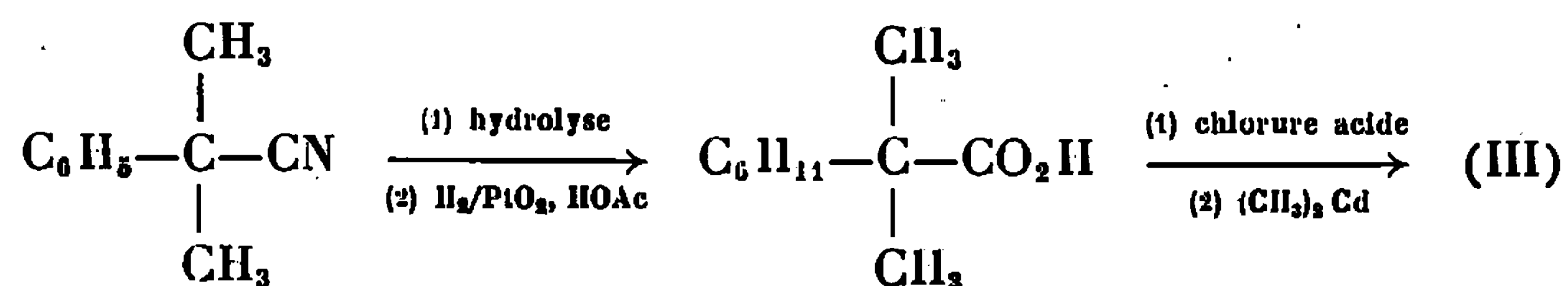
Le méthyl-2 cyclohexyl-3 butane diol-2.3 ($É_{14}$ 120°; F 75°) s'obtient avec 80 % de rendement (Rdt) en faisant réagir le bromure de méthylmagnésium sur l'hydroxy-1 isopropylcyclohexylcétone ([1]). La transposition de 0,013 mole du glycol (I) effectuée à 0° en présence de 30 g d'acide sulfurique concentré $d = 1,83$ (environ 0,3 mole) fournit un mélange de dérivés carbonylés (Rdt 90 %) dont l'analyse par chromatographie en phase vapeur (C.P.V.) ([2]) montre qu'il est constitué de 10 % de tertiobutylcyclohexylcétone (II) et 90 % de méthyl-3 cyclohexyl-3 butanone-2 (III).



Les cétones (II) et (III) ont été identifiées en effectuant la synthèse d'échantillons authentiques ayant la pureté nécessitée par l'analyse en C.P.V. En hydrolysant, au moyen d'une solution aqueuse 2 M en acétate de sodium et en acide acétique, l'imine isolée dans la réaction du bromure de cyclohexylmagnésium sur le pivalonitrile, on obtient (Rdt 90 %) la tertiobutylcyclohexylcétone (II).

$É_{17}$ 100°; F 31°; 2.4-dinitrophénylhydrazone (DNP) F 148°.
Oxime, F 150° [littérature ([3]), F 152°].
Spectre infrarouge : $\nu_{(C=O)}$, 1706 cm^{-1}, spectre R. M. N. ([4]) : $\delta(CH_3)$, $1,11.10^{-6}$ (s); $\delta(C_6H_{11})$, $1,5.10^{-6}$ (m).

La synthèse de (III) a pour point de départ le phényl-2 propionitrile ([5]) qu'on alcoyle au moyen d'iodure de méthyle et d'amidure de sodium (Rdt 80 %). Par hydrolyse alcaline dans le diéthylène-glycol, le nitrile obtenu est transformé en un acide (Rdt 85 %) qui hydrogéné catalytiquement fournit le méthyl-2 cyclohexyl-2 propanoïque (Rdt 95 %).



L'action de l'organocadmien du bromure de méthyle transforme le chlorure de cet acide en méthyl-3 cyclohexyl-3 butanone-2 (III) (Rdt 75%).

É$_{20}$ 103°; 2.4-D. N. P., F 118°; oxime, F 134°.
Spectre infrarouge : $\nu_{(C=O)}$, 1706 cm^{-6}; spectre R. M. N. : $\delta(CH_3—CO)$, 2,08.10^{-6} (s); $\delta(CH_3)$, 1,02.10^{-6} (s); $\delta(C_6H_{11})$, 1,4.10^{-6} (m).

Si l'on effectue la transposition du glycol (I) dans les conditions indiquées plus haut, mais en chauffant à 100° pendant 30 mn, on obtient (Rdt 70 %) un mélange de composés carbonylés constitué de 30 % de (II) et de 70 % de (III). La différence entre ces résultats et ceux rapportés plus haut ne peut être le fait de la dégradation du glycol (I) car sa destruction

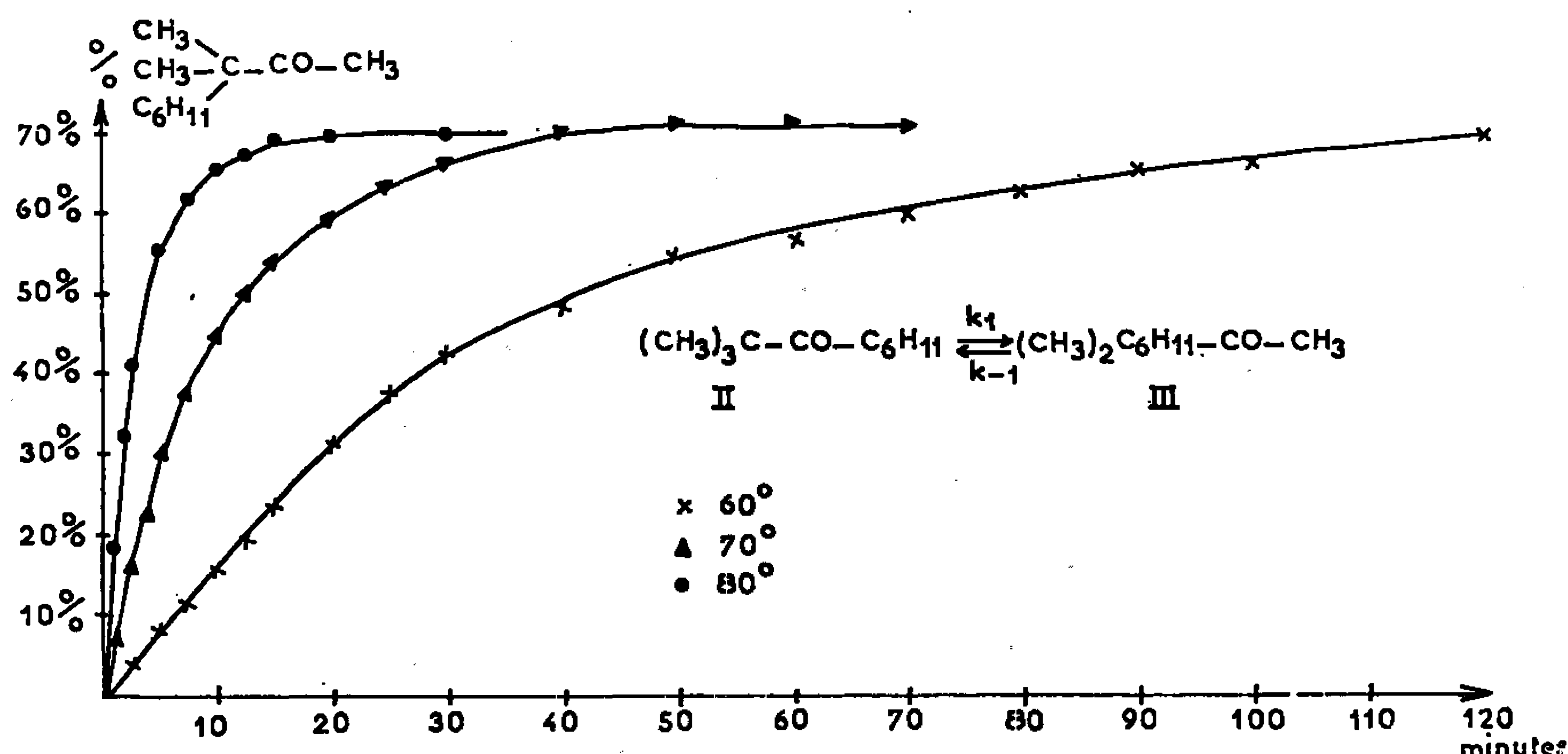


Fig. 1.

partielle à 100° avant la transposition ne modifierait en rien les proportions des cétones (II) et (III) l'une par rapport à l'autre. Une dégradation de (II) et de (III), ou des intermédiaires réactionnels qui leur donne naissance, n'explique pas non plus les résultats précédents. En effet, dans l'hypothèse optimale où l'on attribuerait la diminution de 90 à 70 % du rendement de la transposition pinacolique uniquement à la destruction de (III) on ne pourrait au plus observer dans le mélange de dérivés carbonylés obtenu que 13 % de cétone (II) et non 30 %.

Par contre, la transposition de (III) en (II) pourrait expliquer les résultats observés mais on a montré [6] que, tout au moins en présence de Cl_3Al, c'est la tertiobutylcyclohexylcétone (II) qui se transpose en (III). Nous avons donc entrepris une étude cinétique pour examiner le comportement du composé (II) dans l'acide sulfurique à diverses températures et dans le rapport stœchiométrique 0,13 mole de cétone pour 3 moles d'acide. Les mesures ont été effectuées en prélevant en fonction du temps une quantité déterminée de la solution sulfurique obtenue. Chaque prise d'essai est décomposée sur de la glace. Après extraction à l'éther et élimi-

nation du solvant, on rassemble le produit organique dans le minimum de sulfure de carbone, puis on l'analyse par C.P.V. La figure 1 qui résume nos résultats aux températures de 60, 70 et 80°, montre que la tertiobutylcyclohexylcétone se transpose partiellement en cétone (III). Dans tous les cas à l'équilibre, les proportions des dérivés (II) et (III) sont respectivement de 30 et 70 %.

A 100° la transposition est si rapide que l'équilibre précédent est atteint avant les deux premières minutes de réaction. Nous avons vérifié sur des essais réalisés avec 2 g de (II) que les conditions énergiques utilisées n'entraînent qu'une faible dégradation du produit organique puisque

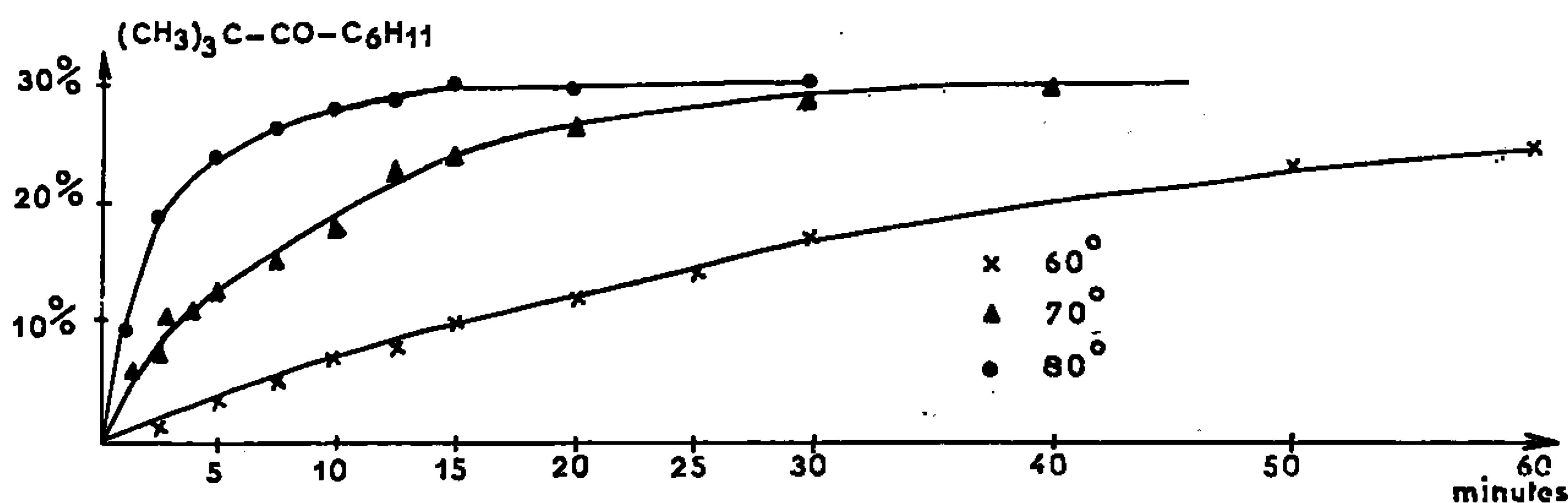


Fig. 2.

au moins les 70 % de la quantité de substance initialement mise en œuvre sont récupérés, soit après 30 mn à 100° ou 80°, soit après 60 mn à 70°.

Le dépouillement des données cinétiques tirées de la courbe précédente prouve d'une part que la transposition de (II) en (III) suit une loi de vitesse apparente du premier ordre en cétone de départ, permet d'autre part de mesurer la constante de vitesse k et de calculer k_{-1}. Ces résultats sont confirmés par l'étude de la transposition de la cétone (III) dans les mêmes conditions de réaction.

Comme le montre la figure 2, le mélange de dérivés carbonylés obtenu au cours de cette réaction, lorsque l'équilibre est atteint, contient encore 30 % de (II) pour 70 % de (III). La réaction est du premier ordre en cétone (III) et les déterminations directes de k_{-1} sont, aux erreurs expérimentales près, en accord avec les valeurs calculées comme indiqué plus haut.

Température (°C).	$10^3 k_1$ (mn^{-1}).	$10^3 k_{-1}$ calculé (mn^{-1}).	$10^3 k_{-1}$ trouvé (mn^{-1}).
80	203	109	104
70	74	37	36
60	18	8	7

Les mesures précédentes mettent en évidence :

1° Les comportements très différents de la tertiobutylcyclohexylcétone et de la tertiobutylphényleétone dans leur isomérisation. On a montré

en effet que dans l'acide sulfurique concentré, la transposition de cette dernière cétone en méthyl-3 phényl-3 butanone-2 n'est pas équilibrée mais totale (6). De plus la réaction s'effectue beaucoup moins rapidement que l'isomérisation équilibrée analogue de la cétone (II) puisqu'à 80° la constante de vitesse k_1 est seulement de 20.10^{-3} mn^{-1} (7).

2° Le fait que les variations observées dans les proportions de produits carbonylés (II) et (III) provenant de la transposition pinacolique du glycol (I) dans l'acide sulfurique à 0 et à 100° sont apparemment dues à l'équilibre (II) $\rightleftharpoons$ (III). Une attaque du glycol (I) par l'agent de transposition qui s'orienterait plus ou moins vers l'un ou l'autre des hydroxyles suivant la température de réaction paraît moins vraisemblable.

(*) Séance du 6 mars 1967.

(1) J. Rouzaud, G. Cauquil et L. Giral, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2908.

(2) L'appareil utilisé est un Aerograph « HY-FI 600 » avec détecteur à ionisation de flamme et colonne carbowax 20 M 20 % sur Fire Brick T. 170°C.

(3) E. P. Burrows, F. J. Welch et H. S. Mosher, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, 82, p. 883.

(4) Les spectres R. M. N. ont été mesurés sur un appareil « Varian A 60 » au Laboratoire de R. M. N. de la Faculté des Sciences de Montpellier.

(5) R. Delary, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 866; E. M. Kaiser et C. R. Hausser, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 3873.

(6) L. Giral, *Thèse Doctorat ès sciences physiques*, Montpellier, 1963.

(7) C. Monpetit, L. Giral et J. Rouzaud, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4142.

(G. G., L. G. et G. C. : *Laboratoire de Chimie organique industrielle*;
J. R. : *Laboratoire de Chimie analytique et organique appliquée,*
Faculté des Sciences, place E. Bataillon, Montpellier, Hérault.)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

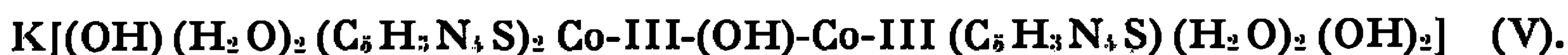
CHIMIE DES COMPLEXES. — *Complexes de cobalt et de mercaptopurine.*

Note (*) de Mlle **Jeanne Brigando** et Mme **Denise Colaitis** ([1]), présentée par M. Jean Lecomte.

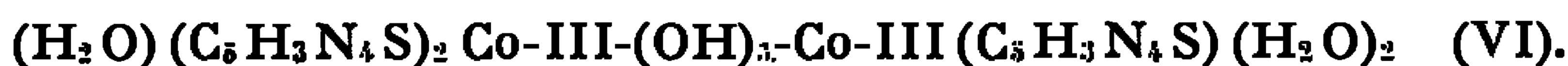
Cette étude se rapporte aux complexes : 1° Diaquo-bis-6-mercaptopurinato-cobalt-II,


$$\text{Co-II}\,(H_2O)_2\,(C_5H_3N_4S)_2 \quad (IV).$$

2° *a*. Monool-trihydroxo-tétraquo-tris-6-mercaptopurinato-dicobaltate-III de potassium,


$$K[(OH)(H_2O)_2(C_5H_3N_4S)_2\,\text{Co-III-(OH)-Co-III}\,(C_5H_3N_4S)(H_2O)_2(OH)_2] \quad (V).$$

b. Triol-triaquo-tris-6-mercaptopurinato-dicobalt-III,


$$(H_2O)(C_5H_3N_4S)_2\,\text{Co-III-(OH)}_3\text{-Co-III}\,(C_5H_3N_4S)(H_2O)_2 \quad (VI).$$

c. Trihydroxo-tris-6-mercaptopurinato-cobaltate-III de potassium,

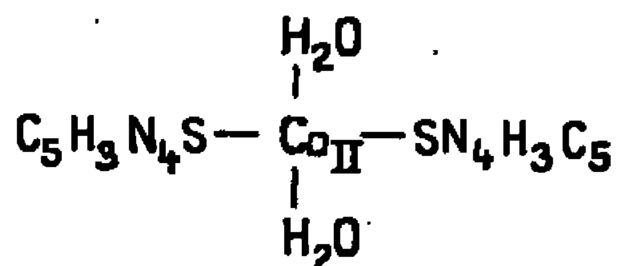

$$K_3[(OH)_3(C_5H_3N_4S)_3\,\text{Co-III}] \quad (VII).$$

Dans une Note précédente, nous avons décrit les premiers résultats relatifs à l'action de la mercaptopurine $C_5H_4N_4S$ (M), sur le chlorure cobalteux, en présence d'hydroxyde de potassium ([2]). Les techniques restent les mêmes.

La préparation du dérivé cobalteux diffère par la proportion des réactifs, celle de OH/M dont nous avons souligné l'importance. Dans le cas actuel, OH/M = 1 avec Co/M = 1. D'après les résultats analytiques, on trouve pour le composé isolé, un rapport Co/M = 1/2 différent de celui des réactifs et H_2O/Co = 2. Rappelons que A. Gosh et S. Chatteyee indiquent avoir obtenu le monohydrate de la bis-6-mercaptopurine-cobalt-II ([3]). La perte des deux molécules d'eau a lieu à des températures nettement différenciées : isotherme 12 h à 80° pour l'une, à 125° pour l'autre. Il n'est possible d'obtenir le produit anhydre qu'en le maintenant au-dessus de 125°. Lors du refroidissement à l'air, la reprise de poids, qui commence instantanément, s'effectue très rapidement (1 h 30 mn; p. d'essai, 235 mg; eau, 25 mg). Cette affinité implique l'existence de deux molécules d'eau de constitution, auxquelles nous avons pu substituer d'ailleurs 2 NH_3. Le produit correspond à la formule $\text{Co-II}(H_2O)_2(C_5H_3N_4S)_2$ (IV). Insoluble dans l'eau et dans les acides, il a la propriété d'être très soluble dans les solutions alcalines.

Tous les complexes de cobalt et de mercaptopurine, étudiés précédemment ([2]) comme ceux de la présente série, se dégradent sous l'action de la chaleur d'une façon analogue. Le début de la courbe thermogravi-

métrique établie à l'air et à 150°/h se trouve modifiée dans le cas des dérivés contenant des groupes hydroxyles, qui se décomposent au voisinage des températures auxquelles s'enregistre la perte de l'eau liée. Après 250°, le phénomène reste le même. Dans le cas de (IV), l'allure du début de la courbe correspond uniquement à la perte de l'eau et de 200 à 250°, le produit déshydraté reste stable. Ensuite s'effectue une oxydation lente jusqu'à 400°, dégagement de SO_2; de 400 à 500°, destruction rapide de la molécule organique, et formation de $CoSO_4$ et Co_3O_4; de



ou

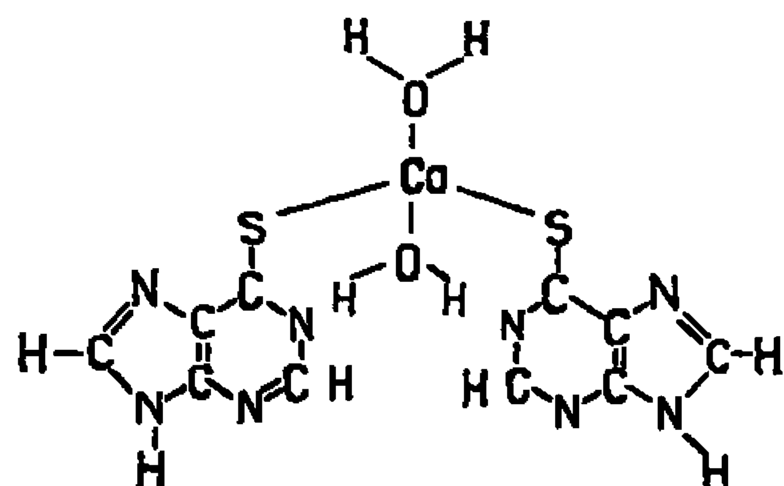


Schéma (IV)

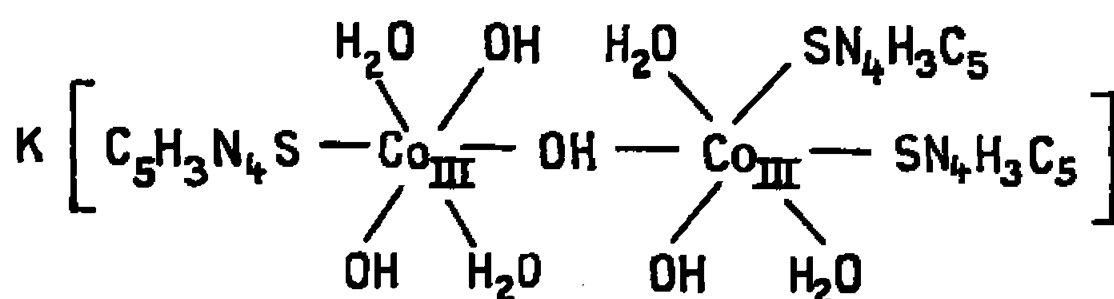


Schéma (V)

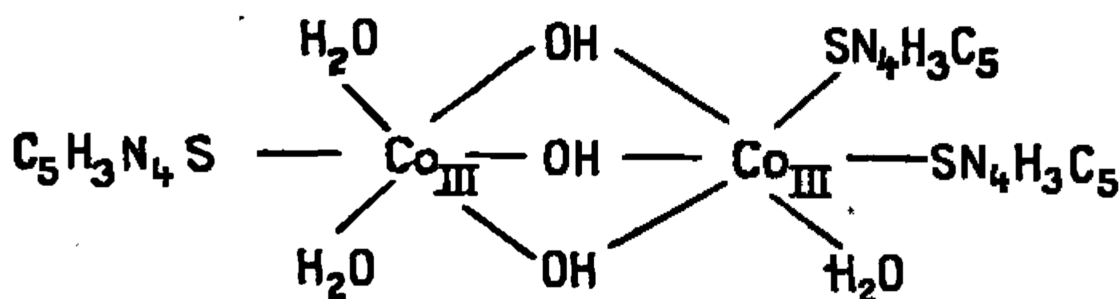


Schéma (VI)

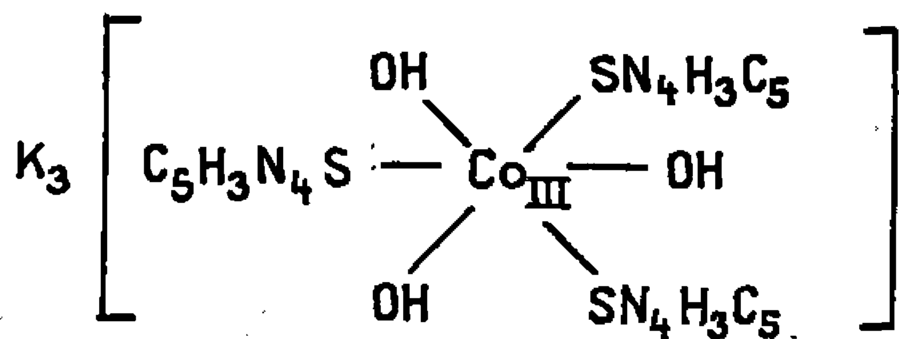


Schéma (VII)

650 à 770°, décomposition de SO_4Co en CoO et SO_3; vers 920°, transformation de Co_3O_4 en CoO qui s'inverse lors du refroidissement (identification par diag. rayons X). Pour les produits renfermant du potassium, on trouve en outre K_2SO_4; l'oxyde de cobalt reste sous la forme CoO. En opérant sous atmosphère d'azote en régime quasi statique, la combustion d'abord retardée, devient explosive vers 850°; que le composé renferme ou non des groupes hydroxyles, le résidu refroidi est formé d'un mélange de sulfure S_3Co_4 cubique et de cobalt cubique; le mode opératoire conditionne la formation d'une phase cubique stable du cobalt ([4]).

La courbe de titrage conductimétrique de (IV) en suspension dans l'eau (10^{-3} M), confirme l'absence de fonction basique. Paramagnétique, il suit la loi de Curie-Weiss de 79 à 293°K. La susceptibilité χ du cobalt

par gramme, s'exprime par la relation $\chi(T + 13) = 6\,930.10^{-6}$. Moment magnétique $\mu_B = 4,67$ magnétons de Bohr. Au cours de la déshydratation, la relation précédente reste sensiblement vérifiée.

D'après ces données, le cobalt tétraédrique, serait lié au soufre ionisé des deux molécules de mercaptopurine et aux deux molécules d'eau, avec possibilité de formation de ponts d'hydrogène sur les atomes d'azote en position (1), schéma (IV). Ces résultats confirment la monocoordinence de la mercaptopurine. La proximité des atomes d'azote en position (1) et du cobalt, permettrait d'envisager, pour les produits déshydratés considérés au voisinage de 200°C, une dicoordinence occasionnelle et momentanée de la mercaptopurine.

L'oxydation de (IV) s'effectue d'après le mode opératoire décrit précédemment ([2]). Après addition d'hydroxyde de potassium, rapport des réactifs OH/Co = 2, la solution (pH 12,6) est additionnée d'éthanol jusqu'à précipitation totale. Également, le centrifugat fortement coloré présente la propriété de précipiter par l'oxyde d'éthyle.

1° On lave la fraction de précipitation alcoolique par centrifugation à l'alcool pour éliminer la potasse en excès, au mélange alcool-éther, puis à l'éther, et l'on purifie le solide soluble dans l'eau par précipitations successives. D'après les résultats analytiques, rapport M/Co voisin de 3/2; présence de potassium : K/Co initialement de l'ordre de 0,8 se fixe à 0,5 pour les corps plusieurs fois précipités. Formule globale : $(Co\text{-}III)_2$, $(OH)_4$ $(C_5H_3N_4S)_3$, K, 4 H_2O (V).

Solubilité de l'ordre de 10 % pour les produits récemment préparés, insolubilité dans les acides. Le spectre d'absorption lumineuse indique une absorption continue dans le visible, un maximum secondaire dans l'ultraviolet (3 200 Å, $\log \varepsilon = 4,40$). La courbe de titrage potentiométrique par les acides (pH 10,15, 10^{-3} M), présente une chute brusque jusqu'au début du palier de précipitation, à pH 6,30. Celle de titrage conductimétrique, effectuée dans les mêmes conditions, montre trois points de discontinuité. Ces trois fonctions basiques faibles laissent supposer la dissimulation d'un groupe hydroxyle. Le composé est paramagnétique; de 79 à 293°K, $\chi(T + 34) = 4\,540.10^{-6}$; $\mu_B = 3,66$, valeur anormale comme pour (II) et (III) justiciable de la même interprétation ([2]). D'après ces résultats, les deux atomes de cobalt, vraisemblablement octaédriques, de spin élevé, seraient liés entre eux par un pont ol, schéma (V).

Le produit d'acidification de (V) a été isolé à partir d'une solution aqueuse concentrée ($4,5.10^{-2}$ M). Bien qu'on note une prise en masse pour un équivalent d'acide, il fut ajouté 2 équiv. HCl (pH 5,17). Le précipité, lavé à l'alcool, à l'éther, ne renferme ni potassium, ni chlore. L'analyse conduit au rapport M/Co = 3/2 et à la composition globale Co_2, $(OH)_3$, $(C_5H_3N_4S)_3$, 3 H_2O. Insoluble dans l'eau et les acides, peu soluble dans les solutions alcalines. Paramagnétique; de 79 à 293°K : $\chi(T + 29) = 5\,400.10^{-6}$; $\mu_B = 3,82$. La courbe de titrage conducti-

métrique d'une suspension aqueuse 10^{-3} M n'indique pas de fonction basique titrable : dissimulation des groupes hydroxyles sous la forme d'un triple pont ol, schéma (VI).

2° Le centrifugat alcoolique, après séparation de (V) est additionné d'oxyde d'éthyle. Il se forme une laque brun rouge. Séparée par décantation, dissoute dans l'éthanol, elle est précipitée à nouveau par l'oxyde d'éthyle, opération répétée plusieurs fois.

D'après les résultats analytiques, M/Co = 3, K/Co = 3, composition chimique : Co, (OH_3), $(C_5H_3N_4S)_3$, K_3, nH_2O, (VII), n voisin de 3 atteint la valeur 6 pour le produit déliquescent laissé à l'air. Dans ce cas d'une eau d'hydratation, la reprise de poids du produit anhydre est lente (24 h; p. d'essai, 147 mg; eau, 13 mg; $n = 3$; 48 h; eau, 26 mg; $n = 6$). Les courbes de titrages conductimétrique et potentiométrique (pH 10,15, 10^{-3} M), indiquent trois basicités faibles titrables, dont la neutralisation se traduit dans les deux cas par une discontinuité nette et une précipitation en masse de la solution. Contrairement aux autres substances isolées, (VII) est diamagnétique : cobalt octaédrique et de bas spin, schéma (VII).

Les polarogrammes des complexes solubles (II), (V) et (VII), confirment le degré d'oxydation III du cobalt. Par comparaison avec une solution témoin de chlorure cobalteux, l'intensité du courant de diffusion indique une très forte dissimulation du cobalt.

(*) Séance du 6 mars 1967.

(1) Avec la collaboration technique de Mme Mireille Morel; pour les mesures de susceptibilité magnétique, de M. Yervan Peltekian.

(2) D. Colaïtis et J. Brigando, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1035.

(3) A. Ghosh et S. Chatteyee, *J. inorg. and nucl. chem.*, 26, n° 8, 1964, p. 1459.

(4) M. Figlarz, *Thèse*, Paris, 1966.

(*Chimie des Solides, Sorbonne,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e
et *Chimie IV, Faculté des Sciences,*
9, *quai Saint-Bernard, Paris,* 5e.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Masses moléculaires du polyacénaphtylène.* Note (*) de MM. **Philippe Lacroix** et **Jean-Claude Muller**, présentée par M. Maurice Letort.

Nous avons mesuré les coefficients K et α de la relation

$$(\eta) = K(\overline{M}_w)^\alpha$$

entre la viscosité intrinsèque $[\eta]$ d'échantillons de polyacénaphtylène et leur masse moléculaire moyenne en poids $\overline{M}_w$. Ces coefficients, déterminés sur des polymères non fractionnés, sont pratiquement identiques à ceux rapportés dans la littérature et relatifs à des polymères fractionnés. Il semble donc que dans le cas du polyacénaphtylène la dispersion des masses moléculaires n'intervienne pas, ce qui n'est pas le cas pour tous les polymères.

L'amorçage de la polymérisation de l'acénaphtylène peut être de nature radicalaire, ionique ou radiochimique. L'étude systématique de la polymérisation radiochimique de ce monomère en phases liquide et solide nous a conduits à établir la relation liant la viscosité intrinsèque $[\eta]$ du polymère à sa masse moléculaire moyenne en poids $\overline{M}_w$. Moacanin et coll. [1] ont déterminé cette relation avec des échantillons de polymères préparés par amorçage radicalaire et fractionnés par précipitations avec le couple benzène-méthanol. Pour la poursuite de notre travail il importait de voir en quelle mesure la relation établie par ces auteurs :

$$[\eta] = 5{,}3 . 10^{-5} (\overline{M}_w)^{0{,}68}$$

pouvait s'appliquer à du polymère non fractionné et préparé par amorçage radiochimique.

TABLEAU I.

Mode de préparation.	Viscosité intrinsèque $[\eta]$ (dl/g).	Masse moléculaire moyenne en poids M_w.	Rayon de giration $\bar{\rho}$ (Å²).	Second coefficient du Viriel A_2 (*) (ml/g²).	Masse moléculaire moyenne en nombre $\overline{M}_n$.	Second coefficient du Viriel A_2 (ml/g²).
R.......	0,01	–	–	–	830 (***)	–
R.......	à 0,03	–	–	–	770 (***)	–
I.......	0,05	–	–	–	1500 (***)	–
TV.....	0,21	$0{,}12$ (5). 10^6	70	$1{,}2 . 10^{-4}$	$0{,}72 . 10^5$ (**)	$8{,}6 . 10^{-4}$
PE.....	0,25	0,26 »	195	0,7 »	–	–
TV.....	0,37	0,34 »	230	0,8 »	$0{,}84 . 10^5$ (**)	$42{,}10^{-4}$
TA.....	0,42	0,39 »	180	1,2 »	–	–
R.......	0,65	0,74 »	305	1,1 »	–	–
TV.....	0,76	1,09 »	470	1,0 »	–	–
TA.....	0,92	1,21 »	420	1,0 »	»	–
TV.....	1,26	1,90 »	545	1,0 »	»	–

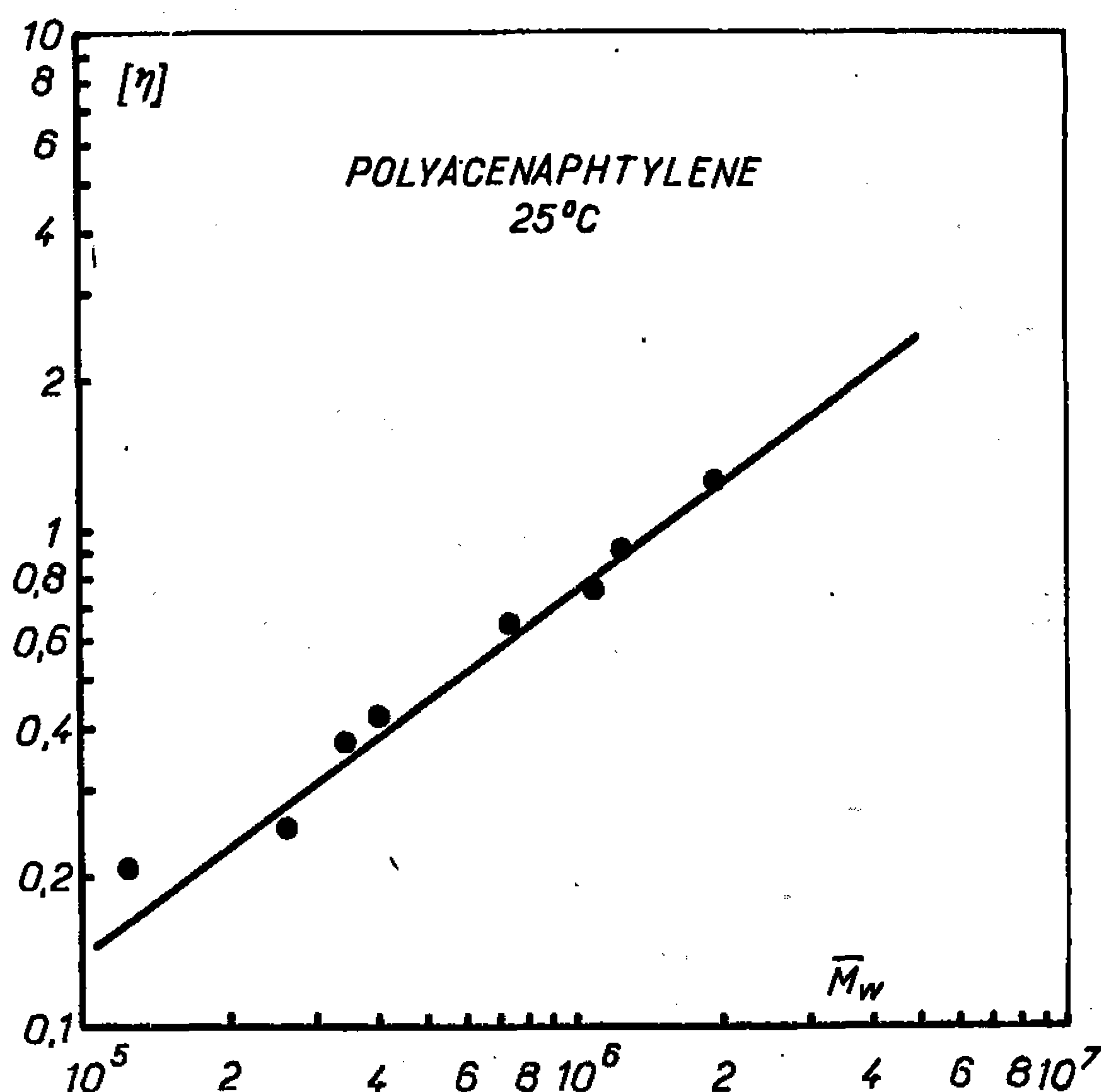
(*) Valeur obtenue par diffusion de la lumière.
(**) Valeur obtenue par osmométrie.
(***) Valeur obtenue par cryoscopie.

Nous avons préparé à cet effet des échantillons de polymère par différents modes d'amorçage.

1. *Thermique* : Le monomère étant chauffé pendant un certain temps sous vide (TV) ou à l'air (TA).

2. *Radiochimique* (R) : Le monomère étant irradié sous vide.

3. *Radiochimique suivi de post-effet* (PE) : Obtenu par réchauffement à 85°C du monomère irradié à température ambiante sous vide.



4. *Ionique* (I) : Le polymère étant obtenu à côté de diacénaphtylidène lors de la dimérisation de l'acénaphtylène en solution dans l'acide acétique glacial sous l'influence de traces d'acide chlorhydrique ([2]).

Les masses moléculaires moyennes en poids ont été mesurées par diffusion de la lumière dans le benzène à 25°C et les viscosités intrinsèques également dans le benzène à 25°C en utilisant la loi de Schulz et Blaschke ([3]); pour certains échantillons on a mesuré la masse moléculaire moyenne en nombre par cryoscopie dans le benzène, pour d'autres par osmométrie dans le benzène à 25°C. Les résultats qui sont portés sur le tableau I permettent de tracer la courbe 1.

Le rapport des masses moléculaires moyennes en poids et en nombre :

$$1,74 < \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} < 4,05$$

permet de constater que ces échantillons sont polydispersés. Ce résultat est confirmé par les valeurs des viscosités intrinsèques obtenues après précipitation fractionnée d'un polyacénaphtylène préparé par amorçage

radiochimique : la première fraction a une viscosité intrinsèque de 0,12, la seconde de 0,10, la troisième de 0,05 et la quatrième de 0,4 $dl.g^{-1}$.

La figure montre cependant qu'on retrouve pratiquement la même relation

$$[\eta] = 5,43.10^{-3} (\overline{M}_w)^{0,693}$$

Il semble donc que, quel que soit le mode d'amorçage du polymère — radiochimique, thermique ou cationique —, on retrouve la même relation entre la viscosité intrinsèque et la masse moléculaire moyenne en poids.

Par ailleurs, la relation proposée par Moacanin et coll., bien qu'obtenue à partir d'échantillons fractionnés, semble rester valable pour nos échantillons polydispersés. Signalons qu'il en est de même, par exemple, pour le polyacrylonitrile dans la diméthylformamide [4] ou le polyméthacrylate de méthyle atactique dans l'acétone, la butanone [5], le benzène [6] ou le nitroéthane [7]. Par contre, on a trouvé des relations différentes selon que le polymère est fractionné ou non, par exemple dans le cas du polyéthylène basse pression dans la décalinc [8], du polypropylène atactique dans la décaline [9] ou du polyacétate de vinyle dans l'acétone [10], ce qui montre que cette propriété que nous avons mise en évidence pour le polyacénaphtylène n'est pas générale.

(*) Séance du 13 mars 1967.

(1) J. Moacanin, A. Rembaum et R. K. Laudenslager, *Amer. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, Pol. preprints, 4, n° 2, 1963, p. 179.
(2) J. Dolinski et K. Dziewonski, *Ber.*, B, 2, 1915, p. 1917.
(3) G. V. Schulz et F. Blaschke, *J. Prakt. Chem.*, 158, 1941, p. 130.
(4) W. R. Krigbaum et A. M. Kotliar, *J. Pol. Sc.*, 32, 1958, p. 232.
(5) F. W. Billmeyer et C. B. de Than, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 4763.
(6) S. Krause et E. Cohn-Ginsberg, *Polymer*, 3, 1962, p. 565.
(7) E. F. Cassassa et W. H. Stockmayer, *Polymer.*, 3, 1962, p. 53.
(8) P. S. Francis, R. G. Cooke et J. A. Elliott, *J. Pol. Sc.*, 31, 1958, p. 453; P. M. Henry, *Ibid.*, 36, 1959, p. 3.
(9) J. B. Kinsinger et R. E. Hughes, *J. Phys. Chem.*, 63, 1959, p. 2002; L. Westerman, *J. Pol. Sc.*, A, 1, 1963, p. 411.
(10) S. N. Chinai, P. S. Scherer et D. W. Levi, *J. Pol. Sc.*, 17, 1955, p. 117; M. Matsumo et Y. Ohyanagi, *Ibid.*, 46, 1960, p. 441.

(*Centre d'Études et Recherches des Charbonnages de France, Verneuil-en-Halatte, Oise.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la susceptibilité magnétique du bifluorure d'argent.*
Note (*) de Mme PIERRETTE CHARPIN, MM. ALBERT JOSÉ DIANOUX, HUBERT MARQUET-ELLIS et NGUYEN-NGHI, présentée par M. Francis Perrin.

Les mesures de susceptibilité magnétique effectuées jusqu'à 8°K révèlent le caractère faiblement ferrimagnétique du bifluorure d'argent AgF_2.

Dans une Note précédente [1], nous avons proposé une nouvelle méthode de préparation du bifluorure d'argent AgF_2 par fluoration du monofluorure d'argent AgF avec le trifluorure de chlore ClF_3.

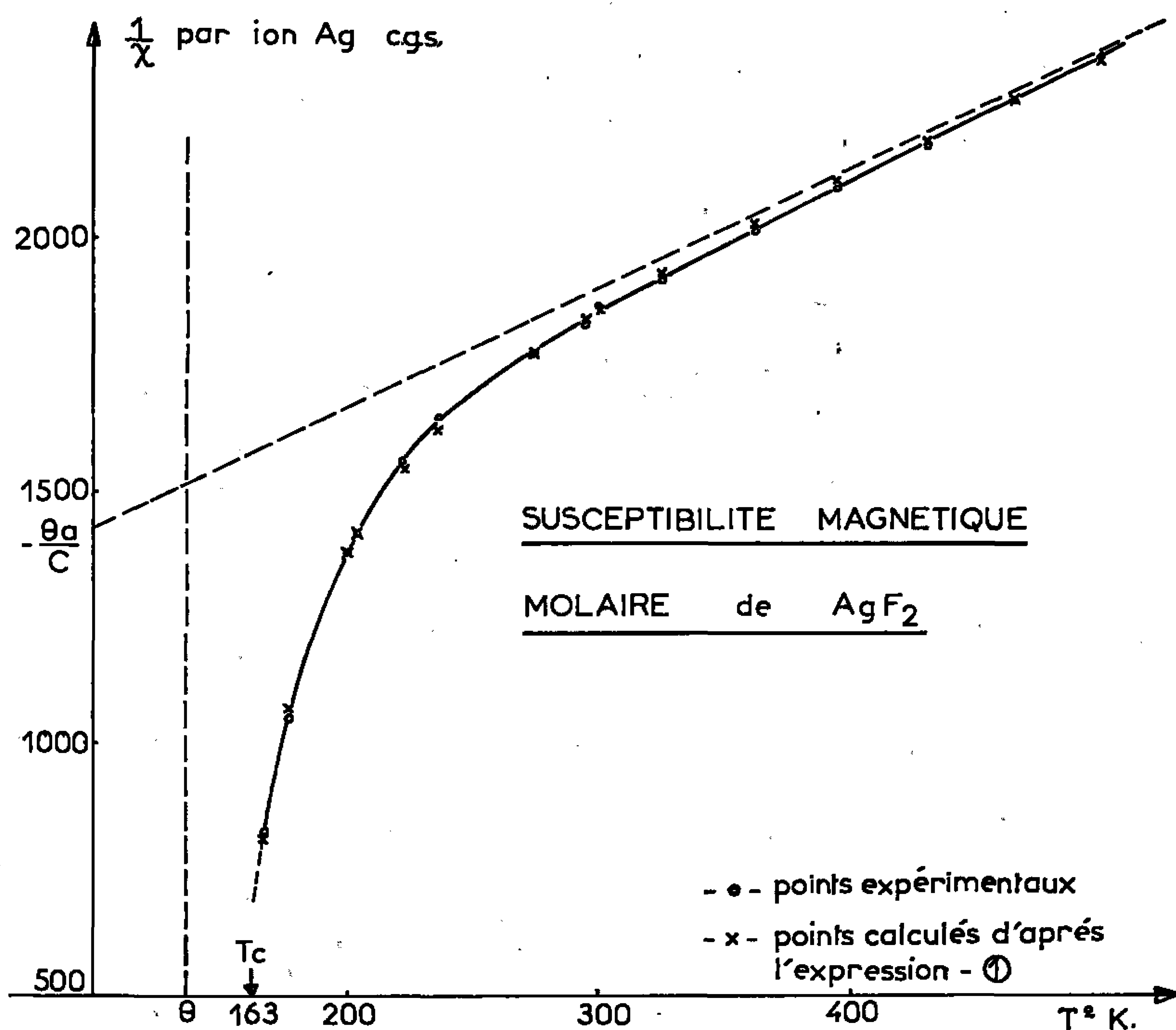


Fig. 1.

La susceptibilité magnétique de AgF_2 est mesurée entre 500 et 8°K par la méthode de Faraday, avec l'appareillage décrit par ailleurs [2]. Pour les températures inférieures à 90°K, nous utilisons un type différent de cryostat, rempli d'hélium liquide à température réglable à moins de 1° près (en particulier, entre 8 et 12°K, la précision est d'environ 0,02).

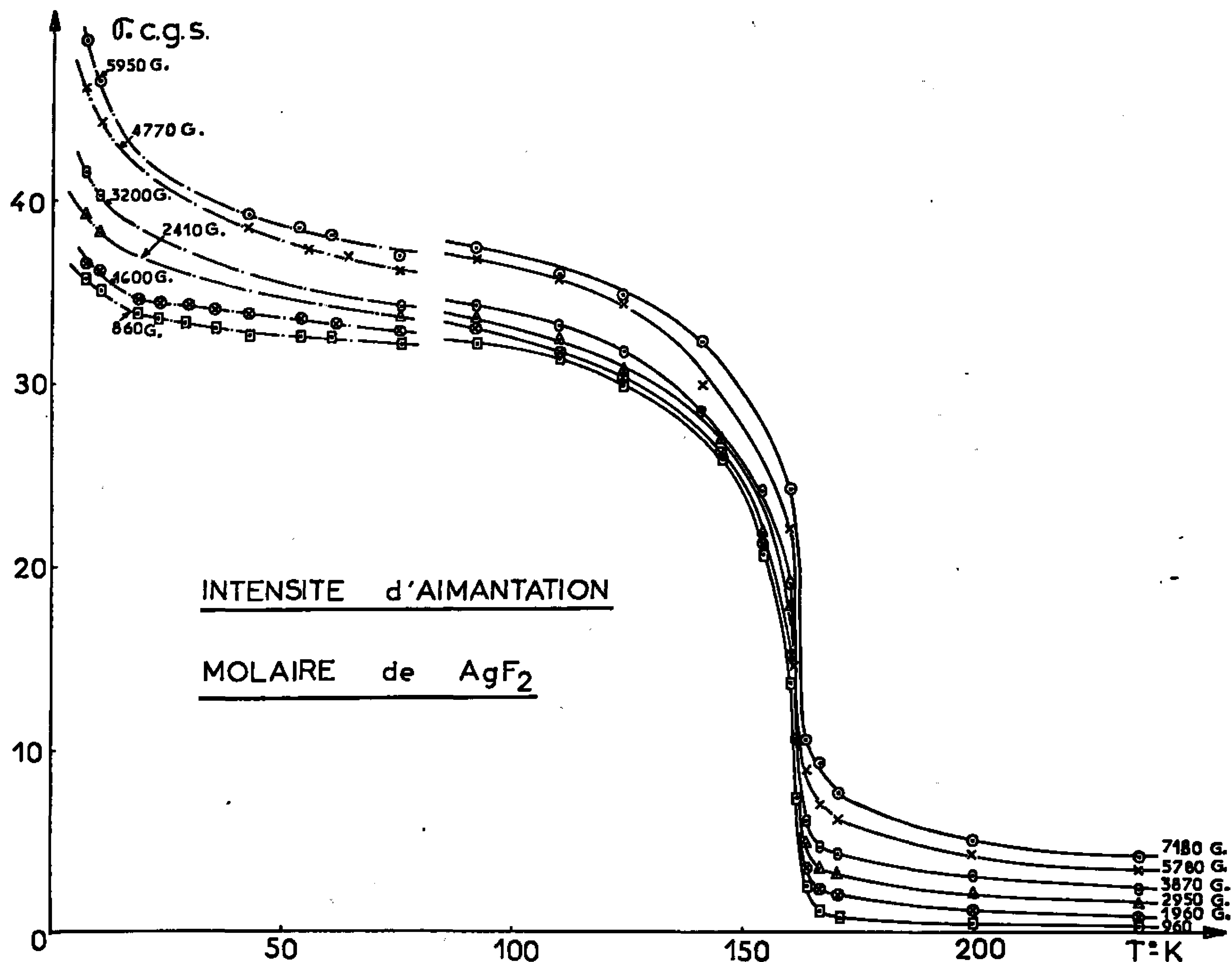


Fig. 2.

AgF_2 présente une température de Curie de 163°K, résultat déjà signalé par W. Klemm et E. Gruner ([3]). Au-dessus de cette valeur, sa susceptibilité magnétique molaire varie avec la température selon la loi expérimentale

$$\frac{1}{\chi_m} = \frac{1}{C}\left[T - \theta_a - \frac{\theta_b^2}{T - \theta}\right],$$

avec

$$C = 0,50 \pm 0,06\ \text{cm}^3.\text{degré}.\text{mole}^{-1}; \quad \theta_a = -715 \pm 66^\circ\text{K};$$
$$\theta_b = 119 \pm 19^\circ\text{K}; \ \theta = 137 \pm 7^\circ\text{K},$$

caractéristique d'un comportement ferrimagnétique ([4]) (*fig.* 1). On en déduit un moment magnétique effectif $\mu_{\text{eff}} = 2,0 \pm 0,12\ \mu_B$.

La variation en fonction de la température de l'intensité d'aimantation molaire σ_m pour différents champs magnétiques (mesurés à environ 100 œrsteds près) est représentée sur la figure 2. Nous remarquons que σ_m croît nettement en dessous de 15°K et que la saturation n'est pas atteinte avec les champs mis en œuvre. Pour obtenir d'une façon précise le moment à saturation, des mesures à champs plus élevés et à températures plus

basses seraient nécessaires. Néanmoins, la valeur, obtenue par extrapolation, est très faible et comprise entre 0,9 et $1,3.10^{-2}$ μβ/atome d'argent.

(*) Séance du 14 novembre 1966.

(1) P. CHARPIN, A. J. DIANOUX, H. MARQUET-ELLIS et NGUYEN-NGHI, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1359.

(2) NGUYEN-NGHI, H. MARQUET-ELLIS et A. J. DIANOUX, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4683.

(3) E. GRUNER et W. KLEMM, *Die Naturwissenschaften*, 4, 1937, p. 59.

(4) J. B. GOODENOUGH, *Magnetism and the Chemical Bond*, Interscience Publishers, John Wiley and Sons, 1963, p. 89.

(*Département de Physicochimie,*
Centre d'Étude nucléaire de Saclay,
B. P. nº 2, *Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Variétés polymorphiques du carbonate thalleux, étude cristallographique à basse température.* Note (*) de M. **Aymond Tranquard**, Mlle **Claude Lacassagne**, Mme **Marie-José Boinon**, MM. **Lucien Capella** et **Roger Cohen-Adad**, présentée par M. Paul Pascal.

Le carbonate de thallium anhydre se présente sous trois formes allotropiques. Les températures de transition entre ces formes sont les suivantes : $\gamma \rightleftharpoons \beta$, 200°C; $\beta \rightleftharpoons \alpha$, 263°C. La température de fusion se situe à 264°C. La forme γ stable à basse température cristallise dans le système monoclinique : P_{2_1} ou $P_{2_1/m}$; 4 molécules par maille; $a = 7{,}52$ Å; $b = 5{,}39$ Å; $c = 10{,}59$ Å; l'angle $\beta = 94°47'$.

Les premières mesures sur le carbonate de thallium, Tl_2CO_3, sont dues à Lamy ([1]) et à Crookes [([2]), ([3])]. Le point de fusion du sel a été déterminé quelques années plus tard par Carnelley ([4]). Enfin, Vorlander, Hollatz et Filscher ([5]) ont mis en évidence un point de transition polymorphique du carbonate à 228°C.

Nous avons entrepris l'étude du carbonate de thallium en faisant appel à l'analyse thermique directe et différentielle ainsi qu'à l'analyse radiocristallographique.

Nous avons initialement utilisé du carbonate thalleux commercial purifié par recristallisations successives en milieu aqueux. Le produit obtenu est anhydre et présente, à l'analyse thermique différentielle, trois accidents :

Le premier, vers 200°C, est mal défini en température; le second, à 228°C, correspond à un effet thermique très variable, suivant la provenance de l'échantillon. A 260°C, on observe la fusion. Une étude radiocristallographique à la température ordinaire montre que le spectre présente trois raies inindexables et d'intensité variable suivant les échantillons.

Ces anomalies peuvent s'expliquer par la présence d'impuretés. Nous avons donc cherché à préparer un produit pur et nous nous sommes adressés à trois méthodes différentes :

a. oxydation d'un métal très pur [99,999 % par une solution d'eau oxygénée dans un courant de CO_2 ([6])];

b. recristallisation très lente d'un produit commercial conduite entre 70°C et la température ordinaire, après précipitation et séparation préalable d'une partie des cristaux;

c. double décomposition entre le carbonate de sodium et le sulfate thalleux.

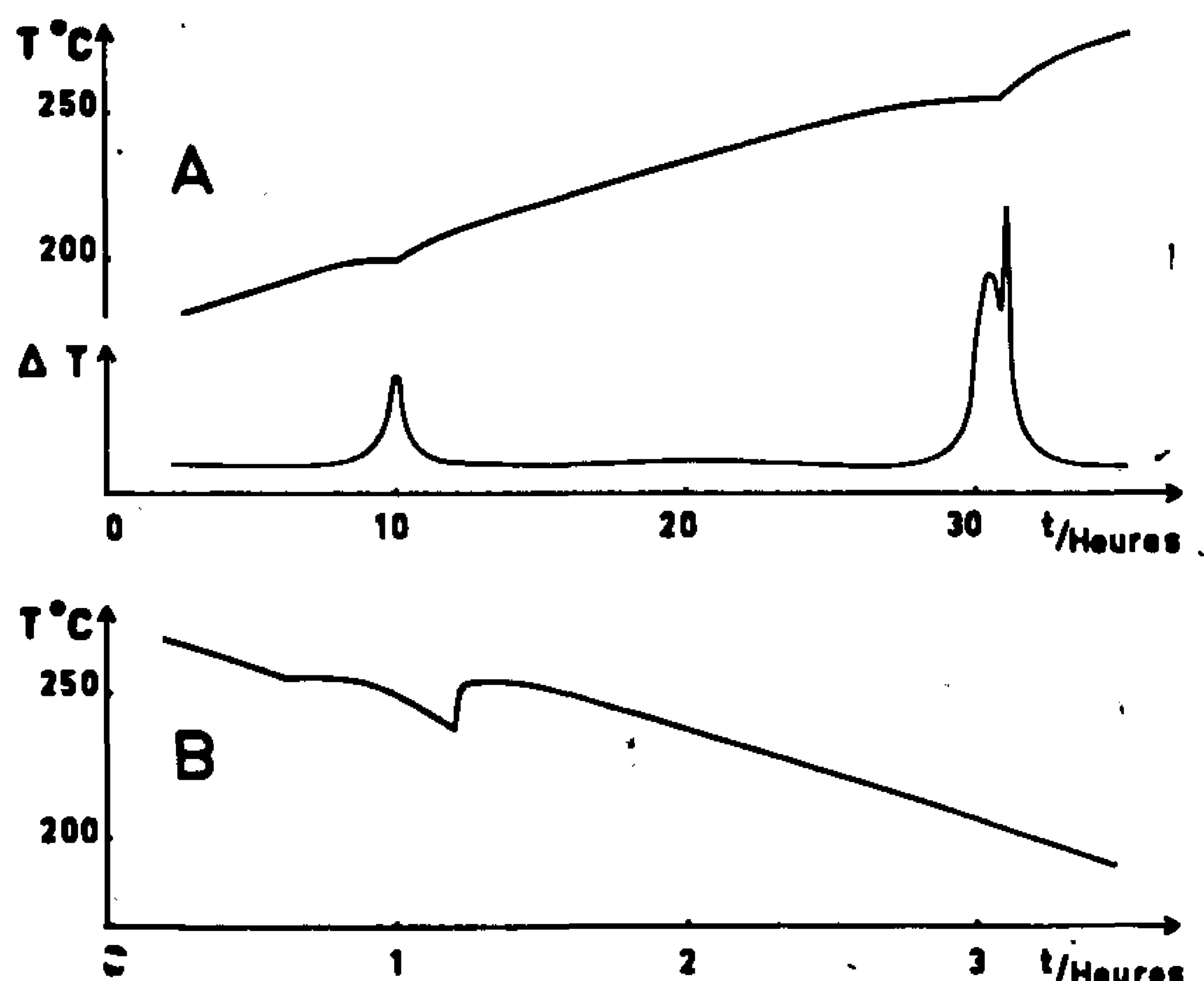
Par double décomposition, on obtient des cristaux blanc sale. Les analyses thermique et radiocristallographique conduisent à des résultats identiques à ceux du produit commercial (accident à 228°C et raies non indexables).

Les produits obtenus par les procédés (*a*) et (*b*) se présentent sous la forme d'aiguilles de 5 à 6 mm de long, translucides et d'éclat adamantin.

Ils correspondent au carbonate thalleux pur : leurs radiogrammes sont identiques et intégralement indexables. A l'analyse thermique différentielle, on observe deux pics : l'un à 200°C, l'autre à la fusion; l'accident thermique à 228°C a disparu (*fig.* A).

L'étude du spectre de Debye et Scherrer de part et d'autre du palier à 200°C montre que cet accident thermique correspond à la transition entre deux variétés allotropiques.

L'accident le plus élevé n'est pas simple; par analyse thermique directe au refroidissement, on observe un palier à 264°C suivi d'une recalescence et d'une amorce de palier à température très voisine de 264°C (*fig.* B).



Pour préciser ce phénomène, nous avons dû construire un appareil d'analyse thermique différentielle à pouvoir de résolution élevé. Dans ces conditions, le pic de fusion se dédouble (*fig.* A) :

Le carbonate thalleux se manifeste donc sous trois variétés allotropiques :

γ stable à la température ordinaire;

β stable entre 200 et 263°C;

α entre 263°C et la fusion.

Le corps pur fond à 264°C.

L'étude radiocristallographique de la phase γ est effectuée, pour limiter l'absorption des rayons X, sur des aiguilles très fines (diamètre 1/10 de millimètre) obtenues à partir de très faibles quantités de solution isolées en tubes capillaires. Les diagrammes de cristal tournant et de Weissenberg confirment la symétrie monoclinique.

$$\left.\begin{aligned} a &= 7{,}52\,\text{Å} \pm 0{,}01\,\text{Å} \\ b &= 5{,}39\,\text{Å} \pm 0{,}01\,\text{Å} \\ c &= 10{,}59\,\text{Å} \pm 0{,}01\,\text{Å} \end{aligned}\right\}\ a : b : c :: 1{,}3952 : 1 :: 1{,}9647.$$

La recherche de l'angle β a conduit à 95° en première approximation. Pour les calculs, la valeur de 94°47′ donnée par Lamy et Des Cloizeaux [7] a été retenue.

Les réflexions sur les plans, observées par les méthodes de Weissenberg et de précession d'une part, puis par la méthode du rétigraphe d'autre part, obéissent aux conditions suivantes :

$$h\,k\,l:\quad h+k+l=2n;$$
$$h\,0\,l:\quad h+l=2n;$$
$$0\,k\,0:\quad k=2n$$

qui déterminent le groupe spatial P_{2_1} ou $P_{2_1/m}$.

La densité mesurée est de 7,24. Pour Z = 4 molécules par maille, la densité calculée est 7,27.

La position de l'axe A_2 selon $b = 5{,}39$ Å a été vérifiée par diagramme de Laue.

TABLEAU I.

d_{mes}	d_{cal}	p, q, r.	$\frac{I}{I_0}$
6,36	6,37	$\bar{1}$ 0 1	6
5,88	5,88	1 0 1	5
5,27	5,26	0 0 2	3
4,80	4,81	0 1 1	3
4,38	4,38	1 1 0	40
3,75	3,75	2 0 0	20
3,46	3,46	$\bar{1}$ 1 2	100
3,29	3,30	1 1 2 $\bar{1}$ 0 3	85
3,18	3,19	$\bar{2}$ 0 2	85
3,09	3,09	1 0 3	20
2,95	2,95	0 1 3 2 0 2	60
2,91	2,91	2 1 1	75
2,70	2,70	0 2 0	75
2,64	2,64	0 0 4	95
2,48	2,48	$\bar{1}$ 2 1 $\bar{3}$ 0 1	40
2,39	2,40 2,39	0 2 2 $\bar{2}$ 1 3 3 0 1	25
2,31	2,31	$\bar{1}$ 1 4	60
2,27	2,27	3 1 0	40
2,25	2,25	$\bar{2}$ 0 4	10
2,24	2,24	2 1 3	7
2,19	2,19	2 2 0	30
2,12	2,13	$\bar{3}$ 0 3	15
2,09	2,09	$\bar{1}$ 2 3	15
2,07	2,08	$\bar{1}$ 0 5 2 0 4	20
2,05	2,06	$\bar{2}$ 2 2	50
2,03	2,03	1 2 3 3 1 2	30
1,99	1,99	1 0 5 2 2 2	40
1,96	1,96 1,95	3 0 3 0 1 5	40
1,88	1,88	0 2 4 4 0 0	35
1,83	1,83	$\bar{3}$ 2 1	11
1,81	1,81	$\bar{4}$ 0 2	11
1,79	1,79	3 2 1 $\bar{3}$ 1 4	65
1,77	1,77	0 3 1	30
1,72	1,73 1,72	$\bar{2}$ 2 4 4 1 1 4 0 2	25
1,69	1,69	2 1 5 $\bar{3}$ 0 5	50
1,66	1,67 1,66	$\bar{3}$ 2 3 $\bar{1}$ 1 6 3 1 4	30
1,64	1,65	$\bar{2}$ 0 6 2 2 4 $\bar{1}$ 2 5	50
1,61	1,61	1 1 6	20
1,60	1,60	0 3 3 1 2 5 $\bar{4}$ 0 4	35
1,59	1,59	3 2 3	40
1,53	1,54	4 1 3	30
1,50	1,50	$\bar{1}$ 0 7 5 0 $\bar{1}$	20
1,47	1,47	4 0 4 $\bar{1}$ 3 4 5 0 1	35
1,46	1,46	1 0 7	15
1,45	1,45	0 1 7 4 2 2 $\bar{3}$ 1 6	35
1,42	1,42 1,41	5 0 3 $\bar{5}$ 1 2 $\bar{4}$ 1 5	15
1,40	1,40 1,39	$\bar{2}$ 2 6 $\bar{2}$ 1 7	15
1,37	1,37	$\bar{4}$ 2 4 0 3 5	10

Les formes observées le plus fréquemment sur les cristaux purs sont $\{001\}$, $\{101\}$ et $\{10\bar{1}\}$. Nous n'avons pas pu confirmer l'existence des formes signalées par Groth ([8]).

L'indexation des raies du diagramme de poudre est donnée dans le tableau I.

Plus complète que celle obtenue par R. S. Mitchell ([9]) sur un produit d'origine indéterminée, notre indexation en diffère aussi par certaines intensités. Par contre, le radiogramme de poudre est différent de celui de la fiche A. S. T. M.

Cette étude a permis de montrer que le carbonate thalleux se manifeste sous trois variétés allotropiques. L'accident à 228°C, signalé dans la bibliographie, n'est pas dû au carbonate thalleux mais semble lié à la présence d'une impureté. L'étude cristallographique complète de la variété γ à basse température a été effectuée, celle des autres variétés est en cours.

(*) Séance du 13 mars 1967.

(1) A. Lamy, *Comptes rendus*, 55, 1862, p. 838.
(2) W. Crookes, *Chem.*, 8, 1863, p. 231.
(3) W. Crookes, *J. Chem. Soc.*, 17, 1864, p. 128.
(4) T. Carnelley, *J. Chem. Soc.*, 33, 1878, p. 273.
(5) D. Vorlander, J. Hollatz et J. Fischer, *Ber.*, 65, 1932, p. 536.
(6) A. Tranquard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967 (sous presse).
(7) A. Lamy et A. des Cloizeaux, *Ann. Chim. Phys.*, 4, n° 17, 1869, p. 310.
(8) P. Groth, *Chemische Krystallographic*, 2, 1908, p. 193-194.
(9) R. S. Mitchell, *Z. Kristallogr. Dtsch*, 123, n° 5, 1966, p. 399-400.

(*Laboratoire de Chimie* 1er *Cycle II*,
Faculté des Sciences de Lyon,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918, *Villeurbanne, Rhône*
et *Laboratoire de Cristallographie physique*,
Faculté des Sciences de Marseille,
traverse de la Barasse, Saint-Jérôme, Marseille, Bouches-du-Rhône.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la cristallisation de l'anhydride borique.* Note (*) de M. CAMILLE REYNAUD, présentée par M. Georges Chaudron.

La cristallisation de l'anhydride borique ne peut s'obtenir que si le réactif dont on part conserve pendant le traitement thermique une teneur en eau assez importante. Elle est aisée vers 220°C et se termine de manière brutale avec expulsion d'eau.

Le point de fusion de l'anhydride borique est fixé, par analyse thermique différentielle, à 480°C, valeur sensiblement plus élevée que les données antérieures.

Dans l'étude des diagrammes de phase des systèmes comprenant l'anhydride borique, les températures de changements d'état de la région qui avoisine B_2O_3 sont souvent mal déterminées.

Les travaux consacrés à l'anhydride borique ont d'ailleurs conduit à des résultats différents pour la température de fusion.

L'étude du système binaire Al_2O_3-B_2O_3 m'a conduit à préciser la température de fusion de l'anhydride borique et, pour cela, les conditions dans lesquelles cet anhydride cristallise.

PRÉPARATION DE CRISTAUX D'ANHYDRIDE BORIQUE. — Si la déshydratation de l'acide borique de départ est conduite à haute température (900°C par exemple) on obtient, dans tous les cas, un produit incristallisable. Tous les essais pour amener le liquide obtenu à cristalliser au cours du refroidissement ont échoué. Des traitements thermiques prolongés (maintien à 220°C pendant 12 semaines, ou à 300°C pendant 5 semaines) n'ont donné aucun résultat, même avec introduction de germes cristallins.

Cole et Taylor [1], Mac Culloch [2], Kracek et coll. [3] ont obtenu la cristallisation dans le produit de la déshydratation ménagée de l'acide borique à des températures de l'ordre de 200°C.

A partir de ces résultats, la technique de cristallisation mise au point est la suivante :

De l'acide borique pur (« Merck » n° 165) est maintenu à la température de 110°C dans un creuset de platine ouvert à l'air. Au bout de 3 jours, on constate que le liquide s'est légèrement opacifié. A ce moment, la température est élevée, en quelques minutes, de 110 à 220°C et maintenue à cette valeur pendant un jour. La transformation s'achève d'une manière brutale; elle s'accompagne d'une libération importante de vapeur d'eau. Le produit obtenu est un solide blanc, très dur, de surface déchiquetée.

L'ensemencement préalable permet une cristallisation plus rapide. Des cristaux d'anhydride borique (provenant d'une préparation antérieure) sont placés au fond du creuset. Ils sont recouverts d'acide borique et le tout est porté à 110°C pendant 1 h, puis à 220°C. Quelques heures après, la cristallisation se termine comme précédemment par la formation du même solide blanc. Des essais de cristallisation à partir d'acide borique technique n'ont pas montré de changement dans l'allure de la cristallisation, contrairement aux observations de Mac Culloch.

Les cristaux d'anhydride borique sont de petite taille (environ 10 μ); ils sont fortement liés les uns aux autres, constituant un assemblage difficile à dissocier. La cristallisation n'est pas toujours complète, une partie de la masse semble parfois rester sous forme de verre. Toutefois, quand elle existe, la fraction notablement vitreuse est chassée vers les parties hautes du creuset.

ANALYSE DES CRISTAUX OBTENUS. — La détermination de la teneur en eau résiduelle se fait par hydratation totale de l'anhydride : quelques grammes (M_0) de cristaux sont pesés dans l'atmosphère déshydratée d'une boîte à gants; cette masse est ensuite placée en atmosphère humide pendant plusieurs jours. Des pesées périodiques permettent d'étudier l'évolution de la transformation de l'anhydride en acide borique. A partir du moment où la masse conserve une valeur constante (M_1) l'hydratation est terminée. La masse ($M_1 - M_0$) d'eau fixée est comparée à celle nécessaire pour la réaction $B_2O_3 + 3H_2O = 2H_3BO_3$ et permet de calculer la proportion d'eau retenue par les cristaux d'anhydride borique. Cette proportion est de l'ordre de 0,3 %, toujours inférieure à 0,5 %.

Les cristaux ont été étudiés aux rayons X, au moyen d'un diagramme de poudre, en présence d'un étalon (silicium). Les positions de raies sont données dans le tableau I.

TABLEAU I.

Distances réticulaires dans l'anhydride borique cristallin.

Distances (Å).	Intensité relative.	Distances (Å).	Intensité relative.
3,429	48	1,3974	15
2,790	100	1,3221	3
2,231	46	1,2629	2
2,163	2	1,2495	3
2,092	54	1,1978	5
1,920	8	1,1727	5
1,823	7	1,1400	4
1,712	15	1,1067	2
1,5565	4	1,0808	4
1,5264	6	1,0328	4
1,4185	3		

Ces résultats sont en assez bon accord avec ceux de Berger ([4]) qui a également proposé ([5]) une structure hexagonale comprenant trois motifs B_2O_3 par maille.

ÉTUDE DE LA FUSION DES CRISTAUX D'ANHYDRIDE BORIQUE. — La température de fusion a été déterminée par analyse thermique différentielle, à l'air. Les mesures sont réalisées au moyen d'un thermocouple platine-platine rhodié (90/10), préalablement étalonné par la fusion des corps purs : $K_2Cr_2O_7$, Na_2SO_4 et KCl.

La fusion de l'anhydride borique est ainsi repérée par un pic sur la courbe différentielle, qui permet de préciser la température de changement de phase.

Une série de mesures m'a conduit à retenir la température 480 ± 2°C, nettement supérieure à celles fournies par Cole (294°), Mac Culloch (460-470°) et Kracek (450°). Les valeurs obtenues s'étalent entre 478 et 481°. Les variations sont peut-être dues à la présence de verre subsistant (en faible proportion) dans la masse cristalline.

Au refroidissement, la courbe différentielle ne révèle aucun accident, même si la montée en température a été arrêtée avant que le phénomène de fusion ait atteint la totalité de la masse. On retrouve ici les constatations faites lors de la recherche des conditions de cristallisation : une masse vitreuse et anhydre de B_2O_3 ne peut cristalliser, même avec ensemencement.

Ces expériences semblent indiquer que la cristallisation des mélanges très riches en B_2O_3 doit être difficile, sinon impossible, en l'absence rigoureuse d'eau.

(*) Séance du 13 mars 1967.

(1) S. S. Cole et N. W. Taylor, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 1648.
(2) L. Mac Culloch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 2650.
(3) C. Kracek, W. Morey et E. Merwin, *Amer. J. Sc.*, 5, 1938, p. 143.
(4) S. V. Berger, *Acta Chem. Scand.*, 7, 1953, p. 611-622.
(5) S. V. Berger, *Acta Cristallographica*, 5, 1952, p. 389.

(O. N. E. R. A., avenue de la Division-Leclerc, Châtillon-sous-Bagneux, Hauts-de-Seine.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Décomposition thermique sous vide des mercuriamidosulfates.* Note (*) de MM. **Bernard Picaud** et **Michel Capestan**, présentée par M. Georges Champetier.

La décomposition thermique à l'air des mercuriamidosulfates conduit aux sulfates avec au préalable hydrolyse entraînant la formation de mercuriamidosulfate de mercure. Sous vide, nous observons deux types de décomposition :

— Passage direct au sulfate pour le mercuriamidosulfate de baryum.

— Passage aux sulfates avec formation intermédiaire de mercuriimidodisulfates pour les mercuriamidosulfates alcalins.

Il semble que la décomposition thermique sous vide des mercuriamidosulfates, soit du même type que celle des amidosulfates.

Lors de l'étude de la décomposition thermique à l'air des mercuriamidosulfates, nous avons montré [1] que la formation de mercuriamidosulfate de mercure était due à une hydrolyse de ces mercuriamidosulfates. Il était donc logique de prévoir sous vide un mécanisme différent. Ces décompositions ont été étudiées, d'une part à l'aide d'une thermobalance Ugine-Eyraud type B 60 (tableau I) et, d'autre part, en suivant les pressions des gaz dégagés à l'aide d'un manomètre à mercure (tableau II). Les courbes de thermogravimétrie et de mesure de pression donnent des résultats analogues. Nous pouvons envisager deux types différents de décomposition pour les mercuriamidosulfates : pour les uns, passage direct au sulfate (mercuriamidosulfate de baryum); pour les autres, passage aux sulfates après formation de mercuriimidodisulfates (mercuriamidosulfates alcalins).

$Hg(HgNSO_3)_2$ commence à se décomposer vers 350°C, température légèrement inférieure à celle de décomposition à l'air. A aucun moment on n'observe la formation de $HgSO_4$. Par contre, se forme à la sortie du four sur le tube Hg_2SO_4, formé à partir des produits gazeux de décomposition. La quantité de Hg_2SO_4 formé varie d'un essai à l'autre, entraînant donc des dégagements gazeux variables. Aussi, la fin de la courbe de mesure de pression n'est-elle pas rigoureusement définie.

$Ba(HgNSO_3)_2$ anhydre se décompose dès 300°C et conduit directement à $BaSO_4$. Là encore on n'observe plus la formation de $HgSO_4$. $Ba(HgNSO_3)_2.2H_2O$ chauffé sous vide donne lieu à cette même température à la formation de $Hg(HgNSO_3)_2$.

Les courbes de décomposition des mercuriamidosulfates de potassium, sodium et lithium présentent deux paliers. Les décompositions commencent toutes vers 300°C. Les analyses radiocristallographiques et chimiques montrent que le palier B correspond à la formation de mercuriimidodisulfate suivant la réaction



$$4M(HgNSO_3) \rightarrow M_4[HgN_2(SO_3)_4] + 3Hg\uparrow + N_2\uparrow.$$

TABLEAU I.

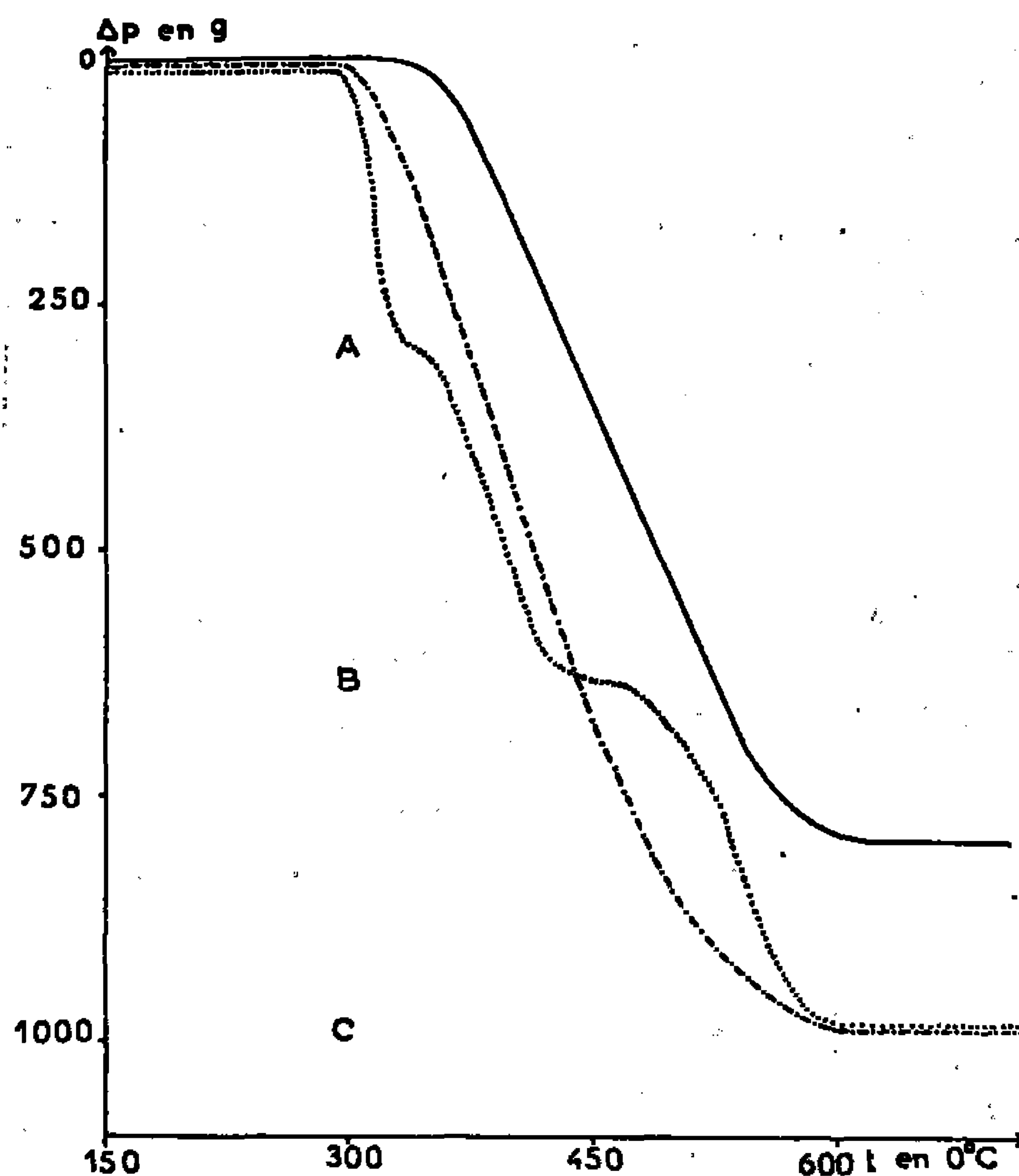
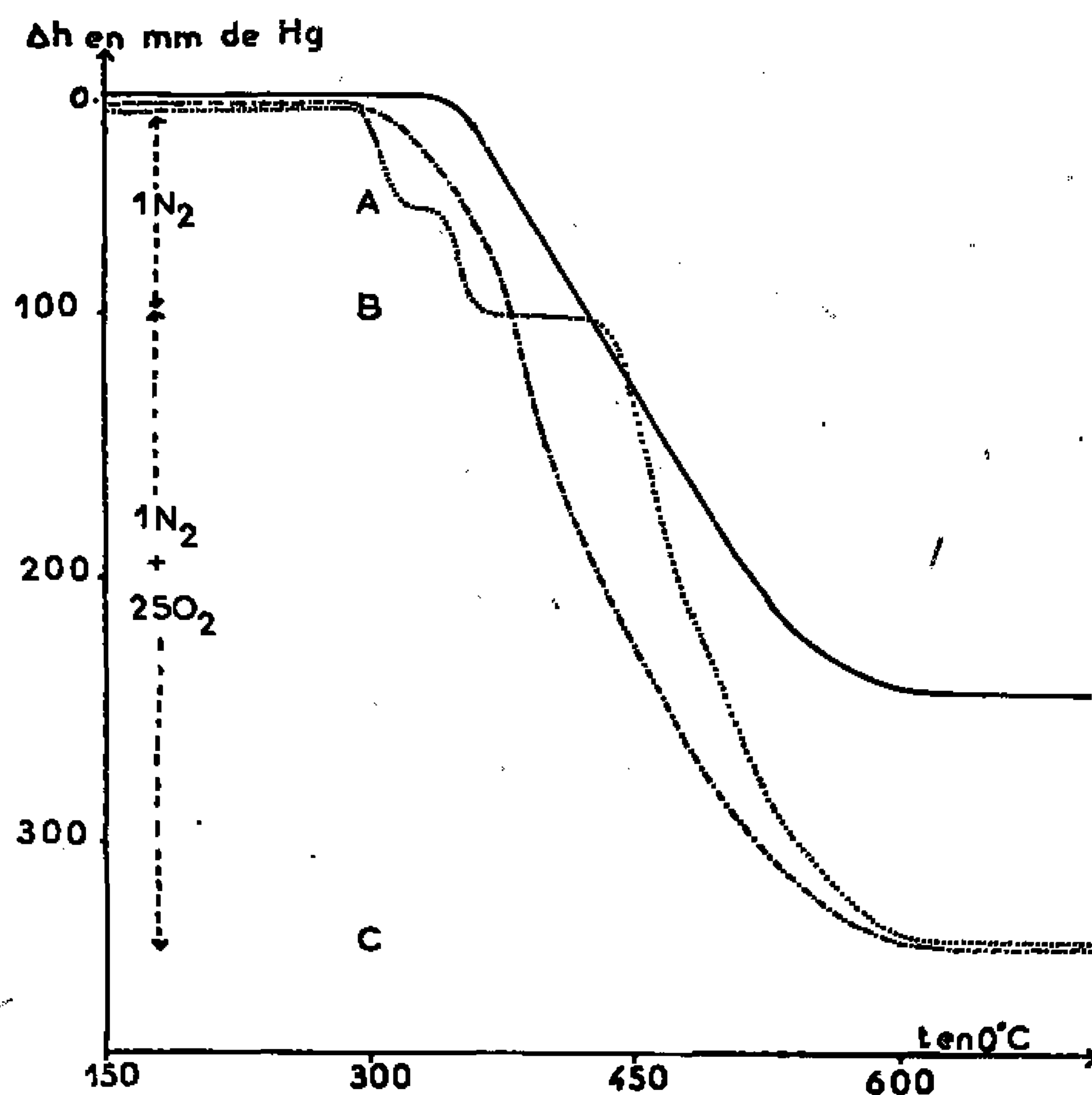


TABLEAU II.



———— 1 Hg $(HgNSO_3)_2$;

—·—·—·—· 2 Ba $(HgNSO_3)_2$;

.... 4 M$(HgNSO_3)$ (M = Li, Na ou K).

(A) 2 M$(HgNSO_3)$ + 1/2 M_4 $[HgN_2(SO_3)_4]$.

(B) 1 M_4 $[HgN_2(SO_3)_4]$.

(C) 2 M_2SO_4, 2 $BaSO_4$.

Les mercuriimidodisulfates se décomposent à leur tour vers 420°C pour donner le sulfate du cation correspondant



$$M_4[HgN_2(SO_3)_4] \rightarrow 2M_2SO_4 + \overset{\uparrow}{Hg} + 2\overset{\uparrow}{SO_2} + \overset{\uparrow}{N_2}$$

Vers 350°C, nous observons un palier A. Les analyses radiocristallographiques montrent que le produit obtenu est constitué d'un mélange de mercuriamidosulfate de départ et de mercuriimidodisulfate. D'après les thermogrammes et les courbes de pression nous pouvons déduire qu'environ 50 % du produit de départ s'est décomposé en mercuriimidodisulfate. Manquant de connaissance sur la structure et la longueur des chaînes de ces mercuriamidosulfates il ne nous est pas possible de fournir pour l'instant une explication à l'obtention d'un tel palier.

Les mercuriamidosulfates de sodium, potassium et baryum ont été préparés par les méthodes que nous avons décrites ([1]). Nous ne sommes toutefois pas parvenus à obtenir le mercuriamidosulfate de lithium pur, par la méthode énoncée par Schroeter ([2]). Ce mercuriamidosulfate de lithium étant très soluble, il est difficile de le séparer de l'amidosulfate n'ayant pas réagi. Nous avons pu l'obtenir, par contre, en mercurant totalement l'amidosulfate de lithium, en ayant soin d'éviter, par addition progressive de LiOH, la précipitation de mercuriamidosulfate de mercure.

En conclusion, il semble que la décomposition sous vide ou sous atmosphère sèche des mercuriamidosulfates soit analogue à celle des amidosulfates simples ([3]) : Passage direct au sulfate pour l'amido et mercuriamidosulfate de baryum, passage au sulfate par l'intermédiaire de l'imido et du mercuriimidodisulfate pour les sels alcalins. Nous nous efforcerons par l'obtention de nouveaux mercuriamidosulfates de vérifier cette hypothèse.

(*) Séance du 13 mars 1967.

([1]) B. Picaud et M. Capestan, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 12, 1966, p. 3984.
([2]) G. Schroeter, German Patent n° 607.291, 21 décembre 1934.
([3]) M. Capestan, *Ann. Chim.*, 13e série, 5, 1960, p. 204.

(Laboratoire de Chimie minérale II,
17, rue Paul-Collomp, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme)

CHIMIE MINÉRALE. — *Obtention de la variété rhomboédrique β du bore.* Note (*) de M. **Philippe Pichat**, présentée par M. Georges Champetier.

La réduction de BCl_3 par Sn à 1050°C montre l'existence d'une phase quadratique dont le spectre de diffraction de rayons X se rapproche beaucoup de celle d'une forme de bore.

Par élévation de température on obtient une phase rhomboédrique β bien cristallisée. Il est possible que l'obtention de la forme de haute température résulte d'une transformation de la forme quadratique comme c'était le cas pour la réduction du chlorure de bore par le zinc.

Le bore obtenu se présente sous la forme de plaquettes polycristallines de 3 à 4 cm² ayant 2-3 mm d'épaisseur.

Les éléments suivants ont été utilisés pour réduire des composés du bore en bore élémentaire : H_2, Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Al, Fe, Zn, Hg, C, Si, P [(1) à (5)].

Nous avons essayé de déterminer quels sont les éléments autres que l'hydrogène dont l'action permettait de réduire le chlorure de bore en bore élémentaire, ainsi que la température à laquelle il faudrait opérer : le zinc est sans doute un des réducteurs les plus intéressants et il est possible de préparer ainsi du bore pur, amorphe, à des températures comprises entre 750 et 950°C [(6), (7)].

Notre intention a été de mettre au point une méthode de préparation de bore rhomboédrique β. L'étude thermodynamique précédente (7) suggère d'utiliser l'étain : d'une part, la réaction est théoriquement possible dès 500°K, mais ne se produit avec une vitesse suffisante qu'à température élevée, domaine où l'obtention de la phase β est favorisée; d'autre part, le chlorure stanneux est beaucoup plus volatil que l'étain; enfin, ce métal ne formerait pas de borures stables à températures élevées [(8), (9), (10)].

De façon à se placer dans des conditions thermodynamiques et cinétiques favorables et, pour essayer d'éviter les phénomènes de pollution dus, en particulier, au chlorure de bore (11), nous utilisons une technique expérimentale très proche de celle décrite précédemment (7) : l'étain, dans le cas présent, est placé dans une nacelle en graphite compact semi-cylindrique de diamètre 30 mm et de longueur 35 mm posée dans un cylindre de diamètre 34 mm et de longueur 52 mm. Le débit de chlorure de bore est de 5 l/h. L'émission de chlorure stanneux commence à devenir sensible à 650°C. A 1050°C, il se forme un produit dont le spectre de diffraction de rayons X se rapproche beaucoup d'une forme de bore quadratique (12) différente de celle obtenue en réduisant le chlorure de bore par le zinc (6). Il faut noter que la succession des intensités peut

varier légèrement d'un spectre à un autre. Il est probable que les conditions cinétiques de cristallisation jouent un rôle fondamental dans l'élaboration des formes quadratiques [(6), (13)]. A cette température (1050°C), la réaction s'arrête rapidement par suite de la formation d'une couche imperméable à la surface de l'étain.

Pour obtenir du bore rhomboédrique β on élève la température jusqu'à 1600°C; la réaction reprend, on maintient cette température pendant une demi-heure, après que l'émission de chlorure stanneux semble terminée.

La réaction globale peut être schématisée par l'équation



$$2\,BCl_3 + 3\,Sn \rightarrow 2\,B + 3\,SnCl_2.$$

Le bore se dépose essentiellement sur les extrémités semi-cylindriques de la nacelle. On obtient deux plaques faciles à détacher et peu friables. Les phénomènes de diffusion qui se produisent au contact de la nacelle de graphite boruré peuvent polluer le dépôt de bore; la couche superficielle de carbure de bore est grattée. Il faut parfois détacher ainsi jusqu'à 11 % du bore recueilli (environ 870 mg). Ces échantillons possèdent une couleur grise aux reflets métalliques et sont d'une grande dureté.

La forme rhomboédrique β de haute température constitue la seule phase cristallisée: les diagrammes de Debye et Scherrer (CuKα) comportent 23 raies mesurables qui, toutes, peuvent être indexées en fonction de la maille décrite par Hoard et Newkirk (14).

Le bore obtenu à 1600°C titre 98,4 % et contient, au plus, 1,1 % d'étain. Un chauffage pendant 7 h à 1800°C sous vide dans un creuset de graphite compact boruré abaisse la teneur en étain à 150.10^{-6} environ.

Les échantillons de bore contiennent les impuretés suivantes : O_2, C, Mg, Si, Fe, Al, Cu à des teneurs voisines de celles précédemment données (7). Le trichlorure de bore identique à celui utilisé auparavant contient au minimum 0,5 % d'impuretés (7), l'étain a $2,6.10^{-1}$ % d'impuretés métalliques.

En définitive, on obtient par cette nouvelle réaction du bore rhomboédrique β bien cristallisé sous la forme de plaquettes polycristallines de 3 à 4 cm^2 ayant 2-3 mm d'épaisseur et dont la pureté (99,3 %) est sensiblement la même que celle des matières premières utilisées. Le rendement de la réaction est de 80 % par rapport à l'étain.

(*) Séance du 20 mars 1967.

(1) *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie Verlag Chemie G.m.b.H.*, 1926 et 1954.

(2) A. Chrétien, *Le bore* (*Nouveau Traité de Chimie minérale de* P. Pascal, Masson et Cie, Paris, 1961).

(3) J. A. Kohn, W. F. Nye et G. K. Gaule, *Boron*, 1, Plenum Press Inc., New York, 1960.

([4]) G. K. GAULE, *Boron*, 2, Plenum Press Inc., New York, 1965.
([5]) A. E. NEWKIRK, B. POST et R. M. ADAMS, *Boron, Metallo-Boron compounds and Boranes* Interscience Publishers, New York, 1964.
([6]) M. PICON, PH. PICHAT et J. CUEILLERON, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5877.
([7]) PH. PICHAT, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 117.
([8]) F. WALD et R. W. STORMANT, *J. less Common Metals*, 9, n° 6, 1965, p. 423-433.
([9]) P. W. GILLES, *Borax to Boranes*, A. C. S. n° 32, Washington D. C., 1961, p. 53-59.
([10]) P. PASCAL, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, Masson et Cie, Paris (*Alliages métalliques*).
([11]) J. CUEILLERON et PH. PICHAT, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 190.
([12]) A. W. LAUBENGAYER, A. T. HURD, A. E. NEWKIRK et J. L. HOARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 1924.
([13]) V. I. MATKOVITCH et R. F. GIESE, *Z. Krist.*, 122, 1965, p. 116.
([14]) J. L. HOARD et A. E. NEWKIRK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 70.

(*Laboratoire de Chimie, Faculté des Sciences de Lyon,*
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918, *Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de cétones aliphatiques polyalcoylées. Préparation de l'octaméthyl-2.2.3.3.5.5.6.6 heptanone-4.* Note (*) de MM. **Jacques-Émile Dubois**, **Maurice Chastrette** et Mme **Catherine Létoquart**, présentée par M. Charles Dufraisse.

L'étude de la catalyse de la réaction des chlorures d'acides avec les organomagnésiens encombrés, à l'aide de la synthèse modèle de la pivalone, permet d'ouvrir, grâce à l'emploi de catalyseurs (Cu, Cu + CuCl), une voie de synthèse de cétones bitertiaires substituées en β. L'octaméthyl-2.2.3.3.5.5.6.6 heptanone-4 et son isomère la tétraméthyl-2.2.3.3 diéthyl-5.5 heptanone-4, représentées respectivement par F_1(3111) (3111) et F_1(3300) (3111), sont obtenues et décrites.

Dans le cadre de nos travaux visant à rendre compte, à l'aide de la notion d'environnement actif $\mathcal{E}^*$, des effets des atomes proches du groupe carbonyle soit sur les propriétés moléculaires des cétones [par exemple temps de rétention en C.P.V. ([1])], soit sur leurs propriétés localisées [transition $n \rightarrow \pi^*$ en ultraviolet ([2]) ou fréquence $\nu_{C=O}$ en infrarouge ([3])], nous cherchons à réaliser la synthèse de cétones bitertiaires très substituées sur les carbones β.

Dans la terminologie du système DARC ([4]), une cétone est représentée par son foyer F_1 et son environnement $\mathcal{E}$ lui-même divisé en « environnements limités » E_B^i concentriques contenant chacun deux rangs d'atomes désignés par A et B et dont la topographie est rigoureusement définie sous une forme numérique.

La figure 1 met en évidence les 18 positions B_{ij} de E_B^1 occupables par des atomes soit d'hydrogène soit de carbone.

Dans cette Note nous discuterons de la synthèse de cétones bitertiaires contenues dans ce premier environnement E_B^1.

L'hexaméthylacétone F_1(3000) (3000) avec 18 hydrogènes B_{ij}^1, représente la limite inférieure de ces structures, peu connues malgré de nombreuses tentatives de synthèse ([5]) $\left(F_1 = \rangle\!\!-C{-}CO{-}C-\!\!\langle\right)$. La limite supérieure, dans laquelle toutes les positions B_{ij}^1 sont occupées par des atomes de carbone, est l'hexatertiobutylacétone F_1(3333) (3333).

La ditriptylcétone F_1(3111) (3111) (radical triptyle Tr : tétraméthyl-1.1.2.2 propyle) tient une place intermédiaire avec 6 atomes de carbone sur le rang d'atomes B.

Remarquons que les difficultés de synthèse sont fonction du nombre de substitutions (H → Me) en B_{ij}^1 mais aussi de leurs positions relatives. Le système DARC permettra d'exprimer ces deux aspects.

W. C. Percival et coll. ([6]) ont réussi la synthèse des trois cétones suivantes écrites en système DARC : F_1(3000) (3111), F_1(3100) (3111) F_1(3110) (3111), avec respectivement 3, 4 et 5 substitutions par des méthyles sur le squelette de base F_1(3000) (3000). Si sa méthode, catalyse

par des chlorures métalliques ($FeCl_3$ par exemple) de l'action d'un magnésien très substitué sur un chlorure d'acide, lui permit de synthétiser ces cétones — [*t*Bu—CO—Tr, Et(Me)$_2$C—CO—Tr, (iPr)(Me)$_2$C—CO—Tr], ses tentatives de préparation de l'octaméthyl-2.2.3.3.5.5.6.6 heptanone-4, soit F_1(3111) (3111), se soldèrent par un échec. Cette ditriptyleétone, TrCOTr, marquerait-elle la limite d'efficacité de la méthode de W. C. Percival?

En réalité, cette technique magnésienne avec catalyseur nous a déçus, même pour certaines préparations de cétones plus simples.

Nos premières observations nous ont fait douter du mécanisme réactionnel de cétonisation proposé par W. C. Percival et nous ont conduits à revoir dans une approche plus rigoureuse, la catalyse de cette réaction magné-

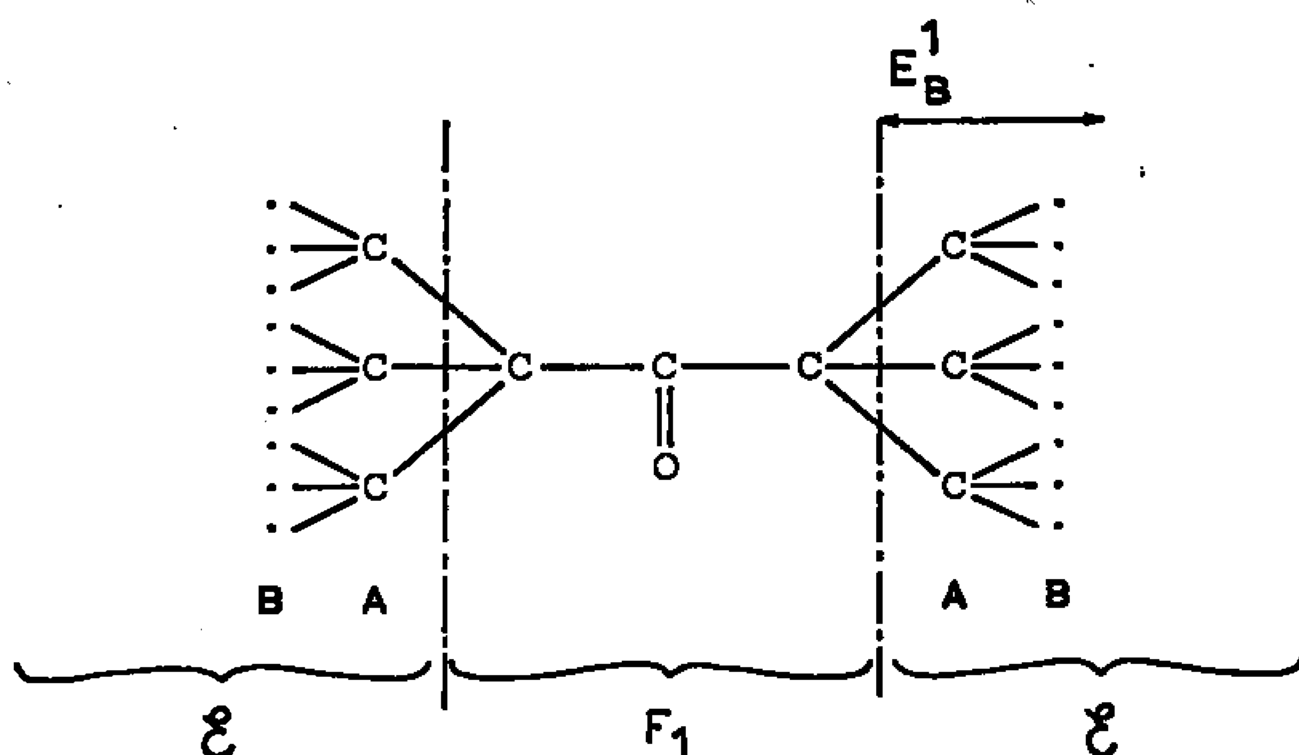


Fig. 1.

sienne. La réaction de synthèse de la pivalone a été choisie comme modèle pour l'étude de variations physiques ou chimiques des conditions expérimentales.

Facteurs orienteurs de la réaction. — Le mécanisme de W. C. Percival et coll. n'est pas soutenu par une étude rigoureuse des conditions expérimentales; ainsi, il s'appuie sur la non-existence d'une cétone libre dans le milieu avant l'hydrolyse, pour affirmer l'existence d'un complexe d'addition RR'C(OMgCl)Cl et celle d'un mécanisme ionique. Or nous avons constaté, entre autres observations, que la cétone F_1(3000) (3000) est récupérable sans hydrolyse. De plus les explications de l'orientation préférentielle vers la cétonisation plutôt que vers les réactions parallèles concurrentes (*fig.* 2) ne sont pas rigoureuses. En particulier, le rôle de la catalyse (influence du catalyseur, de la nature du réacteur) n'est pas défini de manière convaincante.

Étude de la catalyse. — Ces observations nous ont incités à étudier les catalyseurs de W. C. Percival et d'autres auteurs [(7), (8), (9)] en modifiant, dans certains cas, leur nature physique et en utilisant dans d'autres cas des combinaisons nouvelles de ces catalyseurs (exp. 4, 9, 10).

La figure 2 résume certains de nos résultats les plus significatifs. L'étude des produits de la réaction a été faite par chromatographie en phase vapeur. Les pourcentages indiqués sont obtenus par intégration directe des aires; les rendements en cétone pure, après distillation, sont inférieurs d'environ 10 à 13 % aux pourcentages indiqués.

Il ressort de ce graphique que :

— CuCl agit en quantité catalytique de façon satisfaisante, au taux de 80 mmoles par mole de RCOCl (exp. 7). Nous avons remarqué par ailleurs

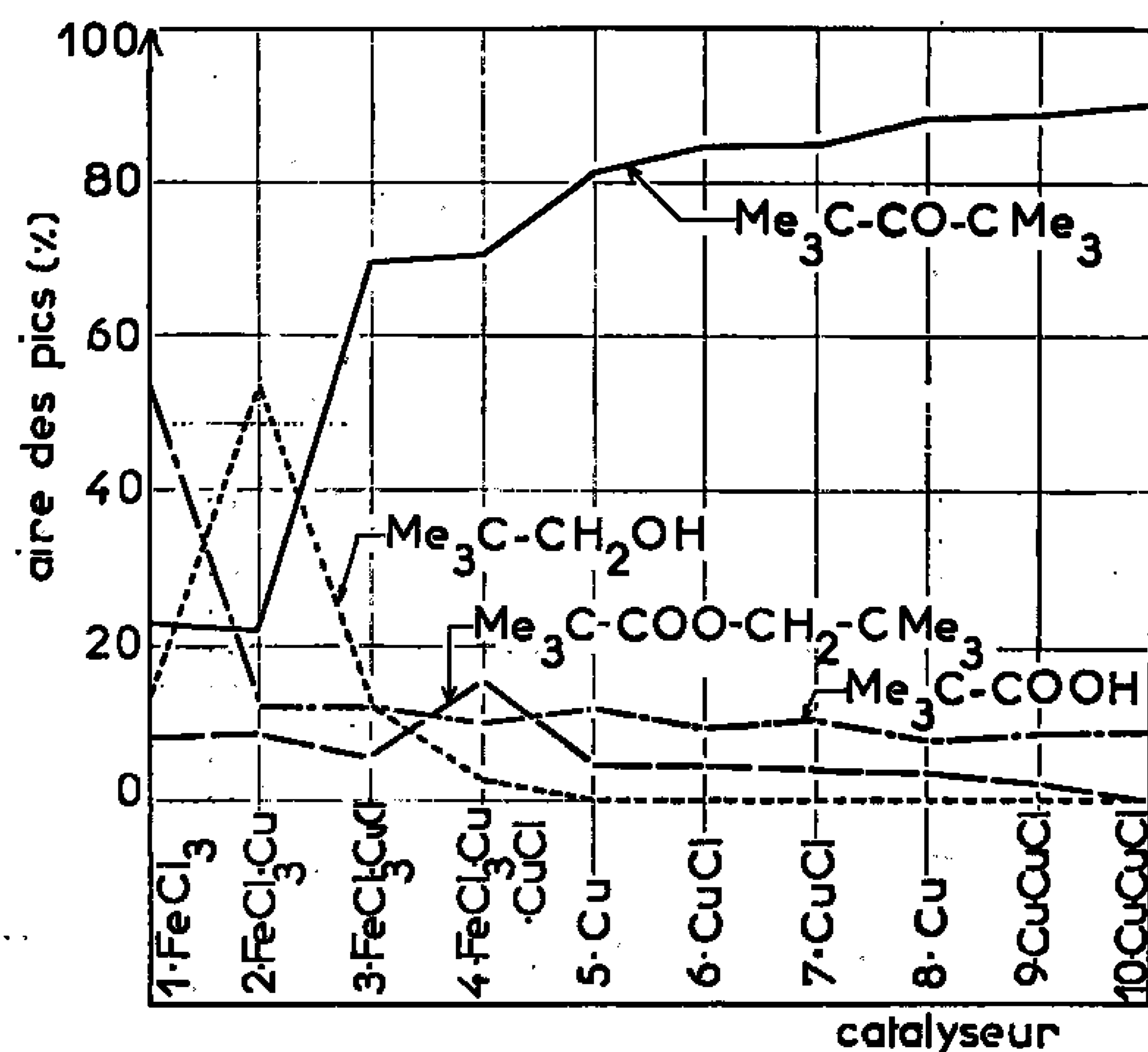


Fig. 2. — Sensibilité de la réaction de synthèse de la pivalone aux effets catalytiques. Le poids du catalyseur est indiqué ci-dessous en millimoles par mole de *t*BuCOCl. (1) $FeCl_3$: 10; (2) $FeCl_3$: 10, CuCl : 500; (3) $FeCl_3$: 10, CuCl : 80; (4) $FeCl_3$: 10, CuCl : 80, Cu : 500; (5) Cu : 500; (6) CuCl : 1000; (7) CuCl : 80; (8) Cu : 1000; (9) Cu : 500, CuCl : 80; (10) Cu : 1000, CuCl : 1000.

que des quantités de 50 mmoles en Cu et CuCl favorisent considérablement la réaction de cétonisation mais n'éliminent pas totalement les réactions secondaires.

— $FeCl_3$ inhibe le rôle catalytique du cuivre.

— $FeCl_3$ ne favorise pas la cétonisation, ce qui va à l'encontre des résultats avancés par W. C. Percival.

— La réduction est complètement évitée quand Cu et CuCl sont employés en quantités équimoléculaires.

Avec les meilleures conditions expérimentales définies ici, nous avons préparé diverses cétones très substituées, dont l'octaméthyl-2.2.3.3.5.5.6.6 heptanone-4 ou $F_3 F_1$(3111) (3111) et son isomère la tétraméthyl-2.2.3.3, diéthyl-5.5 heptanone-4 ou F_1(3111) (3300), par condensation pour cette dernière cétone de Et_3CMgCl sur TrCOCl. [DEL$(Et)_3$C— : 3300]. L'une et l'autre possèdent des environnements

comparables si l'on se réfère à l'échelle des E_s, proposée par R.W. Taft ([10]), pour les groupes alcoyles

$$E_s(3111) = -3,9, \quad E_s(3300) = -3,8.$$

TABLEAU I.

Constantes physiques des cétones
(spectres ultraviolets dans l'heptane; spectres infrarouges dans CCl_4*).*

Cétone.	É (°C/mm Hg).	F (°C).	n_D^{25}.	Rdt (%).	Ultraviolet [ν_{max} (cm⁻¹).]	ε.	Infrarouge [$\nu_{C=O}$ (cm⁻¹)]
F_1(3300)(3111)....	97/2	–	1,4650	50	32 290	21	1674,5
F_1(3111)(3111)....	98/2	56,5	–	40	32 227	20,7	1669

Les grandeurs spectroscopiques de ces cétones (tableau I) font apparaître de très grands effets de structure, qui seront interprétés par ailleurs, sur la transition ultraviolette ($n \rightarrow \pi^*$) et sur la fréquence $\nu_{C=O}$ en infrarouge.

Cette étude nous a permis d'une part de mettre au point une méthode de préparation des cétones $F_1(3111)(3\,jkl)$, et d'autre part de réunir des informations qui paraissent peu favorables aux schémas réactionnels, bien spéculatifs, proposés pour la cétonisation.

(*) Séance du 13 mars 1967.

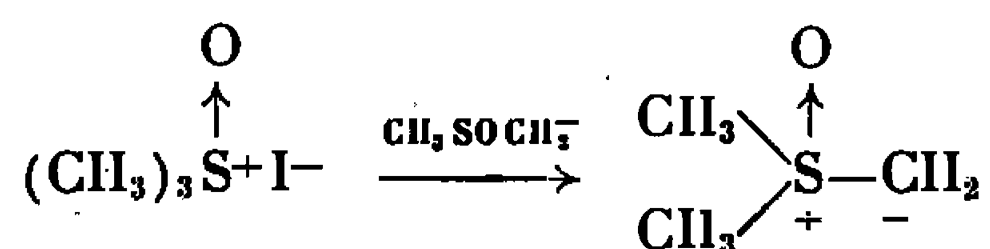
(1) M. CHASTRETTE, G. LENFANT et J. E. DUBOIS (à paraître).
(2) J. E. DUBOIS et A. BIENVENUE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5351.
(3) J. E. DUBOIS et A. MASSAT (à paraître).
(4) J. E. DUBOIS, D. LAURENT et H. VIELLARD, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 764 et 1245; 264, série C, 1967, p. 348; J. E. DUBOIS, F. HENNEQUIN et M. CHASTRETTE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 11, 1966, p. 3568.
(5) J. E. DUBOIS, et F. HENNEQUIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 11, 1966, p. 3572.
(6) W. C. PERCIVAL, R. B. WAGNER et N. C. COOK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 3731.
(7) N. C. COOK et W. C. PERCIVAL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 4141.
(8) R. T. MORRISON et M. WISHMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 1059.
(9) M. F. ANSELL, M. A. DAVIS, J. W. HANCOCK, W. J. HICKINBOTTOM, P. G. HOLTON et A. A. HYATT, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 2705.
(10) M. S. NEWMAN, *Steric effects in organic Chemistry*, 1re éd., J. Wiley, New York, 1956. p. 601.

(Laboratoire de Chimie organique physique
de la Faculté des Sciences de Paris, associé au C. N. R. S.,
1, *rue Guy-de-la-Brosse, Paris,* 5e.)

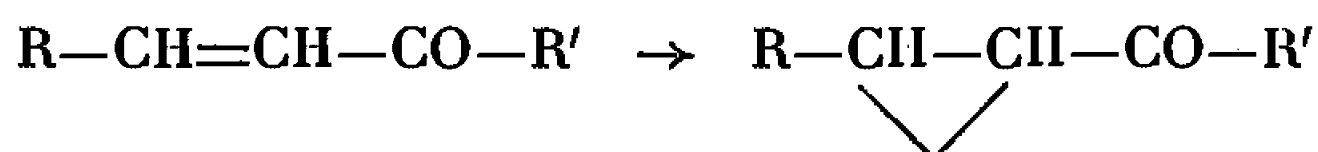
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la stéréospécificité du transfert de méthylène entre le méthylide de diméthylsulfoxonium et les énones.* Note (*) de M. CLAUDE AGAMI, présentée par M. Georges Champetier.

La formation de cétones cyclopropaniques à partir de la *trans*-chalcone et la *cis*-méthyl-3 butène-3 one-2 se fait d'une manière stéréospécifique, alors que la non-stéréospécificité est la règle pour ce type de réactions.

Le méthylide de diméthylsulfoxonium, obtenu par action de l'anion diméthylsulfinyle sur l'iodure de triméthylsulfoxonium



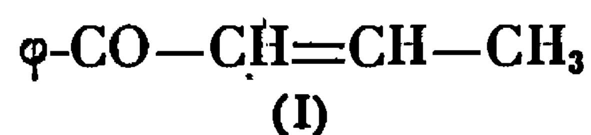
réagit avec les cétones α-éthyléniques pour donner des acylcyclopropanes ([1]) :

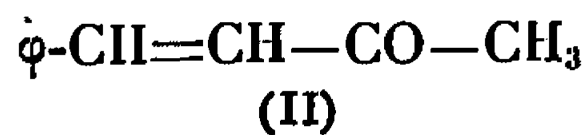


Cette réaction, découverte par Corey, est réputée être non stéréospécifique et conduire à des mélanges d'isomères *cis* et *trans* cyclopropaniques. A vrai dire, ce transfert de méthylène n'a été expérimenté que sur fort peu d'exemples et nous en avons entrepris une étude systématique ([2]).

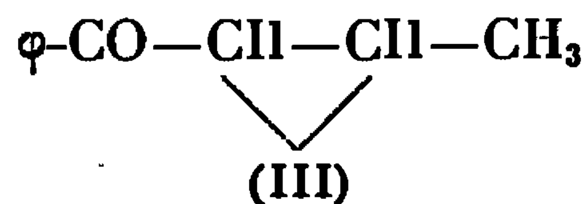
Notre propos n'est pas ici d'exposer tous nos résultats mais de signaler deux cas assez troublants de rétention de structure.

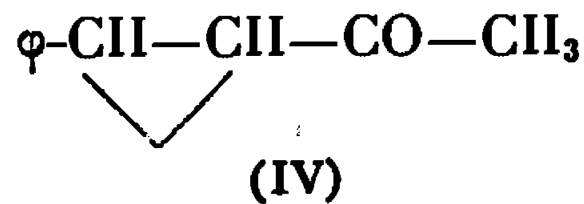
Nous avons d'abord effectué ce type de réactions sur un certain nombre d'énones de structures bien déterminées, telles la *trans*-phényl-1 butène-2 one-1 (I) et la *trans*-phényl-1 butène-1 one-3 (II).





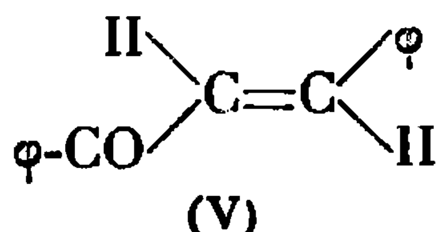
dont nous avons vérifié qu'elles conduisaient bien aux isomères *cis* et *trans* des acylcyclopropanes (III) et (IV) correspondants :

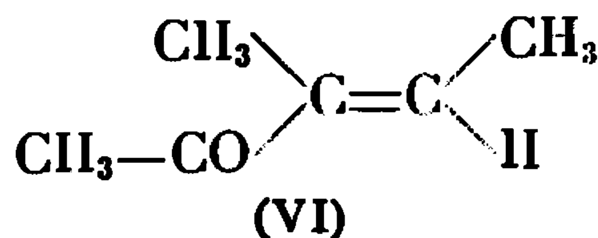




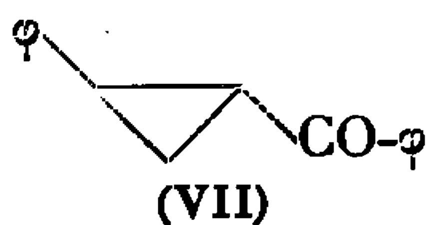
Ces structures ont été établies par résonance magnétique nucléaire.

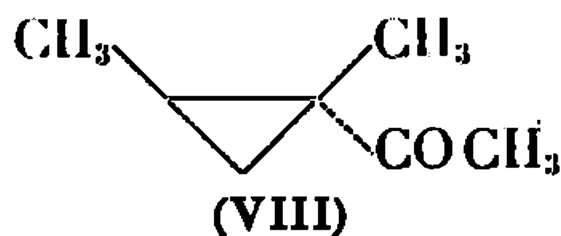
Ce même transfert de méthylène, lorsqu'il a lieu sur la *trans*-chalcone (V) ou la *cis*-méthyl-3 butène-3 one-2 (VI)





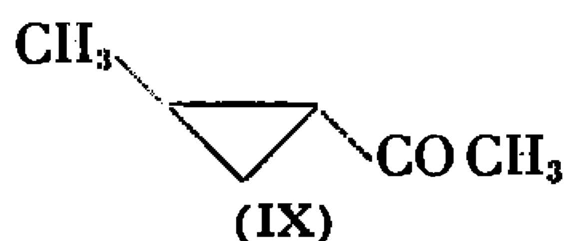
conduit respectivement au phényl-1 benzoyl-2 cyclopropane (VII) et au diméthyl-1.2 acétyl-1 cyclopropane (VIII) :



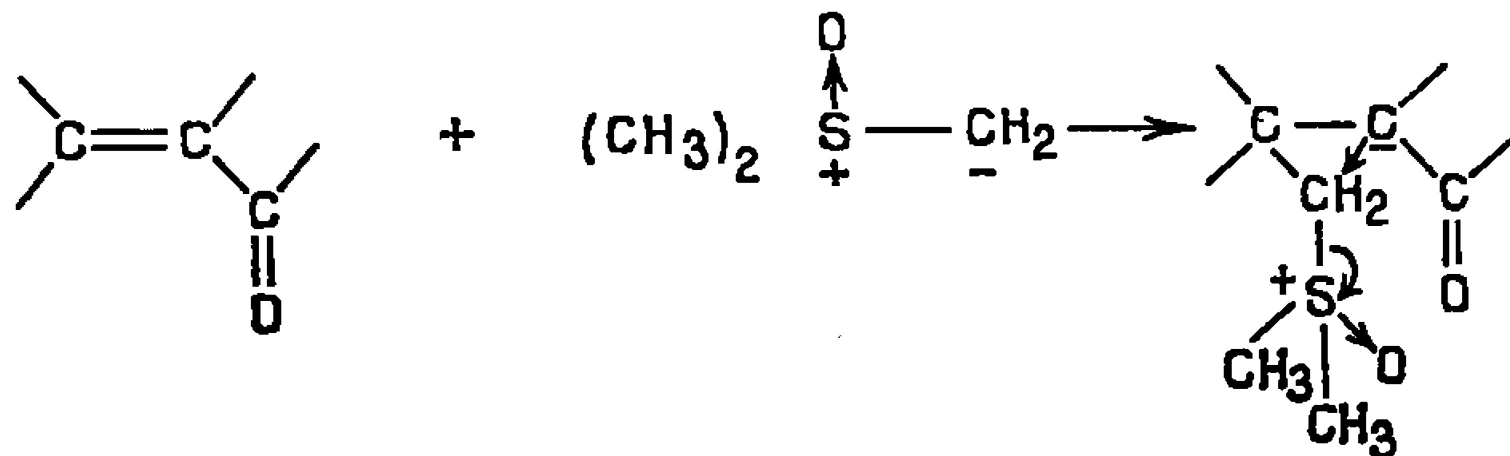


Pour ces deux dernières réactions, nous avons eu la surprise de constater qu'elles menaient toutes deux à des cyclopropanes dont la stéréochimie est la même que celle des énones de départ. Ainsi le cyclopropane (VII) est *trans* et les deux méthyles du composé (VIII) sont en position *cis* l'un par rapport à l'autre.

Nous avons déterminé ces configurations par résonance magnétique nucléaire. En effet, les deux isomères de chacun de ces cyclopropanes ont été décrits [(3), (4)] et nous avons pu nous assurer d'une part d'une identité parfaite entre les spectres de R. M. N. de nos produits et ceux des isomères qui correspondent aux formules (VII) et (VIII) et, d'autre part, d'un même effet de solvant dans le cas de la structure (VII). Nous avons également étudié les variations de déplacements chimiques en R. M. N. pour les hydrogènes du composé (VIII) suivant que ce spectre est fait en solution dans le tétrachlorure de carbone ou dans le benzène. Des effets de solvant analogues ont été rapportés récemment [(5), (6)], notamment en ce qui concerne le composé (IX) :



Ce dernier montre une variation de déplacement chimique δ du méthyle en 2 de $+14$ Hz ($\delta = 1{,}07$ dans CCl_4 et $0{,}85.10^{-6}$ dans C_6H_6). Cette variation se retrouve identique avec le cyclopropane (VIII) dont le méthyle en 2 résonne à 1,13 δ dans le tétrachlorure et 0,95 δ dans le benzène.



Il y a donc stéréospécificité du transfert de méthylène dans le cas de la condensation de l'ylide sur les énones (V) et (VI).

Dans l'état actuel de nos connaissances sur ce type de réactions, nous pouvons prudemment supposer que la géométrie de l'état de transition

implique une structure énergétiquement ou stériquement favorisée (et orientée vers la formation d'un produit *trans*) dans les deux cas de condensation stéréospécifique que nous venons de signaler.

(*) Séance du 27 février 1967.

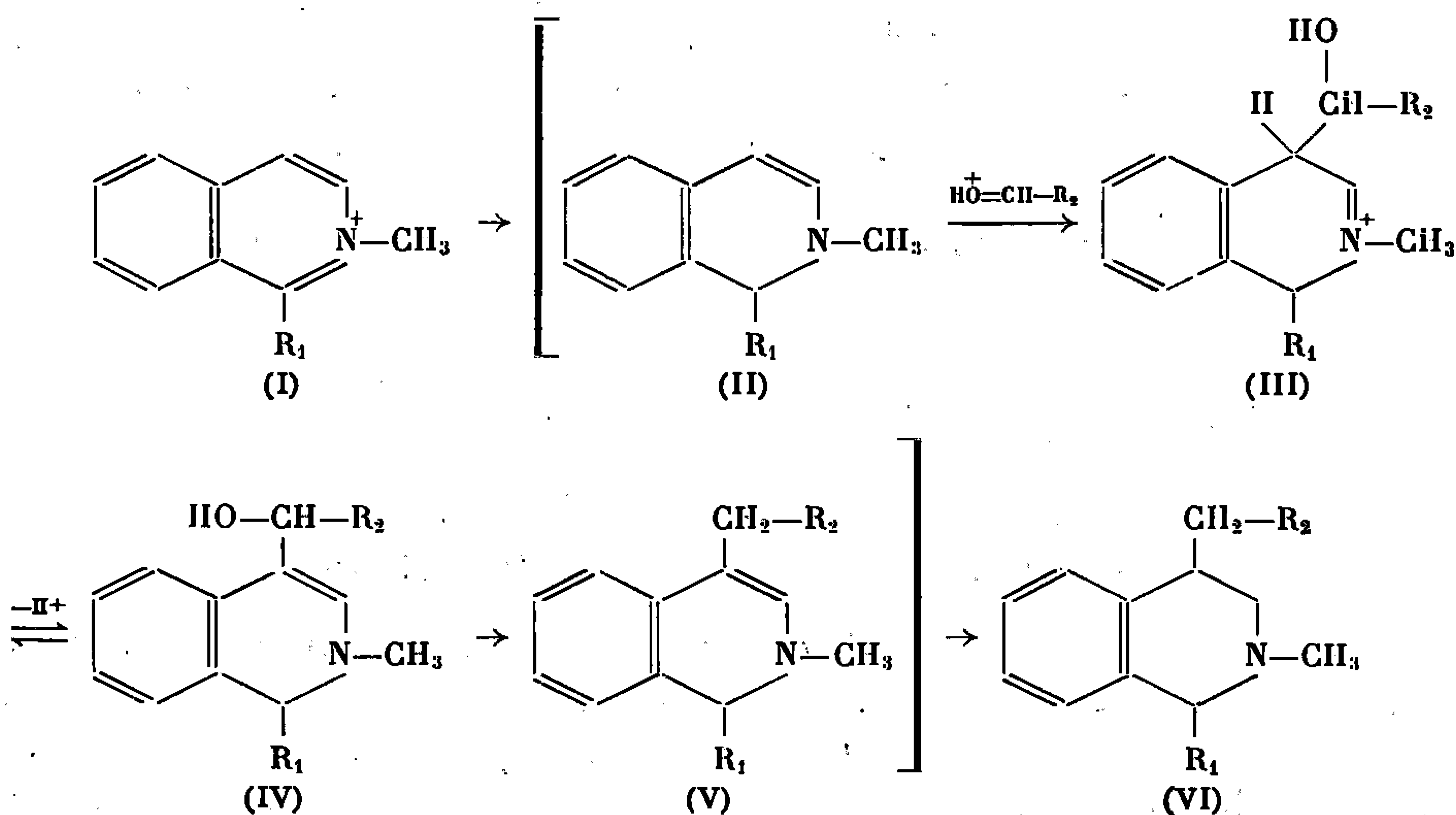
(1) E. J. COREY et M. CHAYKOVSKY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 1353.
(2) G. AGAMI, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(3) D. E. MAC GREER, N. CHIU et M. VINSE, *Can. J. chem.*, 80, 1958, p. 2428.
(4) D. W. BOYKIN, A. B. TURNER et R. E. LUTZ, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 817.
(5) J.-L. PIERRE, *Thèse de Doctorat*, Grenoble, 1966.
(6) J. SEYDEN-PENNE, J.-L. PIERRE et P. ARNAUD, *Tetrahedron Letters* (sous presse).

(Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences de Paris, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions de condensation de la méthyl-2 dihydro-1.2 isoquinoléine, une énamine cyclique.* Note (*) de Mmes Germaine Thuillier, Andrée Vilar et M. Paul Rumpf, présentée par M. Georges Champetier.

Synthèse des acides méthyl-2 et diméthyl-1.2 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine acétiques-4 par condensation de l'acide glyoxylique ou de ses esters avec les dihydro-1.2 isoquinoléines obtenues au cours de la réduction des sels d'ammonium quaternaire des isoquinoléines.

H. R. Battersby (¹) a signalé en 1955 que les dihydro-1.2 isoquinoléines pouvaient être considérées comme des énamines cycliques susceptibles de subir une attaque nucléophile sur le carbone 3 et une attaque électrophile en 4. Cette dernière réaction est analogue à l'alkylation des énamines par des dérivés halogénés. Elle a permis à Grewe et coll. (²) de préparer facilement la méthyl-2 benzyl-4 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine par une réaction de condensation entre le benzaldéhyde et l'iodométhylate d'isoquinoléine au cours de l'hydrogénation de ce dernier. La réaction peut s'écrire



Elle a été étendue par Grewe à la condensation, dans les mêmes conditions, avec d'autres aldéhydes aromatiques et avec la cyclohexanone.

Nous l'avons appliquée à la préparation des dérivés de l'acide méthyl-2 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine acétique-4, ainsi qu'à celle de son homologue méthylé en position 1 sur l'hétérocycle; R_2 étant COOH ou $COOCH_3$; R_1 étant H ou CH_3.

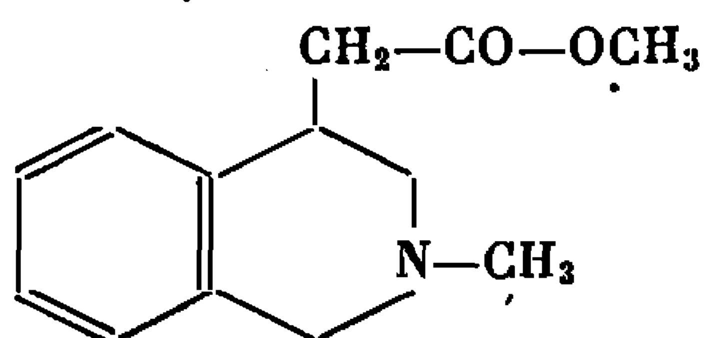
En effet, la réaction de l'acide glyoxylique ou de son ester méthylique avec la dihydro-1.2 isoquinoléine N-substituée permet d'obtenir, avec des rendements de l'ordre de 40 % et en une seule étape, ces composés

dont l'accès par d'autres voies de synthèse est très laborieux. Ainsi, la préparation de l'acide isoquinoléine acétique-4 décrite par Abramovitch et Terzakian en 1963 ([3]) comportait six phases successives à partir de la bromo-4 isoquinoléine. L'acide obtenu devait ensuite être N-méthylé et hydrogéné.

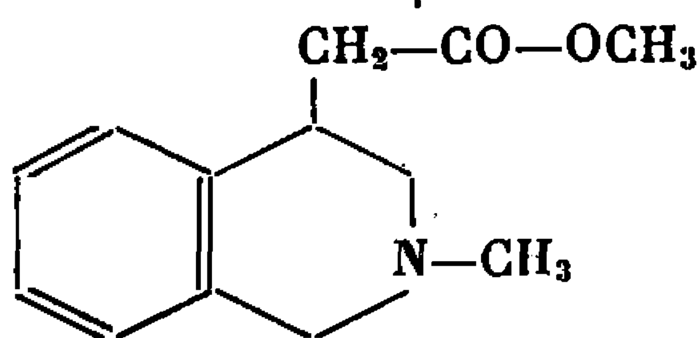
Dans un Mémoire antérieur ([4]) nous avions signalé que, lors de la bromation d'isoquinoléines alkylées en 1, dans le but d'obtenir des tétrahydroisoquinoléines simultanément substituées en positions 1 et 4, les rendements étaient très faibles (de 5 à 17 %). L'attaque de la position 4 du cycle isoquinoléique par le brome semblait être considérablement gênée par la présence d'un radical hydrocarboné en position 1. Au contraire, la méthode de Grewe nous a permis d'accéder commodément à l'acide diméthyl-1.2 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine acétique-4 et le rendement n'a pas été modifié par la présence d'un substituant en position 1.

Le mode opératoire adopté est le suivant : 0,01 mole d'iodométhylate d'isoquinoléine et 0,012 mole d'acide glyoxylique ou de son ester méthylique sont hydrogénés dans du méthanol renfermant 0,001 mole de soude 2 N en présence d'oxyde de platine. Lorsque l'absorption d'hydrogène est terminée (12 à 18 h) le catalyseur est filtré et, après neutralisation de la solution, on extrait au cyclohexane la tétrahydroisoquinoléine formée.

Par fractionnement dans un courant d'azote sous 0,05 mm, on isole les composés (I) ou (II) qui ont été obtenus avec des rendements de l'ordre de 40 %.



(I)
($É_{0,05}$ 98°)



(II)
($É_{0,05}$ 94-96°)

Ces esters ont été transformés en hydrazides et les résultats analytiques ont été obtenus sur ces dérivés cristallisés.

L'analyse élémentaire de l'hydrazide correspondant au composé (I) (F 129°; $C_{12}H_{17}ON_3$), après recristallisation dans l'isopropanol sont : calculé %, C 65,71 ; H 7,82 ; N 19,19 ; O 7,31 ; trouvé %, C 65,57 ; H 7,93 ; N 19,02 ; O 7,44 ; et pour l'hydrazide du composé (II) (F 127° ; $C_{13}H_{19}ON_3$) : calculé %, C 66,90 ; H 8,21 ; N 18,01 ; O 6,87 ; trouvé %, C 66,27 ; H 8,06 ; N 18,22 ; O 6,93.

Le spectre infrarouge (dans le nujol) indique pour ces composés une bande de fréquence 1730 cm^{-1}, correspondant au groupement C=O.

Les spectres ultraviolets (dans le méthanol) présentent les caractéristiques prévues pour des tétrahydroisoquinoléines. On a pour (I) et (II) : $\lambda_m = 264$ et 272 μ ; $\varepsilon_m = 375$ et 350.

Afin d'obtenir plus commodément, dans un but préparatif, les dihydro-1.2 isoquinoléines à partir de leurs sels d'ammonium quaternaire, nous avons remplacé la réduction catalytique en présence d'oxyde de platine par une réduction avec le borohydrure de potassium dans le méthanol aqueux. En effet, lorsque la réduction des sels quaternaires d'isoquinoléinium par les borohydrures est conduite dans le méthanol anhydre, elle ne va pas au-delà de la dihydro-1.2 isoquinoléine (5). L'addition d'eau au milieu réactionnel provoque une réduction totale du noyau azoté, probablement par l'intermédiaire d'un composé instable, l'hydroxyde de dihydroxy-1.4 méthyl-2 isoquinoléinium (6). Dans ces nouvelles conditions opératoires, un équilibre s'établit entre les réactions compétitives de réduction de la fonction aldéhydique de l'ester glyoxylique et de réduction de l'iodo-méthylate d'isoquinoléine substitué; il permet d'atteindre, au cours de la réaction de condensation réductrice, un rendement global de 37 à 41 %, comme dans la méthode catalytique.

(*) Séance du 27 février 1967.

(1) A. R. Battersby et R. Binks, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 2888.
(2) R. Grewe, W. Kruger et E. Vangermain, *Chem. Ber.*, 97, 1964, p. 12.
(3) R. A. Abramovitch et G. Terzakian, *Canad. J. Chem.*, 41, 1963, p. 2265.
(4) G. Thuillier, B. Marçot, A. Vilar et P. Rumpf, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1763.
(5) H. Schmidt et P. Karrer, *Helv. Chim. Acta*, 32, 1949, p. 960.
(6) R. Mirza, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 4400.

(Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, C. N. R. S., 2 à 8, rue Henry-Dunant, Thiais, Val-de-Marne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude cinétique de réactions de type* SN 2 *dans différents solvants*. Note (*) de MM. **Bernard Bariou** et **Michel Kerfanto**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans le cas de la réaction d'amines sur les composés halogénés, on est conduit à proposer la relation

$$\log k = a . \mathrm{B}(s) + b . \mathrm{A}(s) + \alpha,$$

où a et A dépendent de l'électrophile, b et B du nucléophile; A et B dépendent aussi du solvant; α est un paramètre dépendant de la réaction considérée.

L'étude du rôle du solvant dans les réactions : triéthylamine-bromure de *p*-nitrobenzyle, et morpholine-bromure de *p*-nitrobenzyle, nous a amenés [1] à considérer de façon plus générale l'action des amines sur les composés halogénés dans différents solvants.

Les constantes de vitesse ont été mesurées, pour la plupart, par dosage volumétrique par le nitrate d'argent de l'ion halogénure libéré; les concentrations initiales en dérivé halogéné étant de l'ordre de 0,01 M et les concentrations en amine de l'ordre de 0,03 M.

Les résultats que nous avons obtenus sont consignés dans le tableau I. Si l'on porte dans un plan le logarithme de la constante de vitesse de la

Tableau I.

log $10^3 k$.
(k en l.mole^{-1}.s^{-1}; température : 25°C.)

	Réactions.					
Solvants.	A.	B.	C.	D.	E.	F.
Nitrométhane	—0,79	2,11	0,01	–	0,74	–
Acétone	—1,44	1,60	—0,70	2,42	0,16	2,16
Acétate d'éthyle	—2,32	0,82	—1,59	1,64	—0,65	1,42
Dioxane	—2,38	0,62	—1,55	1,52	—0,56	1,30
Éthanol	—2,34	0,52	—1,87	1,02	—0,94	0,38
Méthanol	—2,20	0,59	—1,83	1,02	—0,89	0,37
Chlorobenzène	–	—0,33	—1,83	1,06	—0,90	1,18
Benzène	–	—0,55	—2,25	0,66	—1,28	0,92
Éther éthylique	–	–	≃3,08	—0,05	–	0,10

(*) Réactions :

A : morpholine-bromure de *n*-butyle;
B : morpholine-bromure de *p*-nitrobenzyle;
C : pipéridine-bromure de n-butyle;
D : pipéridine-bromure de *p*-nitrobenzyle;
E : pipéridine-chloro acétate d'éthyle;
F : pipéridine-iodure de méthyle.

réaction B dans un solvant donné en fonction du logarithme de la constante de vitesse de la réaction A dans le même solvant, on obtient, en faisant varier le solvant, des points se situant au voisinage d'une droite de pente 0,97.

Si l'on change uniquement l'amine, c'est-à-dire si l'on porte le logarithme de la constante de vitesse de la réaction D en fonction du logarithme de la constante de vitesse de la réaction C, on obtient, pour les différents solvants, des points se situant au voisinage d'une nouvelle droite de pente 0,97.

Si l'on change uniquement l'électrophile, on observe toujours que les points se placent à proximité d'une droite (seules exceptions : les points concernant l'iodure de méthyle dans les deux solvants hydroxylés éthanol et méthanol), mais la pente de la droite varie avec le composé halogéné : 0,89 pour la droite relative aux réactions E et C, et 0,83 pour la droite relative aux réactions F et C.

Il semble donc que la pente de la droite ne soit fonction que du couple d'électrophiles considéré. En attribuant arbitrairement à C_4H_9Br la valeur 1, on peut donc caractériser les électrophiles utilisés jusqu'à présent par les valeurs : $a_1 = 0{,}97$ pour le bromure de *p*-nitrobenzyle, $a_2 = 0{,}89$ pour le chloroacétate d'éthyle, et $a_3 = 0{,}83$ pour l'iodure de méthyle.

L'ordre de réactivité de ces composés étant approximativement :



$$NO_2\,\varphi CH_2Br \sim CH_3I > ClCH_2CO_2C_2H_5 > C_4H_9Br,$$

il ne semble pas y avoir de rapport direct entre le pouvoir électrophile et les valeurs *a* qu'on vient de définir.

La réactivité de l'électrophile doit donc faire intervenir deux termes au minimum : le terme *a* ci-dessus, et un terme A qui tiendrait compte du rôle du solvant. Par raison de symétrie, nous pouvons représenter la réactivité nucléophile d'une amine à l'aide de deux paramètres *b* et B. Nous avons donc été amenés à représenter les constantes de vitesses considérées, dans différents solvants, par une relation de la forme

$$\log k = a.\mathrm{B}(s) + b.\mathrm{A}(s) + \alpha, \qquad (1)$$

où *a* et A(*s*) sont des paramètres dépendant de l'électrophile; *a* dépend uniquement de la structure de l'électrophile, A(*s*) dépend de l'électrophile et du solvant; *b* et B(*s*) sont les paramètres correspondants du nucléophile; α est un paramètre qui dépend de la réaction.

L'équation (1), présentée sous cette forme, est facilement utilisable pour des études comparatives dans lesquelles on fait varier un des trois facteurs : nucléophile, électrophile, ou solvant. Par exemple, dans l'étude de l'action d'un nucléophile X sur une série d'électrophiles Y dans un solvant S donné, on parvient à des relations du type :

$$\log k_{\mathrm{X.Y_2,S}} - \log k_{\mathrm{X.Y_1,S}} = (a_2 - a_1)\,\mathrm{B}(s) + b[\mathrm{A}_2(s) - \mathrm{A}_1(s)] + \alpha_2 - \alpha_1.$$

Au laboratoire, des recherches se poursuivent pour prouver la validité de l'équation (1) dans le cas de réactions d'amines sur des composés halogénés. Il a été possible jusqu'à présent de calculer environ 50 constantes de vitesse à partir de cette relation, et l'erreur par rapport à l'expérience s'est révélée inférieure à 10 % sur la valeur de *k*.

(*) Séance du 20 mars 1967.

(¹) M. Kerfanto et B. Bariou, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 948.

(*Service des Recherches de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, 1, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *La phényl-2 dihydroxy-3.9 périnaphtène-2 one-1 : produit de condensation thermique entre β-naphtol et phényl malonate d'éthyle.* Note (*) de M. **Darius Molho** et Mme **Lucie Molho**, présentée par M. Henri Normant.

Contrairement aux autres monophénols qui, par condensation thermique sans catalyseur, avec le phényl malonate d'éthyle donnent les hydroxy-4 coumarines correspondantes, le β-naphtol conduit dans les mêmes conditions, à une structure très différente : la phényl-2 dihydroxy-3.9 périnaphtène-2 one-1.

Cette formule a été confirmée par l'obtention d'un diacétate, par les réactions colorées avec le perchlorure de fer et par les spectres ultraviolet, infrarouge et R.M.N. Ce corps est apparenté à des composés naturels tels que l'hœmocorine et l'atrovénétine.

Par condensation thermique entre phénols et malonates d'alcoyle α substitués, on obtient habituellement et avec de bons rendements des hydroxy-4 coumarines, généralement incolores [(1), (2)].

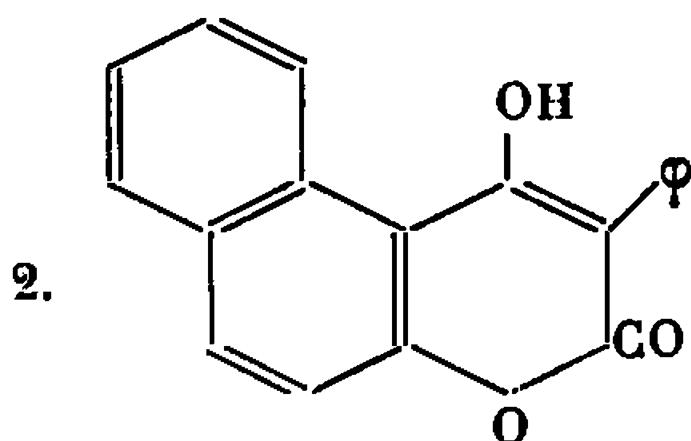
Or le β-naphtol, contrairement aux autres monophénols conduit dans les mêmes conditions à une structure très différente. En effet, si l'on chauffe 7 h à 250° une mole de phényl malonate d'éthyle et une mole de β-naphtol, on obtient après refroidissement et recristallisation de l'alcool, des aiguilles jaunes citron, 1 *a* ($C_{19}H_{12}O_3$, F 204° solubles à froid dans une solution de bicarbonate de sodium; réaction brune intense au $FeCl_3$; analyse : C %, calculé, 79,15; trouvé, 79,23; H %, calculé, 4,19; trouvé, 4,28; spectre ultraviolet dans l'alcool, max., 232, 338, 368, 388, 409, 428 et 437 mμ; spectre infrarouge (KBr), 3,3 μ (OH énolique), 6,15 μ (CO conjugué et chélaté), 6,3 μ (double liaison), 6,4 et 6,8 μ; spectre R. M. N. n'a pu être fait par manque de solubilité de 1 *a* dans $CDCl_3$.

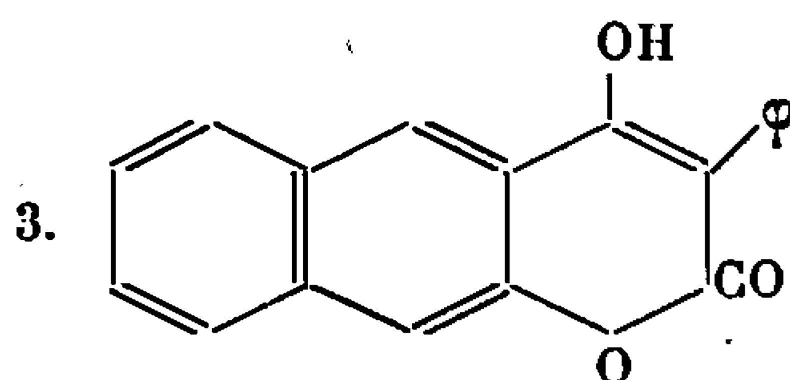
Ce produit est différent (point de fusion en mélange abaissé, spectre ultraviolet différent) des deux hydroxy-4 coumarines qu'on pouvait supposer obtenir par condensation du β-naphtol et du phényl malonate d'éthyle, à savoir :

1° La phényl-3 hydroxy-4 benzo-5.6 coumarine angulaire, 2, préparée selon Vercier (3) par la méthode de Boyd et Robertson (4) ($C_{19}H_{12}O_3$, F 202°, incolore, soluble à froid dans une solution de bicarbonate de sodium, réaction négative au $FeCl_3$; spectre ultraviolet (alcool), max. 230 mμ ép. 250 mμ; max. 317 et 342 mμ.

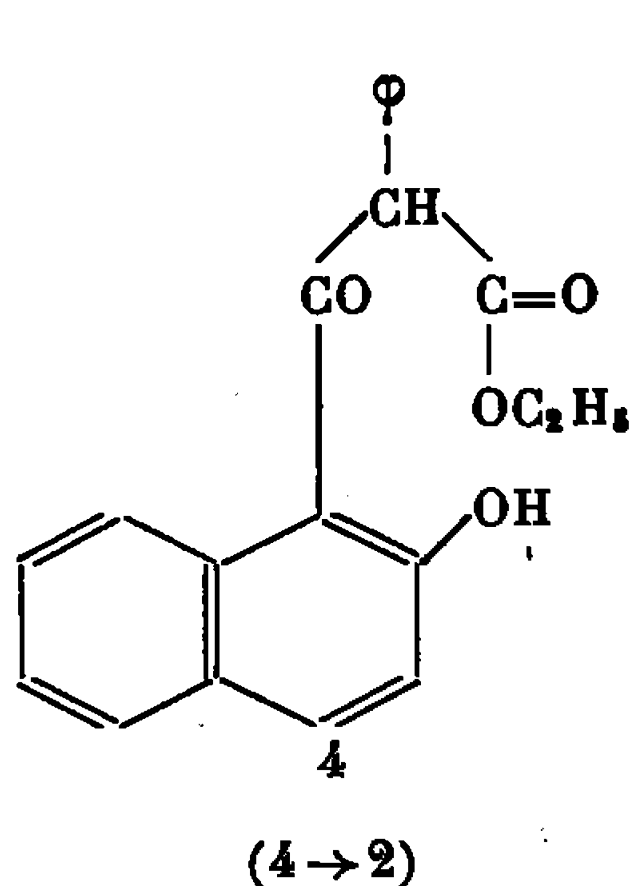
2° La phényl-3 hydroxy-4 benzo-6.7 coumarine linéaire, 3, dans l'hypothèse, selon Vercier (3) où, par voie thermique, la cyclisation se ferait non sur le C_1 du β-naphtol, mais sur le C_3; on la prépare par la méthode de Pauly et Lockemann (5) soit : condensation de l'hydroxy-3 naphtoate de méthyle-2 et de l'acide phényl acétique en présence de chlorure de thionyle, en phényl acétoxy-3 naphtoate de méthyle-2, lequel traité par du sodium en morceaux au sein de la paraffine (6) donne avec de très mauvais

rendements l'hydroxy-4 coumarine attendue ($C_{10}H_{12}O_3$, F 212°, incolore soluble à froid dans une solution de bicarbonate de sodium, réaction négative au $FeCl_3$; spectre ultraviolet (alcool), max. 235, 275 et 330 mμ.



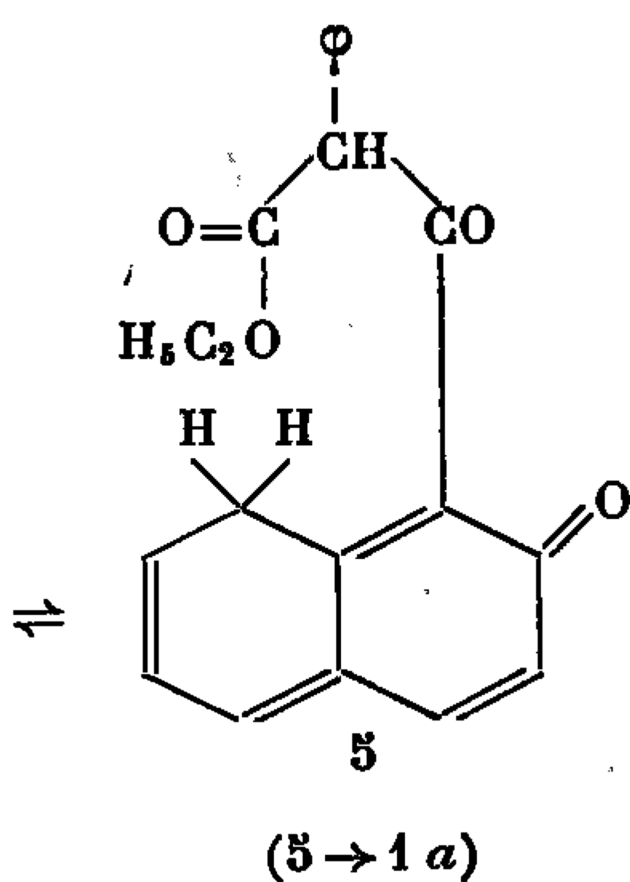


Or nous avons montré précédemment ([7]) que, au cours de la condensation thermique entre esters β-cétoniques et phénols, l'intermédiaire obligatoire était une structure β-dicétonique non cyclisée. Généralisant ce résultat aux malonates, on peut envisager un intermédiaire ouvert analogue, 4-5, qui, s'il donne habituellement des hydroxy-4 coumarines par transestérification (O-acylation) entre le groupement carbéthoxy et l'OH phénolique (4 → 2), peut dans le cas du β-naphtol, particulièrement cétonisable, subir une C-acylation et conduire à une périnaphténone 1 : (5 → 1 *a*).

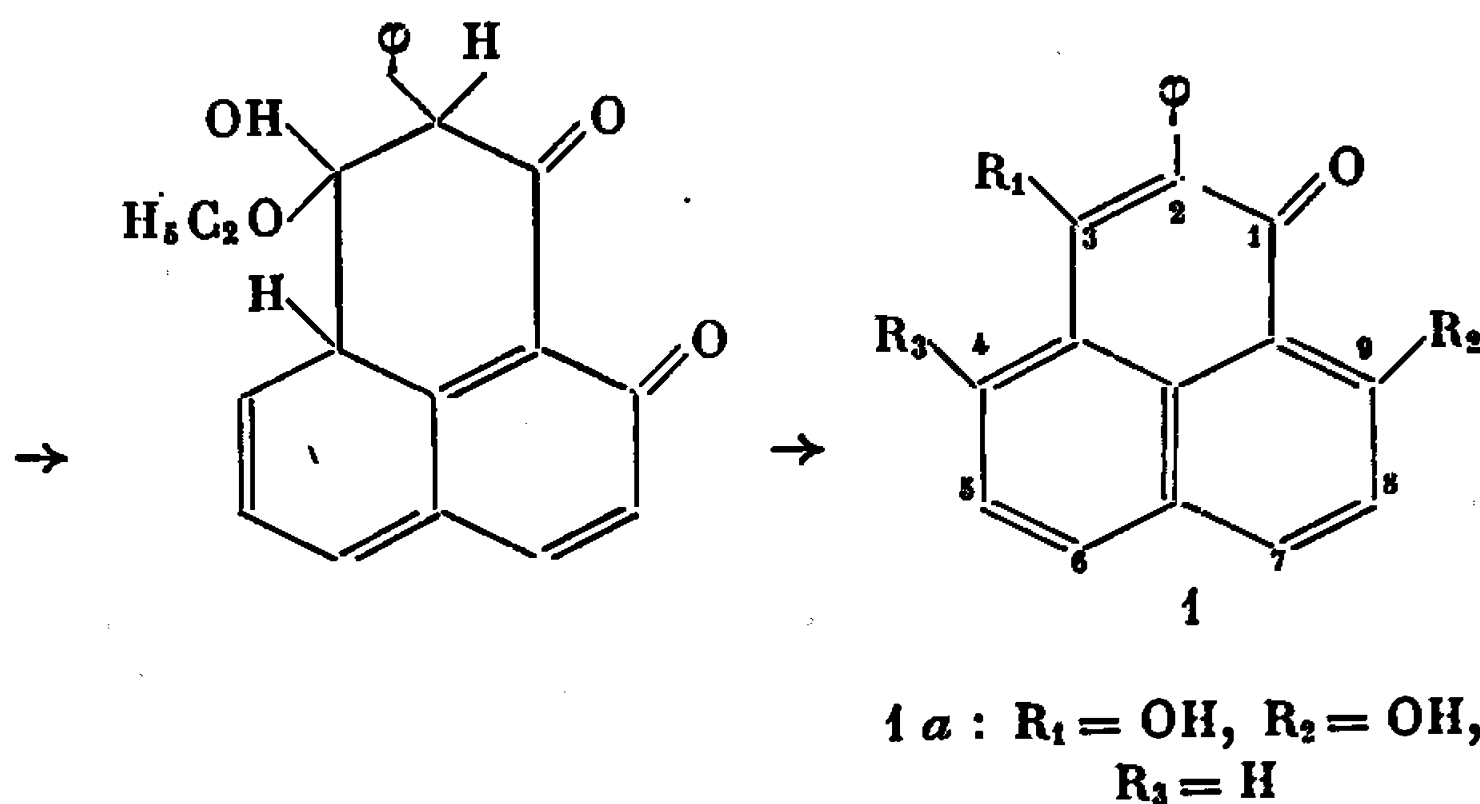


(4 → 2)

⇌



(5 → 1 *a*)



1 *a* : $R_1 = OH$, $R_2 = OH$, $R_3 = H$

Le spectre ultraviolet du produit 1*a* présente des bandes analogues à celles du spectre de l'hydroxy-9 périnaphtène-2 one-1 ([8]) (235, 260, 352, 395, 415 et 438 mμ).

Par acétylation de 1 *a* par l'anhydride acétique, puis traitement par l'éther à froid, on obtient un diacétate (insoluble dans l'éther) et un monoacétate (soluble) lesquels, par hydrolyse, redonnent 1 *a*.

Diacétate : $C_{23}H_{16}O_5$, F 214°, jaune, insoluble dans solution de bicarbonate de sodium, réaction négative au $FeCl_3$; analyse : C % calculé, 74,18; trouvé, 74,24; H % calculé, 4,33; trouvé, 4,41; spectre ultraviolet (alcool), max., 228, 258 et 352 mμ; spectre infrarouge (KBr), 5,7 μ (OAc), 6,1 μ (CO conjugué), 6,3 et 6,4 μ; spectre R. M. N. ($CDCl_3$), $2{,}10.10^{-6}$ (3H acétate en 3, non aromatique), $2{,}42.10^{-6}$ (3H acétate en 9, aromatique), $7{,}4.10^{-6}$ (5 H du phényl en 2), $7{,}65.10^{-6}$ (1 H, doublet, J = 8 c/s, proton aromatique en 7), 7,85 à $8{,}25.10^{-6}$ (massif, 4 protons en 4, 5, 6 et 8).

1 *b* : $R_1 = OAc$; $R_2 = OAc$; $R_3 = H$.

Monoacétate : $C_{21}H_{14}O_4$, F 174°, jaune, insoluble dans solution de bicarbonate, réaction colorée au $FeCl_3$; analyse : C % calculé, 76,35; trouvé, 76,4; H% calculé, 4,27; trouvé, 4,35; spectre ultraviolet (alcool), max., 228 mμ ép. 270 mμ; max., 356, 400, 418 et 443 mμ; spectre infrarouge (KBr), 5,7 μ (OAc), 6,1 μ (CO conjugué, chélaté), 6,35 mμ; spectre R. M. N. ($CDCl_3$), $2{,}10.10^{-6}$ (3H acétate en 3, non aromatique), $7{,}2.10^{-6}$ (1 H, doublet J = 9 c/s, proton aromatique en 8), $7{,}65.10^{-6}$ (1 H doublet J = 8 c/s, proton aromatique en 7), 7,9 à $8{,}25.10^{-6}$ (massif de 3H en 4, 5, 6), $7{,}4.10^{-6}$ (5H du phényl en 2), $16{,}3.10^{-6}$ (1 H de OH en 9).

1 *c* : $R_1 = OAc$; $R_2 = OH$, $R_3 = H$.

L'existence du diacétate prouve la présence dans la molécule de deux OH. De plus, de l'intégration du spectre de R. M. N. de ces acétates, on peut déduire l'existence de 10 protons aromatiques, ce qui est bien en accord avec une structure dihydroxy périnaphténone.

La phényl-2 hydroxy-3 périnaphtène-2 one-1, 1 *d*, préparée selon Cesaris (⁹) dans laquelle $R_1 = OH$, $R_2 = R_3 = H$, est soluble à froid dans une solution de bicarbonate de sodium. On peut attribuer cette propriété au caractère β-cétoénolique de 1 *d*; en effet, son acétate est insoluble. Le fait que 1 *a* soit également soluble dans le bicarbonate alors que ses acétates ne le sont pas, indique que 1 *a* possède cette même structure β-cétoénolique. Mais celle-ci ne peut expliquer la propriété que possède 1 *a*, et que n'a pas 1 *d*, de donner une réaction colorée intense en présence de $FeCl_3$. Cette caractéristique implique, soit la présence d'un OH en péri d'un CO, soit la présence de deux OH vicinaux. Dans cette deuxième hypothèse, le monoacétate 1 *e* : ($R_1 = OAc$, $R_3 = OH$, $R_2 = H$) aurait une réaction négative en présence de $FeCl_3$, ce qui n'est pas le cas. Donc la première hypothèse seule (OH en péri d'un CO) est acceptable et $R_1 = OH$, $R_2 = OH$, $R_3 = H$ pour 1 *a*. 1*a* est donc la phényl-2 dihydroxy-3.9 périnaphtène-2 one-1, ceci étant d'ailleurs confirmé par les spectres R. M. N des deux dérivés acétylés (OAc à $2{,}10.10^{-6}$ dans les deux cas et OAc aromatique à $2{,}40.10^{-6}$ seulement pour le diacétate).

Il semble donc, que par condensation thermique entre phénols du type β-naphtol et malonates α substitués, nous ayons une méthode simple d'accès aux hydroxypérinaphténones, corps intéressants du point de vue chimique (formes mésomères, radicaux libres stables, etc.) et dont quelques représentants naturels sont connus : l'hœmocorine dans les racines d'*Hœmodorum corymbosum* [10], l'atrovénétine dans *Penicillium atrovenetum* [11].

(*) Séance du 13 mars 1967.

(1) C. Mentzer, D. Molho et P. Vercier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 16, 1949, p. 749.
(2) P. Vercier, D. Molho et C. Mentzer, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 17, 1950, p. 1250.
(3) P. Vercier, *Thèse Ingénieur-Docteur*, Lyon, 1952.
(4) J. Boyd et A. Robertson, *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 174-176.
(5) H. Pauly et K. Lockemann, *Ber.*, 48, 1915, p. 31.
(6) M. Stahmann, J. Wolff et K. Link, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 2285.
(7) D. Molho et J. Aknin, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1645.
(8) D. Barton, P. de Mayo, G. Morrison et H. Raistrick, *Tetrahedron*, 6, 1959, p. 48.
(9) M. Cesaris, *Gazz. Chim. It.*, 42, II, 1912, p. 453.
(10) R. Cooke et W. Segal, *Austral. J. Chem.*, 8, 1955, p. 107 et 413.
(11) I. C. Paul et G. Sim, *Proc. Chem. Soc.*, 1962, p. 352.

(*Laboratoire de Phytochimie du Muséum, associé au C. N. R. S.*)
(63, *rue Buffon, Paris*, 5e.)

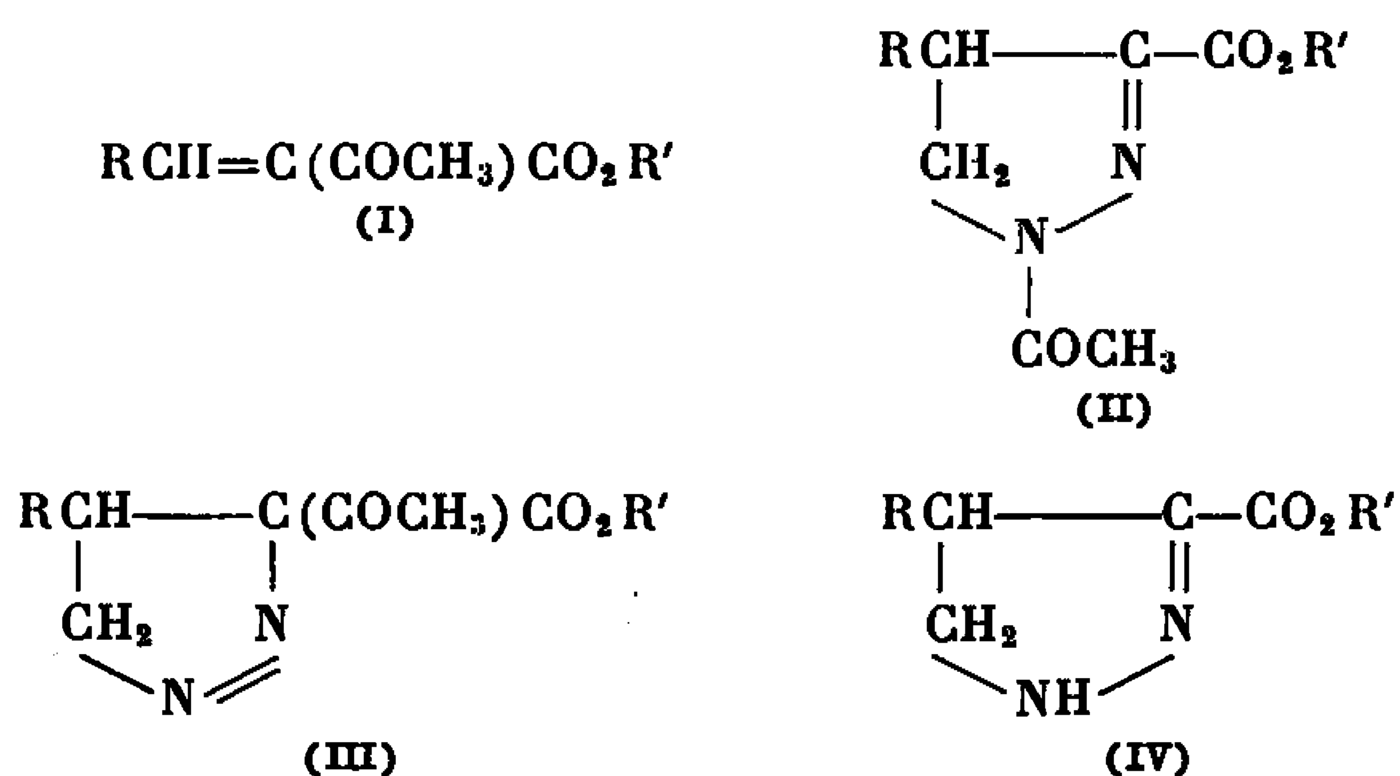
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un nouveau réarrangement des acétyl-3 pyrazolines-1.* Note (*) de Mme **Renée Danion-Bougot** et M. **Robert Carrié**, présentée par M. Henri Normant.

Traitées, soit par le diazométhane, soit par les amines secondaires les acétyl-3 alcoxycarbonyl-3 pyrazolines-1 conduisent aux N-acétyl alcoxycarbonyl-3 pyrazolines-2 correspondantes. Les résultats infrarouge, ultraviolet et R. M. N. permettent d'établir la structure des composés obtenus dont la synthèse univoque est réalisée dans deux cas.

1. Traités à 0° dans l'éther éthylique par le diazométhane (0,06 mole) les α-acétylacrylates (I) (0,04 mole) (1) conduisent après 15 jours de réaction aux N-acétyl pyrazolines (II).

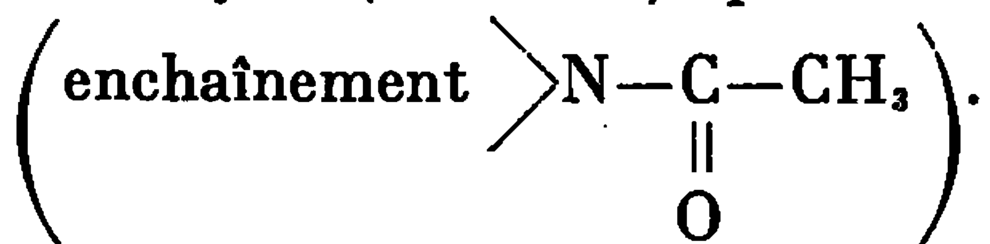
Les mêmes composés sont obtenus par action d'une quantité équimoléculaire de diazométhane sur les acétyl-3 pyrazolines-1 (1). La durée de la réaction est de 15 jours. Cette réaction s'effectue dans l'éther à 0°.

Les rendements obtenus dans ces conditions et les caractéristiques physiques des composés (II) figurent au tableau I.



2. Les composés examinés en solution dans l'éthanol à 95° présentent tous vers 280-283 mμ, quel que soit le substituant porté sur le carbone 4, la bande de conjugaison normalement attendue pour (II) dans l'ultraviolet.

Les spectres infrarouges (film liquide ou suspension dans le nujol) montrent, à côté des deux bandes *a* et *b* attribuables respectivement aux carbonyles des groupements ester et cétone, une bande $\nu_{C=N}$ d'intensité comparable. Cette bande ne peut être confondue avec celle de la vibration $\nu_{N=N}$ des pyrazolines-1 dont elle se distingue nettement, tant par la position (1570 cm^{-1} au lieu de 1550 cm^{-1}) que par l'intensité. La conjugaison abaisse la fréquence de la bande *a* (1740 cm^{-1} pour les pyrazolines-1 correspondantes) (1). La fréquence du deuxième groupement carbonyle (bande *b*) paraît compatible avec la structure proposée



Les spectres R. M. N. ont été enregistrés à 25 et 60 MHz ([2]) en solution dans CCl_4. Les protons du groupement acétyle sont plus blindés pour les N-acétyl pyrazolines-2 que pour les pyrazolines-1 correspondantes ([1]). Dans le tableau I les déplacements chimiques sont exprimés en parties par million par rapport au TMS pris comme référence interne; le signal *d* est attribuable aux protons du groupement acétyle, *e* désigne le déplacement chimique relatif aux protons du groupement ester (centre de gravité pour l'ester éthylique).

TABLEAU I.

R	CH_3.	C_2H_5.	n-C_3H_7.	n-C_3H_7.	C_6H_5.	C_6H_5.
R'	CH_3.	CH_3.	CH_3.	C_2H_5.	CH_3.	C_2H_5.
É (°C/mm de Hg) ou F(°C)	61.	134-136/$_{4,5}$.	120/$_{3,5}$.	132-134/$_4$.	92.	93.
Rdt %	53.	26.	19.	33.	45.	70.
Ultraviolet :						
λ_M (mμ)	282	–	–	280,5	281,5	283
ε_M 10^{-3}	15,5	–	–	14,2	16,2	15,9
Infrarouge (ν cm^{-1}) :						
a	1721 1739 *	1723 1739 *	1721 1739 *	1716 1737 *	1715	1715
b	1682	1683	1682	1683	1669 1658	1671 1664
c	1574	1575	1574	1575	1571	1575
R. M. N. δ_{TMS} (10^{-6}) :						
d $COC\underline{H}_3$	2,24	2,26	2,25	2,25	2,35	2,35
e $CO_2C\underline{H}_3$ ou ($CO_2C\underline{H}_2CH_3$)	3,83	3,85	3,82	(4,27)	3,70	(4,10)

* épaulement.

Les protons des carbones 4 et 5 donnent des signaux complexes déplacés, eux aussi, vers les champs plus intenses par rapport à ceux des pyrazolines-1. L'intégration permet de conclure à l'existence des signaux du CH_2 et du CH (carbones 4 et 5) dans la région 3 à $4,7.10^{-6}$. L'intégration des signaux dans cette région correspond à 6 ou 5 protons selon les composés (esters méthyliques ou éthyliques).

3. La synthèse univoque des pyrazolines (II) avec $R = R' = CH_3$ et $R = C_6H_5$ pour $R' = C_2H_5$ a été réalisée.

L'addition du diazométhane en proportions équimoléculaires à l'acrylate de méthyle ou au cinnamate d'éthyle conduit aux pyrazolines-2 de formule (IV) ([3]) caractérisées par l'existence d'une bande ν_{N-H} en infrarouge ($R = CH_3$: 3 340 cm^{-1}; $R = C_6H_5 =$ 3 302 cm^{-1}).

L'acétylation de (IV) à l'aide de l'anhydride acétique en présence d'acide paratoluène sulfonique conduit au composé (II) identique à celui obtenu à partir du composé éthylénique (I) ou de la pyrazoline-1 (III).

4. Nous avons établi récemment que les amines secondaires (diéthylamine, pipéridine) isomérisent également les composés (III). La réaction s'effectue à 0°, en solution éthérée. La masse d'amine utilisée est le dixième

de celle du composé (III). Dans les cas étudiés (R aromatique) les N-acétyl pyrazolines-2 (II) sont obtenues avec des rendements pratiquement quantitatifs pour des durées de réaction qui dépendent à la fois de l'amine utilisée et de la nature de R.

5. L'une et l'autre des deux pyrazolines-1 isomères (III, R = para ClC_6H_4, R' = CH_3) conduisent à la même N-acétyl pyrazoline-2, F 80°.

Ultraviolet ($\lambda_M = 283,5$ mμ, $\varepsilon_M = 16\,100$);

Infrarouge (Nujol) : 1719 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$ ester), 1671 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$ acétyle), 1570 cm^{-1} ($\nu_{C=N}$);

R. M. N. ($CDCl_3$) : $\delta(COCH_3)$ $2,46.10^{-6}$, $\delta(CO_2CH_3)$ $3,77.10^{-6}$.

Les deux pyrazolines-1 précédentes (F 116 et 75°) sont préparées à partir des α-acétylacrylates (I) isomères géométriques (F 84 et 48° respectivement). Ces derniers sont obtenus par cristallisation fractionnée du produit de la condensation du parachlorobenzaldéhyde sur l'acétylacétate de méthyle.

Nous avons attribué aux isomères les structures (I_A) et (I_B) [1]

$$\begin{array}{c}p\text{-}ClC_6H_4\\H\end{array}\!\!>C=C<\!\!\begin{array}{c}COCH_3\\CO_2CH_3\end{array}\quad (I_A)\qquad\qquad \begin{array}{c}p\text{-}ClC_6H_4\\H\end{array}\!\!>C=C<\!\!\begin{array}{c}CO_2CH_3\\COCH_3\end{array}\quad (I_B)$$

		(I_A) F 48°.	(I_B) F 84°.
Infrarouge	$\nu_{C=O}$ ester (cm^{-1})	1727	1738
	$\nu_{C=O}$ cétone (cm^{-1})	1706	1670
R. M. N. ($CDCl_3$)	δ_{C-H} (—C(H)=)	7,61	7,51

Conclusion. — Au cours de notre travail nous avons mis en évidence une nouvelle transposition dans la série des pyrazolines, transposition dont l'étude du mécanisme fera l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 13 mars 1967.

(1) R. Danion-Bougot et R. Carrié, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 457.

(2) Les spectres ont été enregistrés à 60 MHz grâce à M. le Professeur Martin, Faculté des Sciences de Nantes.

(3) K. V. Auwers et O. Ungemach, *Chem. Ber.*, 66, 1933, p. 1198.

(*Groupe de Recherches de Physicochimie structurale, Faculté des Sciences, avenue du Général-Leclerc, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude cinétique des phénomènes de coloration d'une substance photochromique.* Note (*) de MM. **Jean Arnaud** et **Michel Mossé**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Pour expliquer les résultats de plusieurs expériences relatives à la coloration d'un composé spiropyrannique photochromique, les auteurs donnent un schéma réactionnel formel représentatif, et montrent pourquoi certains des phénomènes rapportés n'avaient pas été observés par de précédents expérimentateurs.

Après avoir appliqué un éclair lumineux dont le spectre comprenait des longueurs d'ondes de 300 à 400 nm sur une solution photochromique de triméthyl-1.3.3 indolino-2 spiro-2′ nitro-6′ benzopyranne à 5.10^{-4} M/l dans le toluène, Métras, Mossé et Wippler (1) ont observé, dans la région 550-650 nm du spectre d'absorption, une modification rapide suivie d'une décroissance homothétique plus lente. Ces auteurs ont noté que, lors de chacun de ces phénomènes, les variations de densité optique à chaque longueur d'onde de la région spectrale mentionnée plus haut obéissent à des cinétiques d'ordre 1, la variable étant la densité optique. En reprenant cette manipulation dans un milieu différent (solution à concentration identique de la même substance photochromique mais dans du toluène contenant une concentration de 0,7 M/l de N, N-diméthylformamide), nous avons observé des phénomènes plus complexes.

La figure 1 montre les variations spectrales observées à — 25°C. Éliminons le cas, déjà cité (1), de la décroissance homothétique entre les spectres (3) et (4). Le passage de (1) à (3) permet de distinguer *trois* comportements cinétiques différents :

— à 630 nm, décroissance importante suivie d'une faible augmentation;
— à 600 nm, croissance puis diminution, toutes deux peu marquées;
— à 560 nm, croissance importante.

Le temps qui sépare les spectres (1) et (2) est beaucoup plus court que celui qui sépare les spectres (2) et (3) (respectivement 70 et 330 ms environ à — 25°C). On peut donc considérer que le passage de (1) à (2) correspond à un seul comportement cinétique. On constate alors que la densité optique observée à une longueur d'onde λ présente un comportement cinétique d'ordre 1; sa constante de vitesse a une valeur supérieure à celle qui est citée (1) pour la constante de vitesse la plus grande ($100\ s^{-1}$ à 5°C).

On voit qu'en (2), le premier comportement cinétique est pratiquement terminé; considérons alors le comportement correspondant au passage de (2) à (3) dont la durée est faible comparée à celle de la décroissance

homothétique du spectre qui a lieu ensuite (330 ms et quelques heures à — 25°C); on constate que la densité optique observée à une longueur d'onde λ présente un comportement cinétique d'ordre 1; sa constante de vitesse a une valeur inférieure à celle qui est citée ci-dessus pour des solutions exemptes de N, N-diméthylformamide.

Les valeurs des constantes de vitesse sont :

— pour la première cinétique : $60 \pm 10\ s^{-1}$ } à — 25°C;
— pour la seconde cinétique : $4 \pm 1\ s^{-1}$ }
— pour la troisième cinétique :
extrêmement lente à — 25°C; $(3 \pm 0,5).10^{-2}\ s^{-1}$ à + 20°C.

On peut recommencer cette expérience un nombre de fois important et revenir à l'état initial ne présentant pas d'absorption dans la

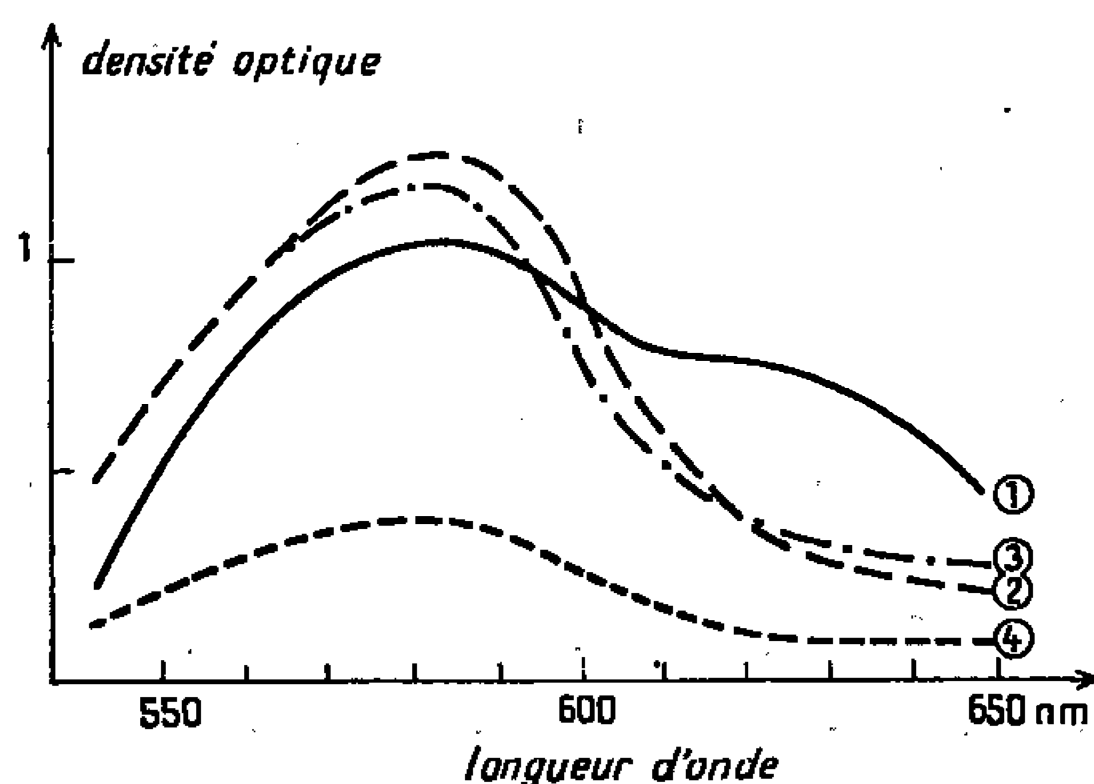
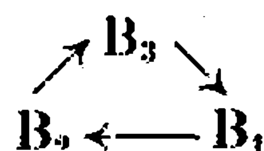


Fig. 1.

(1) immédiatement après l'éclair;
(2) 70 ms après l'éclair;
(3) 400 ms après l'éclair;
(4) quelques heures plus tard.

région 400-650 nm. Nous montrons ([3]), à partir de ces faits, que la façon la plus simple de représenter les comportements cinétiques observés consiste à supposer une substance A n'absorbant pas dans le spectre visible et trois substances colorées, B_1, B_2 et B_3 ayant un maximum d'absorption situé respectivement autour de 570, 630 et 594 nm. Les réactions thermiques entre les trois substances colorées sont représentées alors par le schéma



Les auteurs déjà cités ([1]) ont trouvé que pour des énergies d'éclair faibles, l'amplitude des variations de la densité optique durant le premier comportement cinétique [passage de (1) à (2)] est proportionnelle au carré de l'énergie de l'éclair appliqué. A l'aide de cette expérience et des variations

spectrales déjà décrites, nous montrons que la coloration de la substance suppose une cascade de réactions photochimiques [3] :



$$A \rightarrow B_3 \rightarrow B_2$$

Par ailleurs, l'existence d'un « retour ultraviolet » définitivement mis en évidence par Besnard [2] impose que la décoloration de la substance

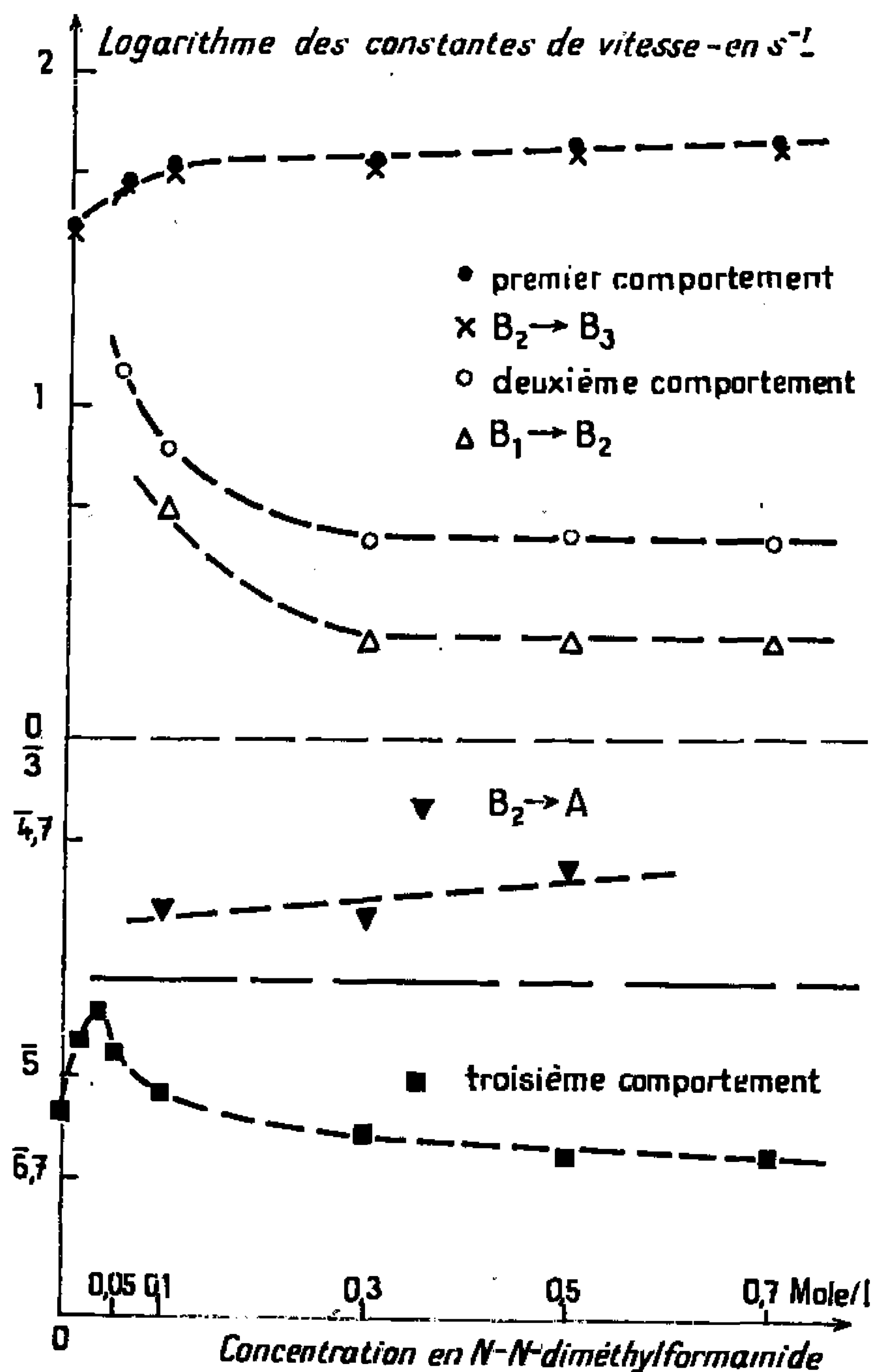
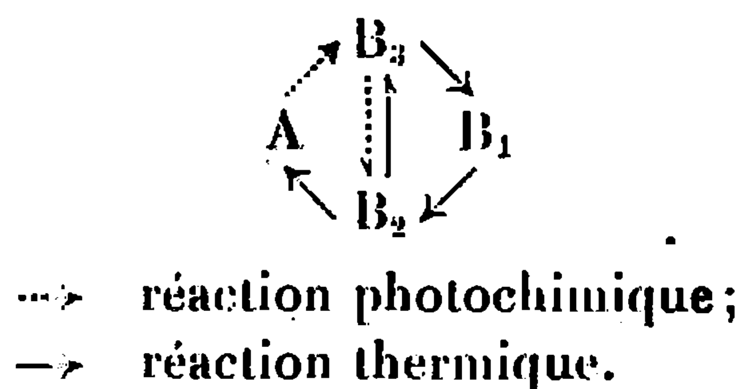


Fig. 2.

colorée soit due à une réaction thermique $B_2 \rightarrow A$. Nous disposons alors du schéma réactionnel complet :



Avec les données numériques relevées (trois cinétiques hors irradiation, une cinétique sous irradiation, la pente à l'origine de la courbe de coloration et la valeur de la densité optique maximale, soit six données), on peut calculer les constantes de vitesse de chacune des six réactions partielles. On obtient, dans une solution à 4.10^{-4} M/l de la substance ci-dessus

dans du toluène contenant 0,5 mole/l de diméthylformamide à — 30°C, les valeurs ci-dessous :

Réaction.			
$A \rightarrow B_3$	10^{-2}	s^{-1}	pour une certaine intensité d'irradiation à 350 nm
$B_3 \rightarrow B_2$	0,7	»	
$B_3 \rightarrow B_1$	2	»	
$B_2 \rightarrow B_3$	60	»	
$B_2 \rightarrow A$	4.10^{-4}	»	
$B_1 \rightarrow B_2$	2	»	

(Ces valeurs sont calculées en prenant pour le coefficient d'absorption molaire la valeur de 60 000 l/mole.cm, déterminée par Besnard (²). Les différentes erreurs ne permettent de connaître les constantes qu'à un facteur 2 près.)

Modification du milieu. — Nous avons étudié ce qu'il advient des différentes constantes de vitesse lorsqu'on passe du toluène pur à la diméthylformamide pure, pour comprendre pourquoi les auteurs ci-dessus (¹) n'avaient pas observé le second comportement. Les résultats obtenus sont portés sur la figure 2.

On constate expérimentalement que les constantes de vitesse des deux premiers comportements sont voisines dans le toluène pur. On n'observe plus alors deux comportements séparés, mais simplement un seul présentant quelques déformations par rapport à un comportement cinétique d'ordre 1; ces déformations s'accusent lorsqu'on ajoute de la diméthylformamide. Dans les mêmes conditions, la constante de vitesse liée à la décroissance homothétique du spectre passe par un maximum. On peut alors calculer les valeurs des constantes de vitesse des réactions particulières; on observe les variations portées sur la figure 2. Du toluène pur à la diméthylformamide pure, on voit que les concentrations de B_3 et surtout B_2 diminuent relativement à celle de B_1.

On a observé un comportement analogue en ajoutant dans le toluène du méthanol, du butanol et de l'acide acétique.

Dispositif expérimental. — Ces expériences ont été effectuées sur le spectrographe à tambour et sur le dispositif oscillographique déjà décrits (¹) d'une part, et sur le dispositif galvanométrique sommairement décrit [(²), p. 93]. Le solvant était du toluène spectrograde « Merck » distillé sous azote et conservé sur sodium + N, N-diméthylformamide distillée sous pression réduite (utilisée pour la diffusion de la lumière).

(*) Séance du 20 mars 1967.

(¹) J. C. MÉTRAS, M. MOSSÉ et C. WIPPLER, *J. Chim, phys.*, 1965, p. 659.
(²) J. C. BESNARD, *Thèse Ingénieur-Docteur*, Strasbourg, 1966.
(³) J. ARNAUD, C. WIPPLER et F. BEAURE D'AUGÈRES, *J. Chim. phys.*, 1967 (à paraître).

(*Compagnie de Saint-Gobain*,
B. P. n° 8, *Antony*, *Hauts-de-Seine*.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude des cristaux mixtes d'halogénures d'argent de type hexagonal. Iodobromures.* Note (*) de Mlle ANNE DE CUGNAC, MM. HENRI CHATEAU et JACQUES POURADIER, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

A 70°C, $AgI\beta$ accepte, dans son réseau, des ions Br^- jusqu'à une teneur de $4,5 \pm 0,2$ % (saturation) au-delà de laquelle apparaît une phase cubique à faces centrées (type NaCl), riche en bromure. En dessous de cette teneur en bromure, le paramètre a suit la loi de Végard :

$$a_{\text{Å}} = 4,592\,4 - 2,1.10^{-3}x,$$

où x est le pourcentage d'ions Br^-.

L'introduction d'ions Br^- stabilise la forme β et augmente probablement très légèrement la compacité du réseau.

Wilsey ([1]), puis Stasiv et Teltow ([2]), ont montré que $AgI\beta$ hexagonal accepte dans son réseau une petite quantité de AgBr, pour donner des cristaux mixtes. Ce résultat fut confirmé ultérieurement [([3]), ([4])] et le domaine de solubilité de AgBr dans AgI hexagonal a été déterminé approximativement par mesures gravimétriques et spectrophotométriques puis par diffraction de rayons X. L'utilisation d'un appareillage de diffraction de rayons X plus puissant permet de mieux préciser les paramètres cristallins et d'en déduire la limite de solubilité à 70°C ([5]). Cette limite peut également être évaluée par étude de l'intensité des raies de la phase c. f. c. (type NaCl) qui apparaît lorsqu'on dépasse la saturation en bromure.

L'étude des iodochlorures obtenus dans des conditions analogues fera l'objet d'un prochain Mémoire.

PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS. — Des échantillons d'iodobromure d'argent contenant de 1,5 à 20 % de bromure ont été préparés dans les conditions requises ([6]) pour l'obtention de précipités en équilibre thermodynamique : 2 l d'une solution aqueuse M/8 d'un mélange KI-KBr sont versés en 24 h dans 2 l d'une solution de $AgNO_3$ de concentration très légèrement supérieure et maintenue à 70°C. Après filtration et lavage, les cristaux sont mis en suspension pendant 2 à 3 jours dans une solution 2 M en KBr et M/200 en KI maintenue à 70°C, pour la maturation. Ils sont ensuite séchés puis stockés soit à 70°C, soit à température ambiante.

MESURES DES PARAMÈTRES CRISTALLINS. — Les échantillons, pulvérisés et mélangés intimement à du KBr servant d'étalon interne sont étudiés à une température contrôlée ($25 \pm 0,2$°C) à l'aide d'un ensemble de diffractométrie C. G. R., muni d'un monochromateur de Guinier, isolant la raie $CuK_{\alpha} = 1,540\,50$, selon une technique déjà décrite ([7]).

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS. — Tous les échantillons présentent les raies de la forme β hexagonale. Or les échantillons d'AgI préparés dans

des conditions analogues présentent une forte proportion de phase γ (c. f. c. type blende). Il y a donc stabilisation de la forme β par introduction d'ions bromure dans le réseau.

Les échantillons à forte teneur en bromure présentent en outre les raies d'un composé c. f. c. type NaCl comme AgBr, mais saturé en iodure.

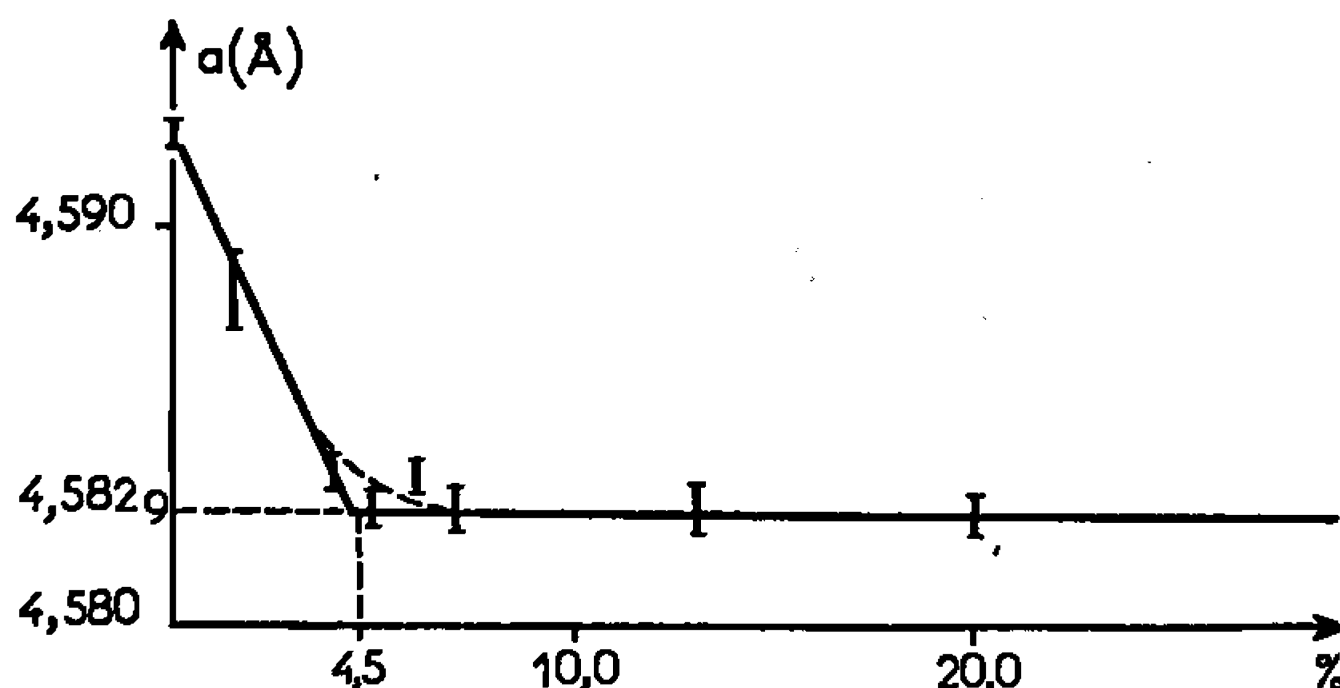


Fig. 1. — Variation du paramètre *a* en fonction de la teneur en bromure.

Le calcul des distances réticulaires correspondant aux raies $h00$ et $hk0$ de la forme hexagonale suffisamment distinctes du fond continu pour pouvoir être étudiées (110-200-120-300-220) permet de connaître le paramètre *a* sans introduire d'hypothèse sur la valeur du rapport c/a. La valeur de *a* étant admise, le calcul des distances réticulaires correspondant aux raies *h*, *k*, *l* (*l* non nul) permet de déterminer c/a.

Les valeurs de *a* sont reportées dans le tableau, et sur la figure 1 où sont indiquées les incertitudes évaluées à $\pm 2\sigma/\sqrt{N}$ (probabilité : 95 %).

	Pourcentage d'ions Br^- du mélange.							
	0.	1,5.	4.	5.	6.	7.	13.	20.
a (Å).....	4,592 4	4,588 4	4,583 9	4,582 9	4,583 7	4,582 9	4,582 8	4,582 7
$\frac{c}{a}$........	1,635 4	1,635 2	1,634 9	1,634 9	1,635 1	1,634 7₅	1,634 8	1,634 8₅
Nombre de mesures.	46	12	14	17	20	16	20	20

De 0 à 4,5 % de bromure, on peut admettre, à la précision des mesures, que *a* suit la loi de Végard.

A 25°C :

$$a_x = 4{,}592\,4 - 2{,}1.10^{-3}x,$$

x représentant le pourcentage d'ions Br^- du mélange et le coefficient de proportionnalité étant compris entre 2,0 et $2{,}2.10^{-3}$.

Au-delà de cette teneur en bromure, le paramètre *a* de la phase hexagonale reste constant et égal à $4{,}582\,9 \pm 0{,}000\,2$ Å.

Le pourcentage d'ions Br^- correspondant à la limite de solubilité de AgBr dans AgI à 70°C, calculé à partir de ces valeurs, est de $4{,}5 \pm 0{,}2$.

D'autre part, les raies de la phase c. f. c. type NaCl sont d'autant plus intenses que la teneur en bromure du mélange est plus grande. La figure 2 représente les rapports de l'intensité de la raie 200 de la phase bromoiodure (c. f. c. type NaCl) aux intensités des raies 002 et 102 de la phase iodobromure (hexagonale). Ces rapports varient à peu près linéairement en fonction de la teneur en Br^- du mélange; ils s'annulent pour une valeur

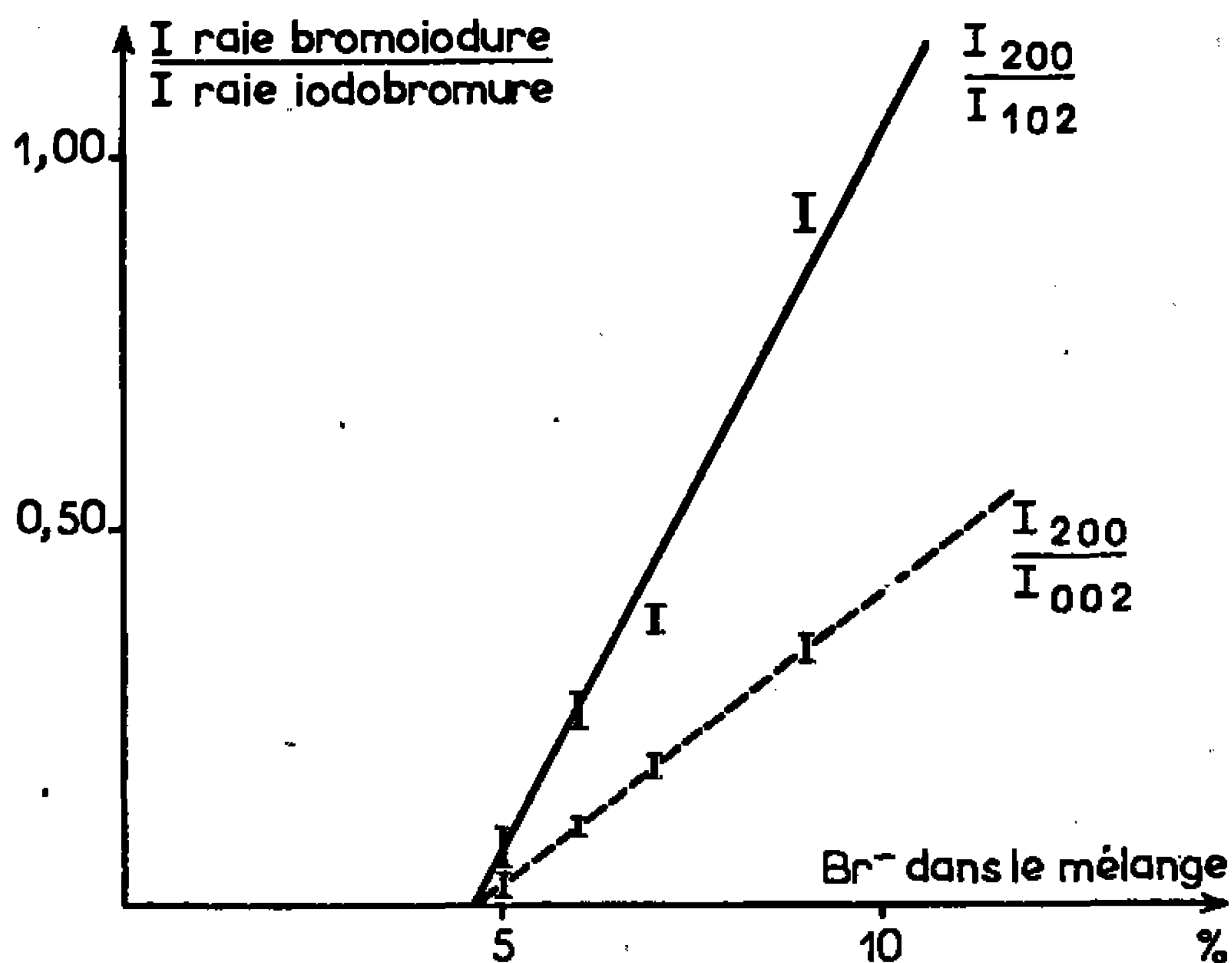


Fig. 2. — Intensité de la première raie de la phase bromoiodure.

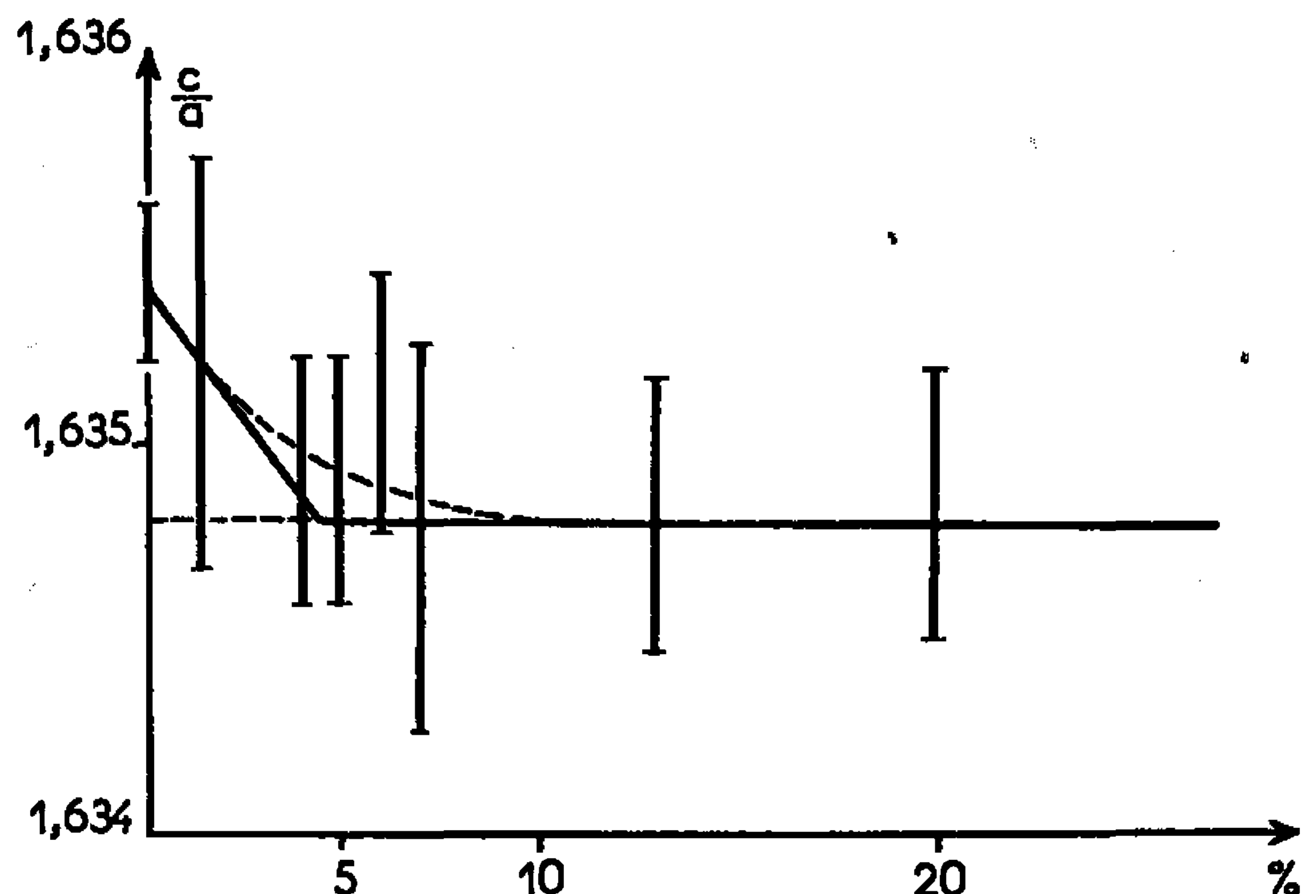


Fig. 3. — Variation du rapport *c/a* en fonction de la teneur en bromure.

moyenne de $4,7 \pm 0,1$. L'écart avec la limite de solubilité calculée à partir des valeurs des paramètres est dans les limites de la précision escomptée.

Les valeurs de *c/a* déduites des distances réticulaires des raies *h*, *k*, *l* (*l* non nul) sont reportées dans le tableau et sur la figure 3.

Bien que très à la limite de la précision, une légère diminution de *c/a* par augmentation de la teneur en bromure est néanmoins probable (environ 1 à $1,5 \cdot 10^{-4}$ par centième de bromure). La structure c. f. c.

dans laquelle cristallise AgBr ayant un coefficient de remplissage identique à celui de la structure hexagonale *compacte*, on peut admettre que l'introduction de AgBr modifie légèrement le rapport c/a dans le sens d'une compacité plus grande.

CONCLUSIONS. — A 70°C, l'iodure d'argent hexagonal β admet dans son réseau des ions Br^- jusqu'à un pourcentage limite de $4,5 \pm 0,2$.

Cette introduction (outre une stabilisation de la forme β) diminue les paramètres du réseau. Dans tout le domaine de solubilité a peut être pris égal à

$$a_{\text{Å}} = 4,592\,4 - 2,1.10^{-3}x,$$

x étant le pourcentage d'ions Br^- du mélange, le facteur de proportionnalité pouvant être compris entre $2,0.10^{-3}$ et $2,2.10^{-3}$. Le rapport c/a des deux paramètres décroît très probablement lui aussi (de 1 à $1,5.10^{-4}$ par centième de bromure). Mais cette variation est à la limite de la précision des mesures.

(*) Séance du 29 mars 1967.

(1) R. B. WILSEY, *J. Franklin Inst.*, 200, 1925, p. 739.
(2) A. STASIV et J. TELTOW, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 259, 1949, p. 143.
(3) H. RAYNAUD et J. POURADIER, *J. Chim. Phys.*, 52, 1955, p. 133.
(4) H. CHATEAU et J. POURADIER, *Proc. Roy. Phot. Soc. Centenary Conf.*, London, 1953, p. 26.
(5) *Remarque :* L'étude a été effectuée à cette température car les équilibres y sont rapides et la proportion d'ions Br^- acceptée dans le réseau de AgI augmente avec la température.
(6) H. CHATEAU, M. C. MONCET et J. POURADIER, *Inter. Konfer. wiss. Phot. Köln*, 1956, p. 17 et 21.
(7) H. CHATEAU, A. DE CUGNAC et J. POURADIER, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1548.

(*Laboratoire de Recherches Kodak-Pathé,*
30, *rue des Vignerons, Vincennes, Val-de-Marne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Formation d'ions négatifs dans le glyoxal et le diacétyle.* Note (*) de MM. **Robert N. Compton** et **Lucien Bouby**, présentée par M. Georges Champetier.

On détermine la nature des fragments négatifs formés dans un spectromètre de masse pour des électrons de faible énergie (0-11 eV), ainsi que la durée de vie des ions parents $(CHO)_2^-$, $(CH_3CO)_2^-$.

La collision entre molécule neutre et électron peut conduire à la formation de deux types d'attachement électronique : attachement dissociatif et attachement non dissociatif. L'attachement dissociatif est caractérisé par la formation de fragments négatifs stables, et l'attachement non dissociatif par la formation d'ions parents métastables, qui peuvent

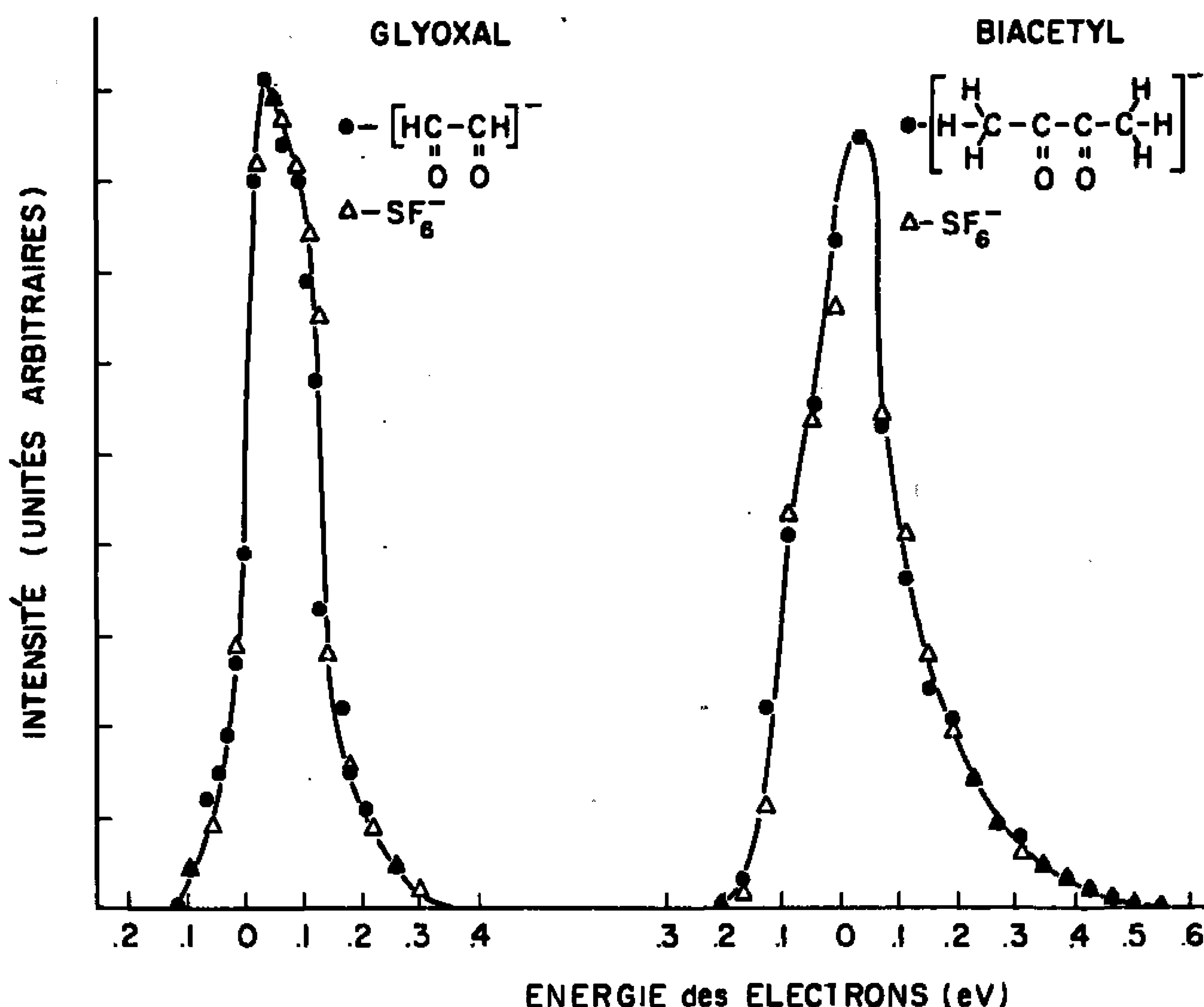


Fig. 1. — Variation du courant ionique en fonction de l'énergie des électrons pour les ions parents du glyoxal et du diacétyle.

perdre leur électron par autodétachement. Ces deux processus ont été observés pour le glyoxal $(CHO)_2$ et le diacétyle $(CH_3CO)_2$.

Conditions expérimentales. — Nous avons utilisé un spectromètre de masse à temps de vol « Bendix » (modèle 14-206), avec une source d'électrons monoénergétiques « R. P. D. » [(1), (2)]. La pression dans la chambre de collision était généralement de 10^{-4} torr. Pour l'étude des ions fragments du glyoxal, la distribution énergétique des électrons est celle des électrons émis par le filament, la pression ne restant pas constante un

temps suffisamment long pour permettre une détermination R. P. D.; dans ce cas, le courant d'ions négatifs est enregistré automatiquement en fonction de l'énergie des électrons.

La durée de vie des ions parents est déterminée par la variation de l'intensité du courant d'ions négatifs en fonction du temps de vol de l'ion entre la chambre de collision et le collecteur [(2), (3)].

Le diacétyle est un produit commercial; le glyoxal est obtenu par chauffage du polymère résultant de l'évaporation sous vide d'une solution aqueuse de glyoxal à 40 %.

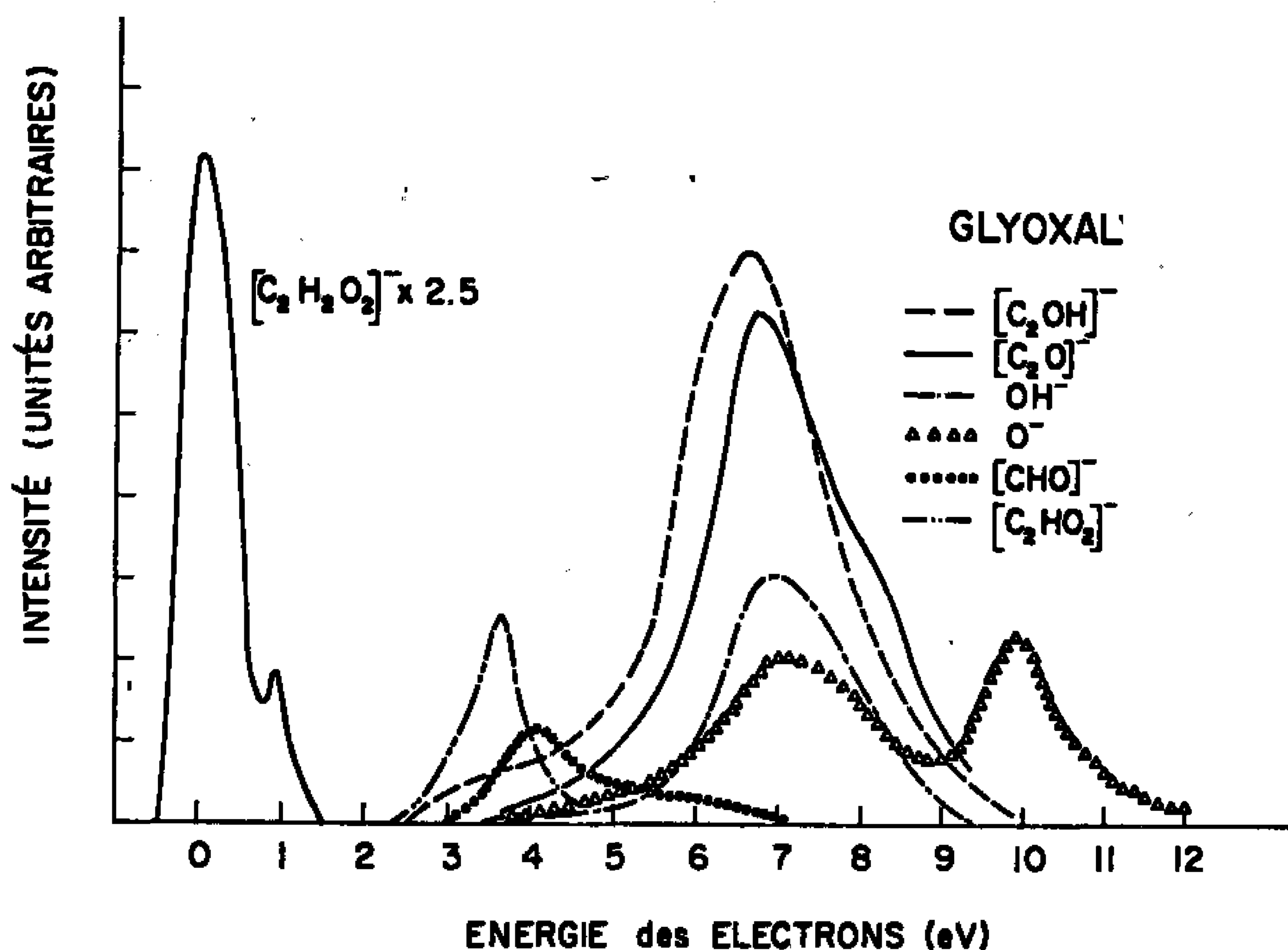


Fig. 2. — Ions fragments dans le glyoxal.

Durée de vie de l'ion parent. — Nous avons utilisé l'attachement sur SF_6 (4) pour déterminer le zéro de l'échelle énergétique des électrons ainsi que leur distribution énergétique. Dans certaines conditions, cette méthode peut conduire à un étalonnage erroné de l'échelle énergétique [(4), (5)]; en ce qui concerne les expériences sur le diacétyle, nous avons vérifié que notre échelle énergétique était correcte en comparant le spectre d'excitation par impact électronique aux données spectroscopiques classiques [(11), (12), (13)] (transition $n \rightarrow \pi^*$ à 2,5 eV).

Pour des électrons de très faible énergie, il y a formation des ions parents $(CHO)_2^-$ et $(CH_3CO)_2^-$; la figure 1 montre que le courant ionique en fonction de l'énergie des électrons suit la même variation pour ces composés et pour SF_6. L'attachement non dissociatif présente donc un maximum pour des électrons d'énergie inférieure à 0,03 eV. La décroissance du courant ionique vers les plus faibles énergies est due à la méthode expérimentale utilisée, et, de même que pour SF_6 (2), il n'est pas impossible que la section efficace d'attachement non dissociatif pour le glyoxal

et le diacétyle croisse indéfiniment quand l'énergie des électrons tend vers zéro.

Nous avons observé une variation à peu près linéaire de l'intensité des courants $(CHO)_2^-$ et $(CH_3CO)_2^-$ en fonction de la pression, ce qui indique que dans ce domaine de pression, les ions ne sont pas stabilisés par choc. La durée de vie de ces ions métastables est donc déterminée par le processus d'autodétachement $X^{-*} \rightarrow X + e^-$; elle est de 2,5 µs pour l'ion $(CHO)_2^{-*}$, et de 12 µs pour l'ion $(CH_3CO)_2^{-*}$. La constante de vitesse du processus inverse (attachement : $X + e^- \rightarrow X^{-*}$) a été déterminée par ailleurs pour le diacétyle et le glyoxal [(5), (6)].

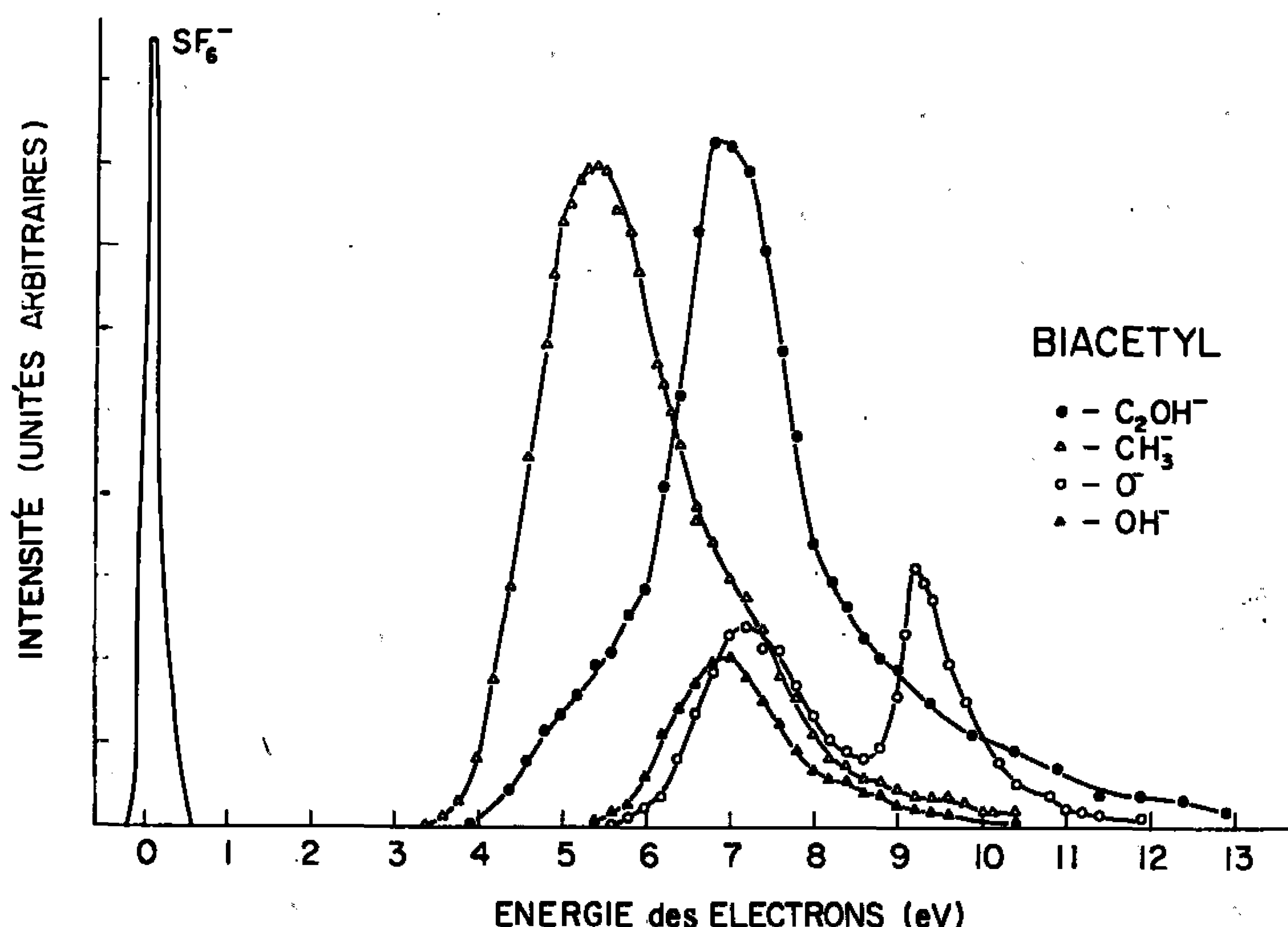


Fig. 3. — Ions fragments dans le diacétyle.

Robert N. Compton et coll. (2) ont appliqué le principe de microréversibilité à l'équilibre $X + e \rightleftharpoons X^{-*}$ et obtenu la relation ci-dessous entre τ, durée de vie de l'ion négatif métastable; ν, fréquence d'attachement; ρ_- et ρ_0, densités d'état pour l'ion négatif et l'ensemble électron + molécule :

$$\tau = \frac{\rho_-}{\rho_0}\,\frac{1}{\nu}.$$

En explicitant ρ_- et ρ_0 (7) :

$$\tau = \frac{(\varepsilon_e + \varepsilon_X + a\varepsilon_Z)^{N-1}}{(N-1)!\prod_{i=1}^{N}\hbar\omega_i}\,\frac{2\pi^2\hbar^3 N_0}{m_e^2 \bar{v}\nu},$$

ε_X, affinité électronique de la molécule;

ε_e, énergie de l'électron : $\varepsilon_e = (1/2)\, m_e \bar{v}^2$;

$\hbar\omega_i$, énergies de vibration de l'ion, qu'on suppose être identiques aux énergies vibrationnelles de la molécule neutre;
N, nombre de degré de liberté de l'ion;
N_0, nombre de molécule par centimètre cube et par torr;
a, facteur correctif, fonction du rapport $\varepsilon_e + \varepsilon_X/\varepsilon_Z$.

En prenant pour fréquences d'attachement les valeurs de L. Bouby et coll. [8], pour fréquences de vibration les valeurs de H. W. Thompson [9] (pour le glyoxal), de Sidman et Mc Clure [10] (pour le diacétyle), nous avons calculé que les valeurs limites inférieures de l'affinité électronique du glyoxal et du diacétyle seraient respectivement de l'ordre de 1,6 et 1,1 eV.

Nature des ions fragments. — *Glyoxal* (*fig.* 2). — Un maximum est observé à la même valeur (7 eV) pour les ions C_2O^-, C_2OH^-, O^-, OH^-; on peut donc penser que ces ions proviennent d'un même état de l'ion négatif. La hauteur relative de ces pics est indépendante de la pression, dans le domaine étudié (10^{-4}-10^{-5} torr).

Diacétyle (*fig.* 3). — Dans ce cas, SF_6 a été utilisé pour calibrer l'échelle énergétique des électrons. Comme pour le glyoxal, C_2OH^-, OH^- et O^- présentent un maximum dans le même domaine d'énergie.

(*) Séance du 29 mars 1967.

[1] L. G. Christophorou, R. N. Compton, G. S. Hurst et P. W. Reinhardt, *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, p. 4273.
[2] R. N. Compton, L. G. Christophorou, G. S. Hurst et P. W. Reinhardt, *J. Chem. Phys.*, 45, 1966, p. 4634.
[3] D. Edelson, J. E. Griffiths et K. B. Mc Afee, *J. Chem. Phys.*, 37, 1962, p. 917.
[4] W. M. Hickam et R. E. Fox, *J. Chem. Phys.*, 25, 1956, p. 642.
[5] G. J. Schulz, *J. Appl. Phys.*, 31, 1960, p. 1134.
[6] L. Bouby, F. Fiquet-Fayard et H. Abgrall, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4059.
[7] G. Z. Whitten et B. S. Rabinovitch, *J. Chem. Phys.*, 38, 1963, p. 2466.
[8] *Voir* réf. [6] pour la fréquence d'attachement sur le diacétyle; des valeurs non publiées ont montré que pour le glyoxal, $\nu = 10^8$ torr^{-1}.s^{-1}.
[9] H. W. Thompson, *Trans. Faraday Soc.*, 36, 1940, p. 988.
[10] J. W. Sidman et D. S. Mc Clure, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6471.
[11] R. K. Curran, *J. Chem. Phys.*, 38, 1963, p. 780.
[12] G. Jacobs et A. Henglein, *Z. Naturf.*, 19 *a*, 1964, p. 906.
[13] R. N. Compton et P. W. Reinhardt, *J. Chem. Phys.* (sous presse).

(R. N. C. : *Laboratoire National d'Oak Ridge, Health Physics Division, Oak Ridge, Tenn., U. S. A.;*
L. B. : *Laboratoire de Collisions électroniques, Faculté des Sciences d'Orsay,* Bât. 490, *Orsay, Essonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Modules de rotation magnétique, de susceptibilité magnétique et de réfraction, de la liaison* (Se—H) *dans les sélénols.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Mila** et **Jean-François Labarre**, transmise par M. Fernand Gallais.

La systématique magnéto-optique et magnétique des dérivés aliphatiques du sélénium que nous élaborons parallèlement à celle déjà établie dans la chimie du soufre par Gallais et Voigt [1] nous a conduits dans un premier temps, à déterminer les modules magnéto-optique et magnétique de la liaison (Se—C) [2]. Nous nous sommes attachés dans le présent travail à déterminer les modules correspondant à la liaison σ (sélénium-hydrogène) dans cinq sélénols du type RSeH (R variant de C_2H_5 à C_6H_{13}).

Préparation et caractérisation. — Nous avons utilisé pour la synthèse de ces composés la méthode préconisée par Brandsma et Wijers [3]. Elle consiste à préparer le diséléniure de sodium par action directe du sélénium en poudre sur le sodium dissous dans l'ammoniac liquide. L'action du bromure d'alcoyle convenable, dans le même solvant, permet d'obtenir le dialcoyldiséléniure, qu'on scinde ensuite par action du sodium, toujours au sein de l'ammoniac liquide. Après évaporation de l'ammoniac, le sélénolate de sodium RSeNa ainsi obtenu libère le sélénol par addition d'acide sulfurique dilué. Les sélénols sont ensuite isolés, soit par distillation directe pour les termes les plus légers, soit par extraction à l'éther éthylique, décantation et distillation sous pression normale ou réduite pour les termes supérieurs. Toutes ces opérations doivent être effectuées en atmosphère interte (azote R ou mieux argon) car les sélénols sont fortement sensibles aux agents atmosphériques.

Cette méthode, outre le fait qu'elle dispense d'utiliser l'hydrogène sélénié préconisé comme intermédiaire de synthèse par certains auteurs [4], donne de plus de bons rendements, toujours supérieurs à 60 %, atteignant parfois 80 %, même lorsque nous l'avons étendue aux termes amylique et hexylique qui n'avaient, à notre connaissance, jamais été décrits auparavant.

La pureté des composés obtenus a été confirmée par le dosage du carbone et de l'hydrogène.

Le tableau I rassemble les résultats d'analyse et les constantes physiques essentielles des échantillons étudiés : ces dernières se sont avérées en bon accord avec celles relevées dans la littérature [5] pour ceux des composés antérieurement préparés.

TABLEAU I.

	É (°C/mm Hg).	d_4^{20}.	n_D^{20}.	C % trouvé.	C % calculé.	H % trouvé.	H % calculé.
C_2H_5SeH....	53,5/760	1,4160	1,4823	22,19	22,03	5,42	5,54
C_3H_7SeH....	83 /760	1,3133	1,4790	29,54	29,27	6,23	6,55
C_4H_9SeH....	113,5/760	1,2323	1,4754	35,64	35,04	7,39	7,35
$C_5H_{11}SeH$...	142 /760	1,1843	1,4750	39,93	39,74	7,95	8,05
$C_6H_{13}SeH$...	51 /11	1,1466	1,4745	44,07	43,63	8,65	8,54

ROTATION MAGNÉTIQUE, SUSCEPTIBILITÉ ET RÉFRACTION. — Dans le tableau II, nous avons fait figurer les valeurs de la rotation magnétique $[\rho]_M$ et de la susceptibilité magnétique χ_M moléculaires déterminées dans les conditions habituelles [6] ainsi que celles de la réfraction moléculaire R_M (Lorenz-Lorentz).

TABLEAU II.

RSeH : R............	C_2H_5.	C_3H_7.	C_4H_9.	C_5H_{11}.	C_6H_{13}.
$[\rho]_M$ 0,578 μ, (μrd)............	608	677	749	821	895
$10^6 \chi_M$ (u. é. m. C. G. S.).....	—57,2	—69,9	—81,5	—94,1	—104,8
R_{M_D} (ml)................	21,95	26,57	31,34	35,91	40,51

On vérifie immédiatement que pour les trois propriétés envisagées, les modules des groupements ($—CH_2$) sont pratiquement constants et voisins de leurs valeurs habituelles : 73 μrd, $—11,4.10^{-6}$ u. é. m. C. G. S. et 4,65 ml.

Les grandeurs moléculaires ainsi mesurées peuvent donc être utilisées pour le calcul des modules imputables à la liaison (Se—H).

Nous pouvons écrire par exemple, dans le domaine de l'effet Faraday, avec les principes décrits à plusieurs reprises [(1), (7)] :

$$[\rho]_M(\text{RSeH}) = [\rho](\text{Se}/6\text{—C}/4) + [\rho](\text{Se}/6\text{—H}) + [\rho](\text{R}) + 4[\rho](e)_{\text{Se}}.$$

La rotation [ainsi d'ailleurs que l'aimantation [8] et la réfraction [9]] des restes alcoyliques R étant connue [10], il reste à savoir si la valeur que nous devons adopter dans ce calcul pour $[\rho]$ (Se/6—C/4) est celle que l'étude des dialcoylséléniums symétriques [2] nous a permis de proposer, soit $(200\text{-}2[\rho](e)_{\text{Se}})$ μrd.

Nous avons calculé, pour répondre à cette question, la proportion I de caractère ionique de la liaison (Se—C) dans les deux édifices [méthode Gallais et coll. [11]] et avons constaté qu'elle est sensiblement la même (0,25 et 0,26 %) et qu'elle est d'ailleurs insignifiante. Il en résulte, compte tenu de l'influence de I sur ρ [12], que la même valeur de $[\rho]$ (Se/6—C/4) peut convenir dans les deux cas.

Dans ces conditions on obtient pour les modules de la liaison (Se—H) les valeurs moyennes indiquées dans le tableau III (pour $\lambda = 0{,}5780\ \mu$ et $t = 20^\circ$C).

Tableau III.

RSeH : R	C_2H_5.	C_3H_7.	C_4H_9.	C_5H_{11}.	C_6H_{13}.	Moyenne.	
$[\rho](Se/6—H) + 2[\rho](e)_{Se}$	253,1	249,1	249,8	247,7	248,3	$249{,}_6$	μrd
$-10^6[\chi(Se/6—H) + 2\chi(e)_{Se}]$	18,4	19,7	19,9	21,2	20,5	19,9	u. é. m. C. G. S.
$R(Se/6—H) + 2R(e)_{Se}$	$6{,}2_0$	$6{,}1_8$	$6{,}2_9$	$6{,}2_2$	$6{,}1_7$	$6{,}2_1$	ml

Dans le domaine de la réfraction, nos résultats précisent ceux déduits par Gillis ([13]) du travail de Krause et von Grosse ([5]).

(*) Séance du 20 mars 1967.

([1]) F. Gallais et D. Voigt, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1935.
([2]) J.-P. Mila et J.-F. Labarre, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1481.
([3]) L. Brandsma et H. E. Wijers, *Rec. Trav. Chim.* (Pays-Bas), 82, 1963, p. 68.
([4]) C. Siemens et F. Wohler, *Liebigs Annalen der Chemie*, 61, 1847, p. 360.
([5]) E. Krause et A. von Grosse, *Die Chemie der metallorganischen Verbindungen*, Edwards Brothers. Ann. Arbor, 1943, p. 668.
([6]) J.-F. Labarre, *Ann. Chim.*, (13), 8, 1963, p. 45.
([7]) F. Gallais, J.-F. Labarre et P. de Loth, *J. Chim. Phys.*, 64, 1967, p. 243.
([8]) P. Pascal, F. Gallais et J.-F. Labarre, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 335.
([9]) A. I. Vogel, W. T. Cresswell, G. H. Jeffery et J. Leicester, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 514.
([10]) F. Gallais et D. Voigt, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 70.
([11]) F. Gallais, D. Voigt et J.-F. Labarre, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 761.
([12]) F. Gallais, J.-F. Labarre, D. Voigt et P. de Loth, *J. Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 1175.
([13]) R. G. Gillis, Austral. Defence Lab., Note technique n° 51, 1959.

(*Département de Chimie inorganique,*
38, *rue des Trente-Six-Ponts, Toulouse, Haute-Garonne.*)

MAGNÉTOCHIMIE. — *Diamagnétisme des carbones et processus de graphitation.* Note (*) de MM. **Adolphe Pacault**, Correspondant de l'Académie et **Henry Gasparoux.**

La susceptibilité diamagnétique moyenne permet d'analyser certaines étapes du mécanisme de la graphitation.

Nous avons montré que la graphitation est un processus cinétique par étapes [1] en étudiant le degré de graphitation $\bar{g}$ [3] et la susceptibilité magnétique moyenne $\bar{\chi}$ d'un coke de brai [[1], [2]], en fonction de la durée

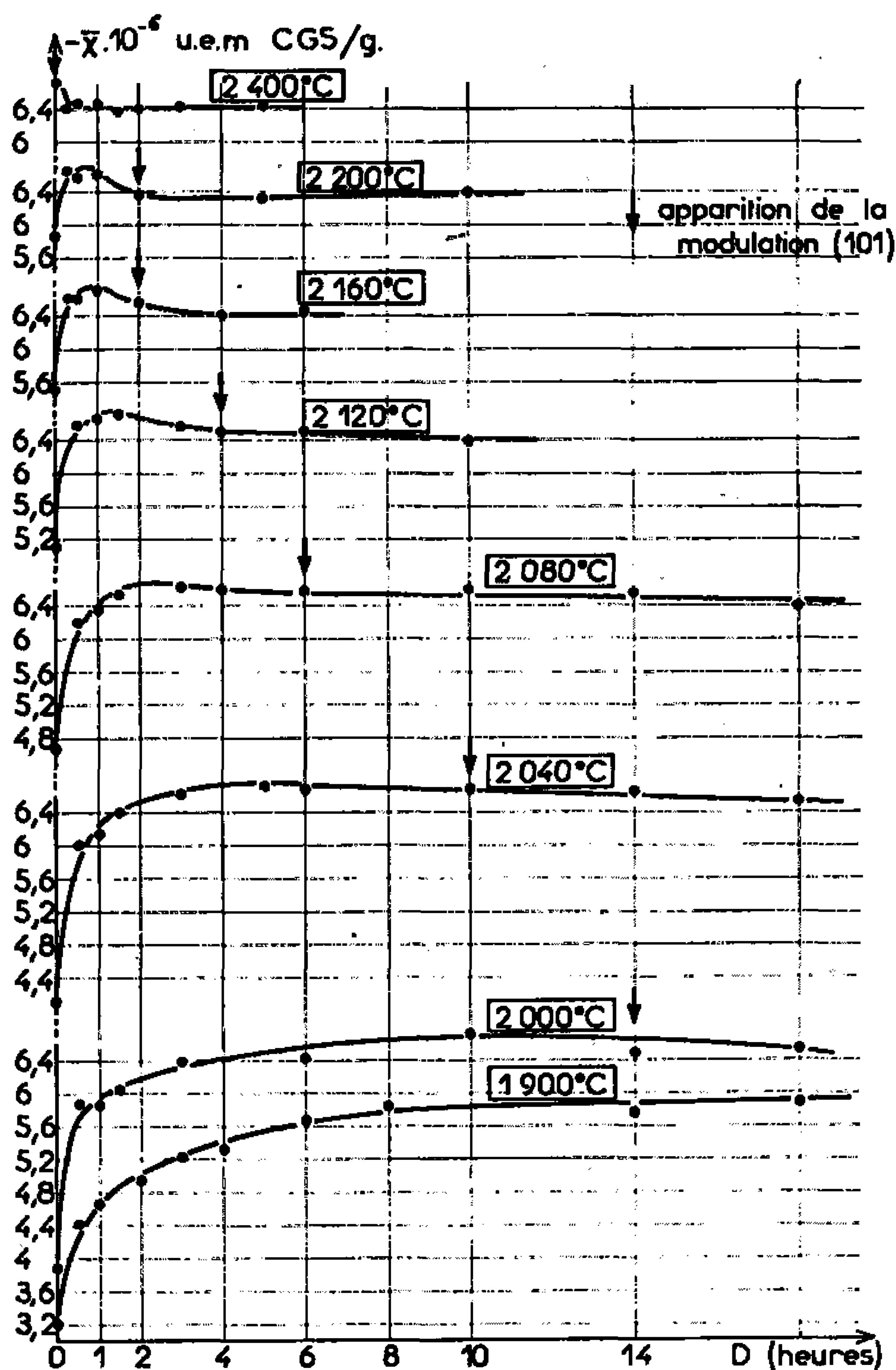


Fig. 1. — Variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la durée de traitement.

de traitement D à une température donnée H. T. T. La figure 3 de la Note [1] montre l'existence de paliers surtout visibles pour des durées de traitement courtes (inférieures à 1 h). La susceptibilité magnétique moyenne d'échantillons [[1], [2]] préparés à partir du même coke de brai a été mesurée en fonction de durées de traitement pouvant atteindre 20 h. Les

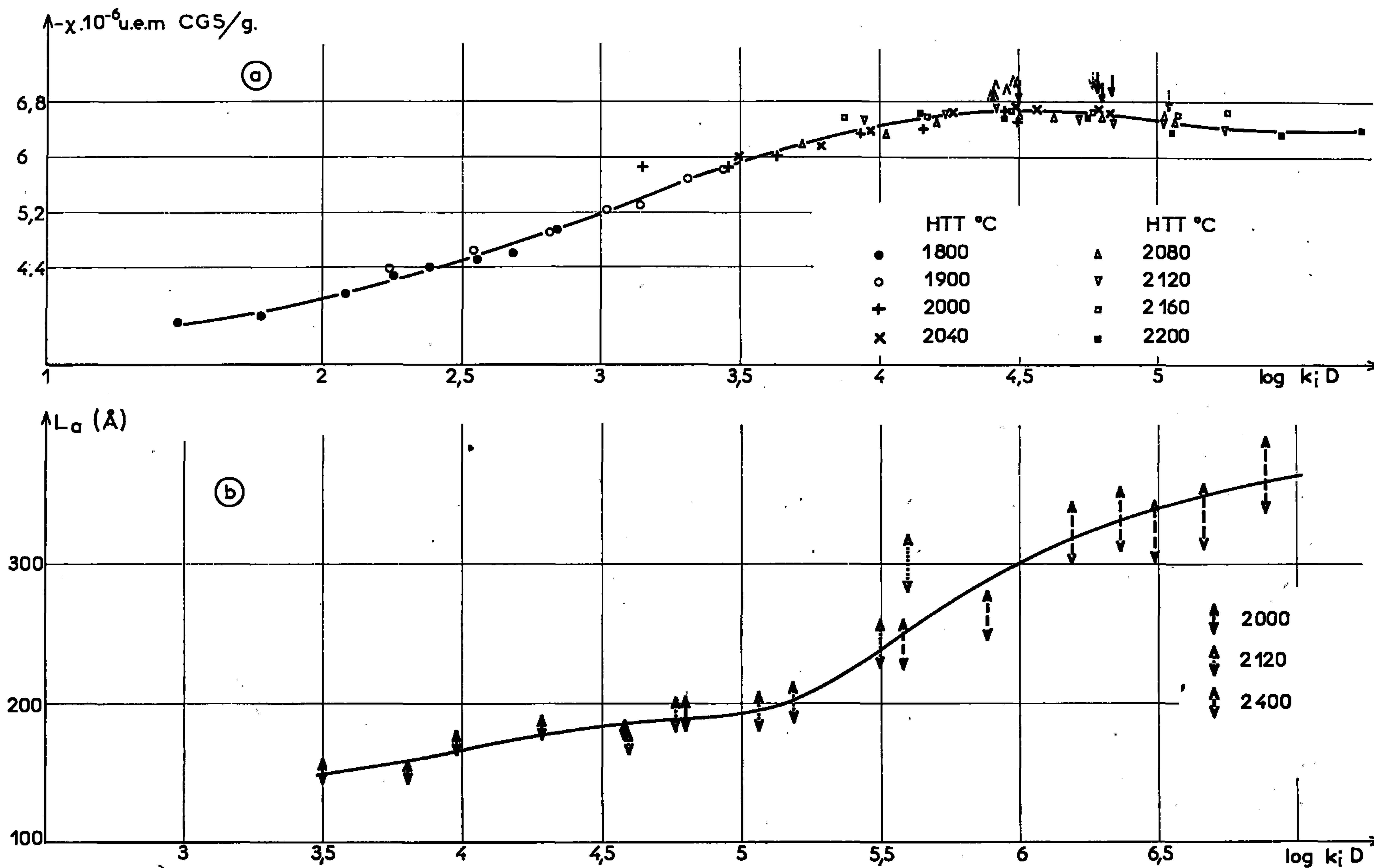


Fig. 2. — Courbes uniques :

$\overline{\chi} = f \log(k_i D)$ (courbe *a*); $\overline{L}_a = f \log(k_i D)$ (courbe *b*).

isothermes $\bar{\chi} = f(D)$ sont représentés par la figure 1. Les paliers visibles sur la figure 3 de la Note [1] ne le sont pas sur cette figure à cause de la contraction de l'échelle des temps. Ces isothermes présentent un maximum d'autant plus accentué et pour une durée de traitement d'autant plus courte que H. T. T. est plus élevée. Les flèches (*fig.* 1) situées immédiatement après ce maximum indiquent le moment où apparaît la modulation (101) (visible sur le diagramme de diffraction des rayons X) caractéristique de la tripériodicité du réseau graphitique [3].

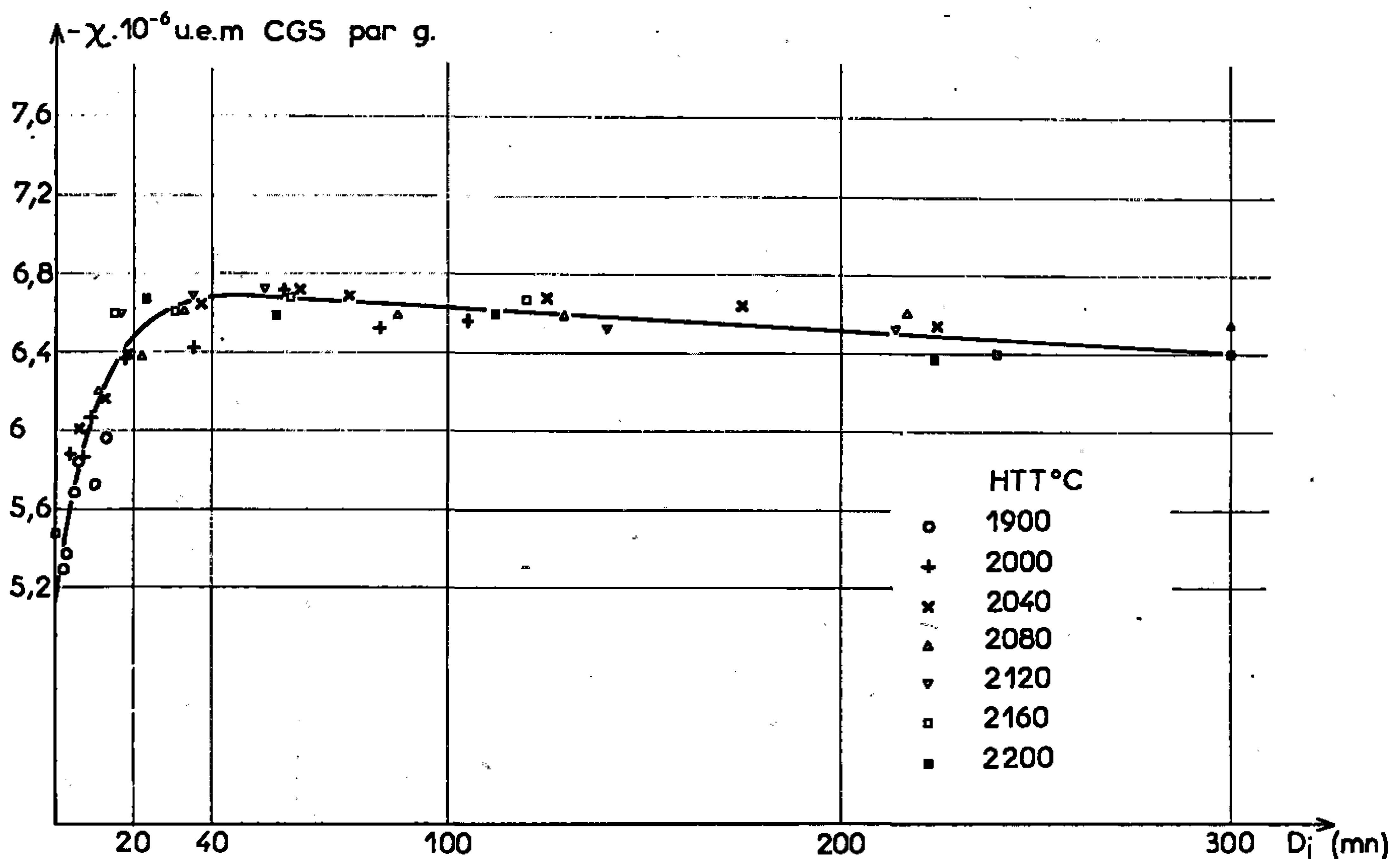


Fig. 3. — Courbe unique : $\bar{\chi} = f(D_i)$.

L'analyse de ces courbes cinétiques peut être faite de la manière suivante : on représente les susceptibilités magnétiques en fonction de Log D et l'on obtient alors des courbes superposables par translation parallèle à l'axe des abscisses; la quasi-confusion des maximums ($\wedge$) et des flèches ($\downarrow$) marquant l'apparition de la tripériodicité montrent sans ambiguïté l'excellence de la superposition (*fig.* 2 *a*). On peut alors représenter la susceptibilité diamagnétique, des carbones préparés à n'importe quelle température H. T. T. par une courbe unique (*fig.* 3) à condition de prendre pour abscisse une durée $D_i = k_i D$ avec k_i dépendant de H. T. T.

En effet, la superposition par translation des courbes $\bar{\chi} = f(\log D)$ signifie que si $\bar{\chi} = f(\log D)$, à $\text{HTT} = \theta_0$, $\bar{\chi} = f(\log k_i D)$ à $\text{HTT} = \theta_i$. Les valeurs de k_i sont fonction de θ_i et la variation linéaire constatée de $\log k_i$ en fonction de $1/\theta_i$ (*fig.* 4) conduit à

$$k_i = 10^{14} e^{-\frac{82\,000}{\theta_i}}, \qquad \text{d'où} \qquad D_i = D . 10^{14} e^{-\frac{82\,000}{\theta_i}}.$$

Le choix d'une variable temporelle D_i caractéristique des conditions particulières de la transformation (ici la température de traitement H. T. T.) permet de représenter toutes les évolutions isothermes par une seule courbe cinétique.

Cette augmentation de la susceptibilité diamagnétique est corrélative de la croissance du diamètre moyen des particules $\overline{L_a}$ ([3]) (tableau I) qui peut également être représenté par une courbe unique en fonction du même D_i (*fig.* 2 *b*) que celui défini par les mesures magnétiques ([9]). Il est important que l'utilisation d'une même variable temporelle D_i permette

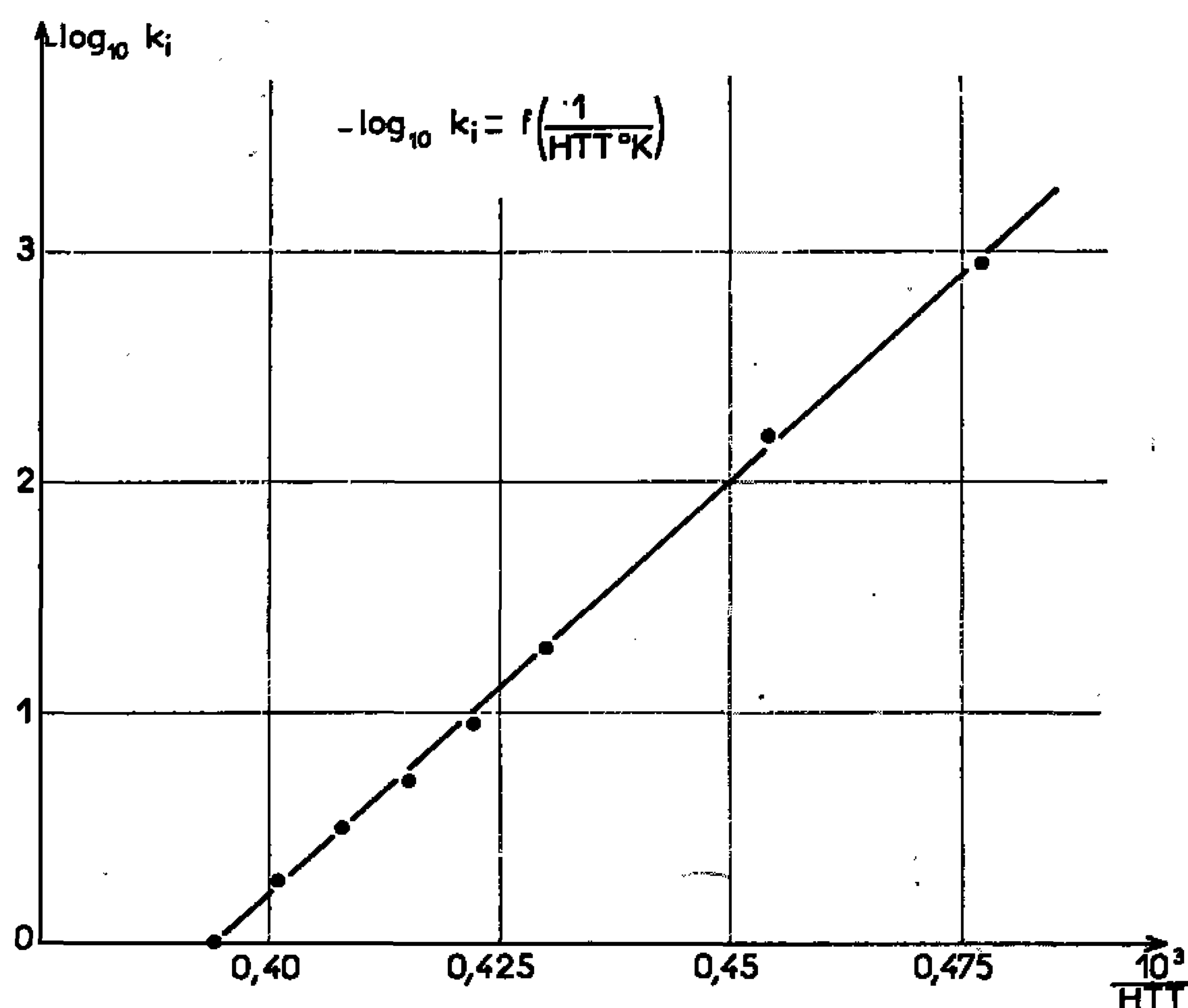


Fig. 4. — Détermination de l'énergie d'activation apparente.

de faire une analyse identique de l'évolution (d'ailleurs différente) de deux propriétés nettement distinctes, l'une $\overline{L_a}$ relative à la structure géométrique, l'autre $\overline{\chi}$ à la structure électronique.

On constate par ailleurs ([2]) que quelle que soit la température de traitement la susceptibilité magnétique atteint sa valeur maximale alors que le degré de graphitation $\overline{g}$ ([3]) n'a pas dépassé 0,3; il semble bien qu'un rapprochement notable entre plans (mesuré par $\overline{d}_{002}$ ou $\overline{g}$) ne se produise que lorsque la susceptibilité ne varie plus.

La partie ascendante de la courbe $\overline{\chi} = f(D_i)$ (*fig.* 3) met en évidence la formation rapide du système bipériodique marqué par un fort accroissement de $\overline{L_a}$ (tableau I) et par le maximum de la susceptibilité magnétique ([10]). On sait en effet qu'un système bipériodique comme le pyrocarbone a une susceptibilité magnétique moyenne supérieure en valeur absolue à celle du graphite [([3]), ([4]), ([5])] résultat d'ailleurs confirmé par la théorie ([6]). A partir du maximum de susceptibilité, $\overline{g}$ commence à croître,

l'organisation tripériodique apparaît comme le montre l'apparition de la modulation (101) et le diamagnétisme diminue pour se fixer à la valeur $\bar{\chi} = -6{,}4.10^{-6}$.

TABLEAU I.

Variation de $\bar{L}_a$ *en fonction de* D ($\bar{L}_a$ en Å).

H. T. T.	D. 1/4 h.	1/2 h.	1 h.	1 h 30.	2 h.	3 h.	4 h.	5 h.	6 h.	8 h.	10 h.
2 000........	–	150	150	170	–	180	–	–	180	–	190
2 120........	–	–	170	190	–	195	200	–	–	240	300
2 400........	240	260	320	330	320	330	–	360	–	–	–

L'analyse mathématique précédente semble montrer que tant que $\bar{g}$ reste inférieur à 0,3, l'organisation bipériodique des plans carbonés est le processus fondamental et que le mécanisme qui en est responsable est indépendant du temps et de la température utilisés pour l'obtenir, ce processus requérant une énergie d'activation de 164 kcal et conduisant à des plans graphitiques bien développés.

(*) Séance du 20 mars 1967.

(1) A. PACAULT, A. MARCHAND, H. GASPAROUX et S. FLANDROIS, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4999.

(2) H. GASPAROUX, *Thèse de Doctorat d'État*, Bordeaux, 1965.

(3) *Les carbones*, Masson, Paris, 1965.

(4) E. POQUET, R. GAY, L. ESPAGNO et H. GASPAROUX, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2594.

(5) E. POQUET, *J. Chim. Phys.*, 27, 1963, p. 566.

(6) MC CLURE, *Symposium on Carbon*, Tokyo, 1964.

(7) A. PACAULT et H. GASPAROUX, *Symposium on Carbon*, Tokyo, 1964; H. GASPAROUX et A. PACAULT, *8th Conf. of Carbon*, Buffalo, 1967.

(8) B. PANDIC, *Second Conference on Industrial Carbon and Graphite*, Londres, 1965.

(9) On doit cependant faire remarquer que la mesure de $\bar{L}_a$ est imprécise et que les courbes $\bar{L}_a = f(\log k_l D)$ (*fig.* 2 *b*) sont plutôt mises bout à bout que superposées de telle sorte qu'il faut considérer l'analyse de la courbe $\bar{L}_a = f(\log k_l D)$ comme compatible avec celle de la courbe $\bar{\chi} = f(\log k_l D)$ mais non comme démonstrative de l'identité des valeurs de k_l.

(10) Il ne faut pas exclure la possibilité d'un passage par une structure riche en séquences rhomboédriques, ces séquences ayant une susceptibilité supérieure à celle des séquences hexagonales (7). Malheureusement et bien qu'une tentative ait été faite par Pandic (8), il n'est pas actuellement possible d'infirmer ou de confirmer cette hypothèse.

(*Institut de Magnétochimie « Brivazac », Pessac, Gironde.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Identification et analyse des phases qui précipitent dans un acier inoxydable austéno-martensitique à durcissement secondaire.* Note (*) de MM. **Rinaldo Campos Soares**, **Élie Weinryb** et **Guy Henry**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'utilisation de méthodes fines d'attaques sélectives au potentiostat, de répliques avec extraction, d'examen par microscopie électronique et de microanalyse à la sonde électronique conduit à l'identification et à l'analyse des phases qui précipitent au cours de différents traitements thermiques dans un acier austéno-martensitique à durcissement secondaire.

L'acier que nous avons étudié a la composition suivante : C, 0,15 %; Mn, 1,05 %; Si, 0,24 %; N 0,12 %; Cr, 15,5 %; Ni, 4,9 % et Mo, 2,5 %; son point de transformation austénite-martensite (M_S) est situé au-dessous de la température ambiante, c'est pourquoi il est appelé « acier à transformation martensitique indirecte ».

Après mise en solution à 1050°C suivie d'une trempe à l'eau, sa structure est austénitique et c'est dans cet état présentant une bonne ductilité qu'il est généralement usiné. Un traitement de déstabilisation effectué à une température voisine de 950°C, provoque une précipitation intergranulaire de carbure de chrome et, corrélativement, un appauvrissement en chrome et en carbone de l'austénite, qui déplace vers une température plus élevée le point de transformation M_S. Cet acier peut ainsi se transformer en martensite quadratique au cours du refroidissement consécutif au maintien à 950°C. Ce cycle de traitement thermique est complété par un séjour à — 80°C qui parachève la transformation martensitique, puis par un traitement de durcissement à 450°C.

Pour étudier sélectivement les phases qui précipitent, des coupes micrographiques ont été attaquées électrolytiquement sous un potentiel contrôlé, à l'aide du potentiostat; on sait que le tracé des courbes intensité-potentiel permet le plus souvent, en précisant les cinétiques de dissolution de chaque phase ([1]), de choisir leur potentiel d'attaque respectif. Les examens, identification par diffraction électronique et analyses à la microsonde ([2]) ont été effectués par l'intermédiaire de répliques en deux temps, avec extraction, nickel-carbone ou nickel-monoxyde de silicium. Rappelons que l'empreinte support négative est obtenue par dépôt électrolytique de nickel ([3]); elle est décollée mécaniquement de la surface métallique, recouverte de C ou SiO et dissoute dans une solution alcoolique de brome. Ces répliques peuvent être superposées pour obtenir une plus grande densité de matière extraite. Les précipités intergranulaires sont examinés *in situ* à partir de répliques directes effectuées sur des surfaces de rupture intergranulaire obtenues par choc à — 196°C.

Le carbure de chrome qui apparaît aux joints des grains au cours du traitement de déstabilisation de l'austénite est du type $M_{23}C_6$ (*fig.* 1 de la planche II). Son paramètre est 10,665 Å; il est légèrement supérieur à celui du carbure $Cr_{23}C_6$. L'analyse à la microsonde montre qu'il contient, outre le chrome et le carbone, du fer, du molybdène et de l'azote. La planche I montre les résultats obtenus par balayage; les analyses ponctuelles permettent de proposer pour ce carbonitrure la formule suivante : $(Cr_{18,5}, Fe_{2,25}, Mo_{2,25})_{23} (C_{1-x} N_x)_6$, valable pour le traitement thermique considéré. Par suite des difficultés de l'analyse quantitative des éléments très légers — accrues dans le cas présent par le fait que l'analyse a été effectuée non sur des échantillons massifs mais sur de très fins précipités extraits — nous n'avons pas dosé quantitativement le carbone et l'azote avec une précision suffisante pour déterminer x.

L'amélioration des propriétés mécaniques — limite élastique et dureté — constatée après traitement à 450°C est provoquée par la précipitation de fines particules dans la matrice (*fig.* 2 de la planche II). Une attaque sélective permet de les extraire sans être gêné par les précipités intergranulaires. Les figures 3, 4 et 5 montrent les aspects obtenus soit par attaque chimique, soit au potentiostat en fonction du potentiel d'attaque.

La diffraction électronique conduit à l'identification d'un carbonitrure de chrome et de molybdène dont le tableau I donne les distances interréticulaires : ces valeurs sont en bon accord avec celles mesurées par Hobson, Peiser et Woodhead [4] à partir d'un acier très différent du nôtre, et par F. B. Pickering [5] pour un acier 17 Cr-4 Ni ne contenant pas d'azote. La structure de ce carbonitrure est isomorphe de celle des phases : β-Cr_2N et Mo_2C. Les analyses à la microsonde indiquent que le chrome,

Explication des Planches.

Planche I.

Analyses par balayage à la microsonde.

Planche II.

Fig. 1. — Microfractographie de la rupture intergranulaire obtenue par choc à —196°C. Réplique de carbone avec extraction des précipités intergranulaires formés à 950°C.

Fig. 2. — Coupe micrographique. Réplique nickel-carbone avec extraction des carbonitrures responsables du durcissement.

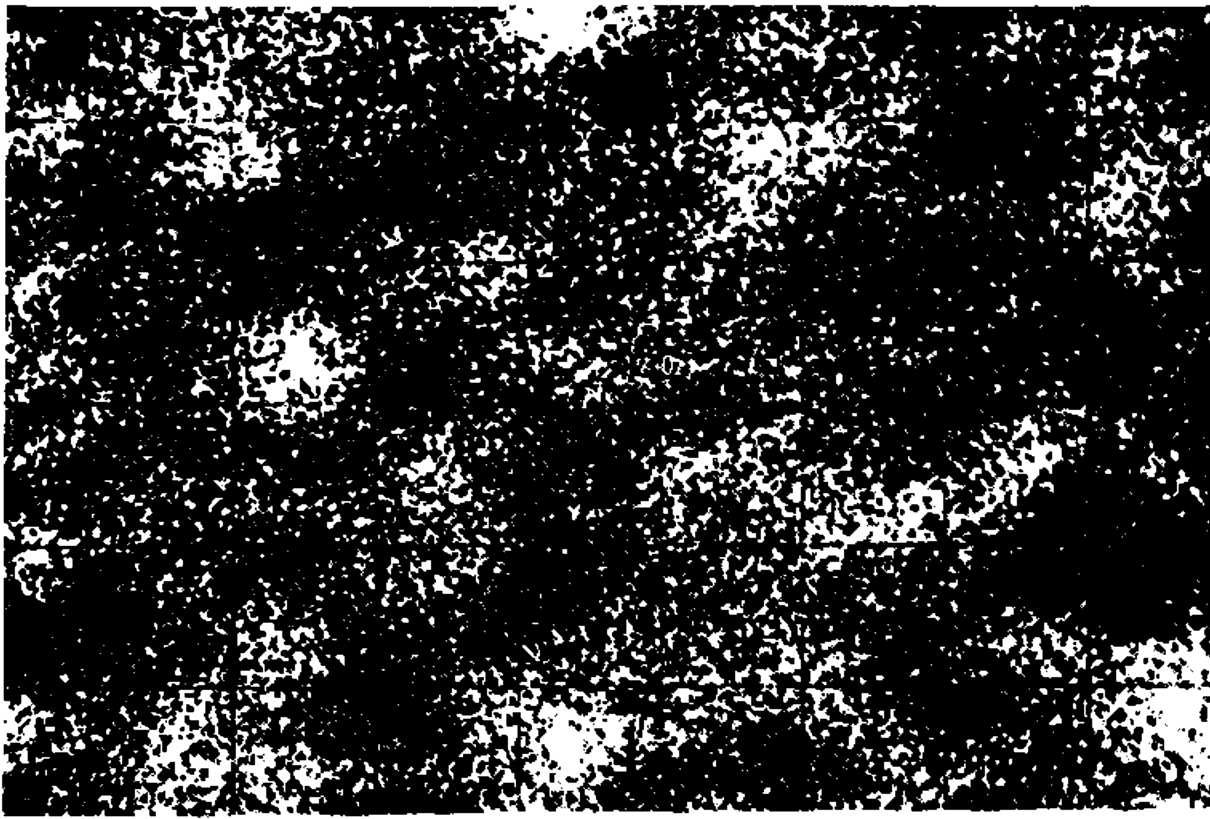
Fig. 3. — Micrographie optique. Échantillon traité à 950°C puis vieilli à 450°C. Attaque chimique dans l'acide sulfurique à 20 %.

Fig. 4 et 5. — Même échantillon attaqué au potentiel imposé de —150 et +150 mV/H respectivement.

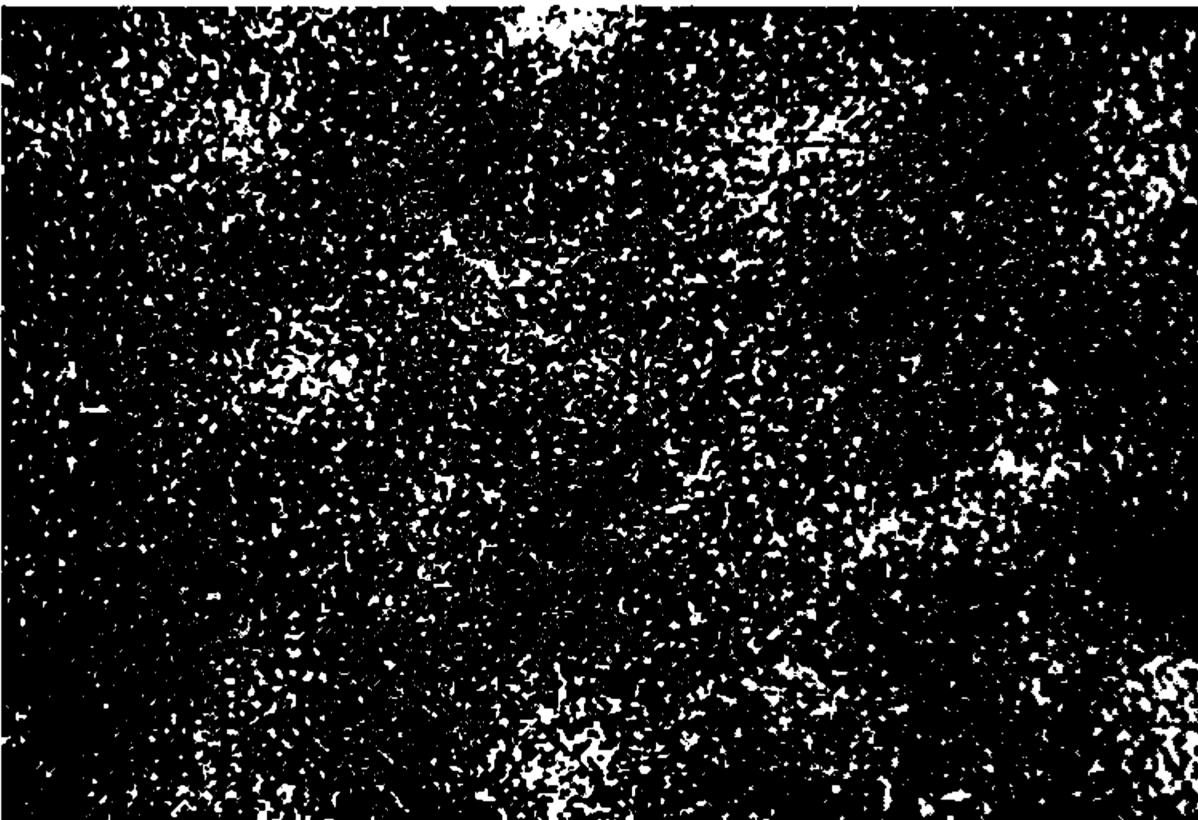
Réplique de carbone.



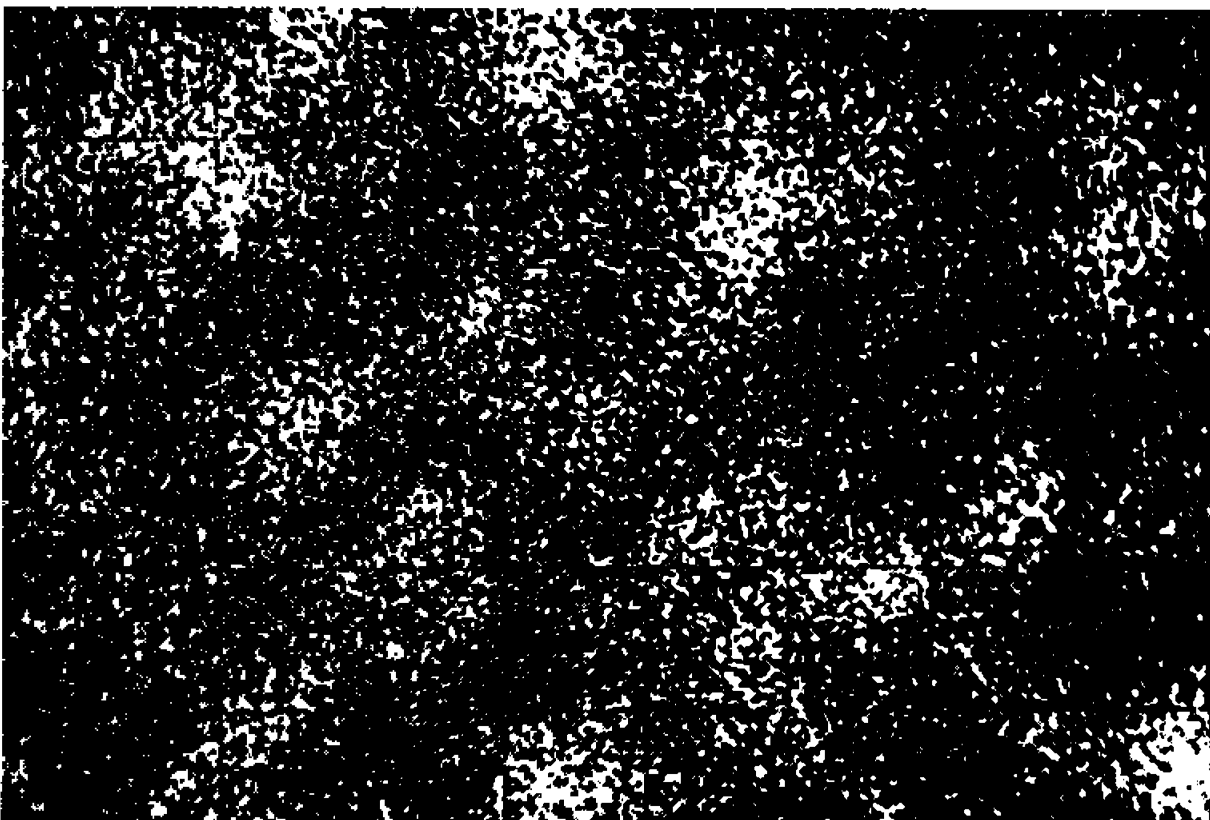
(G × 1130) K_α Cr



(G × 1130) K_α Fe

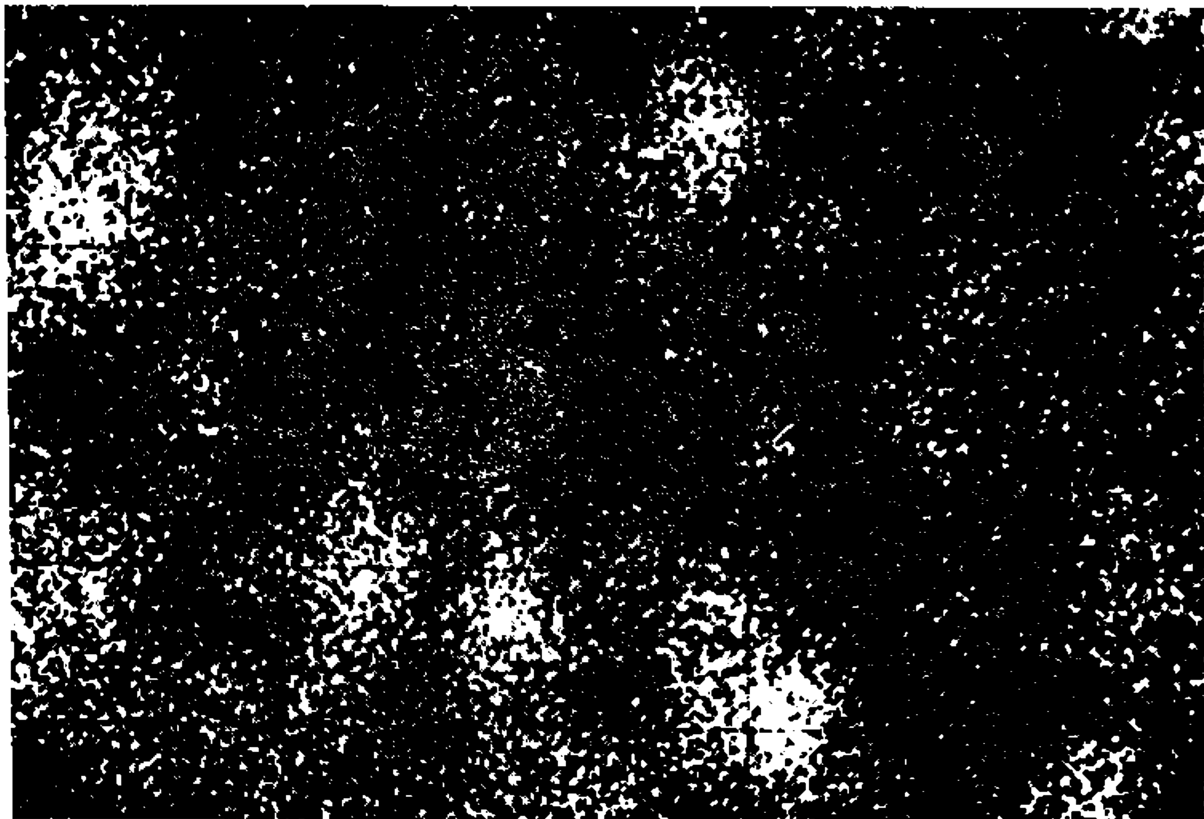


(G × 1130) K_α Mo

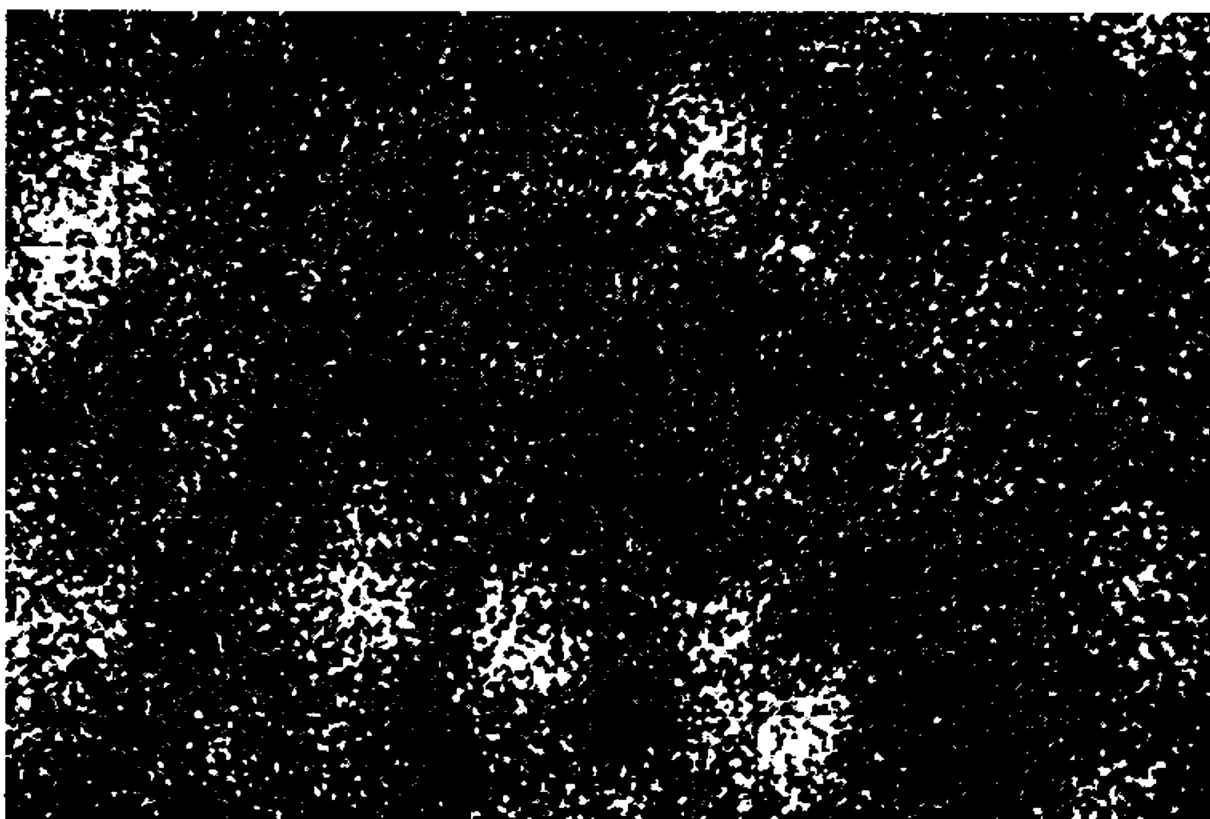


(G × 1130) K_α N

Réplique de monoxyde de silicium.



(G × 1650) K_α C



(G × 1650) K_α N

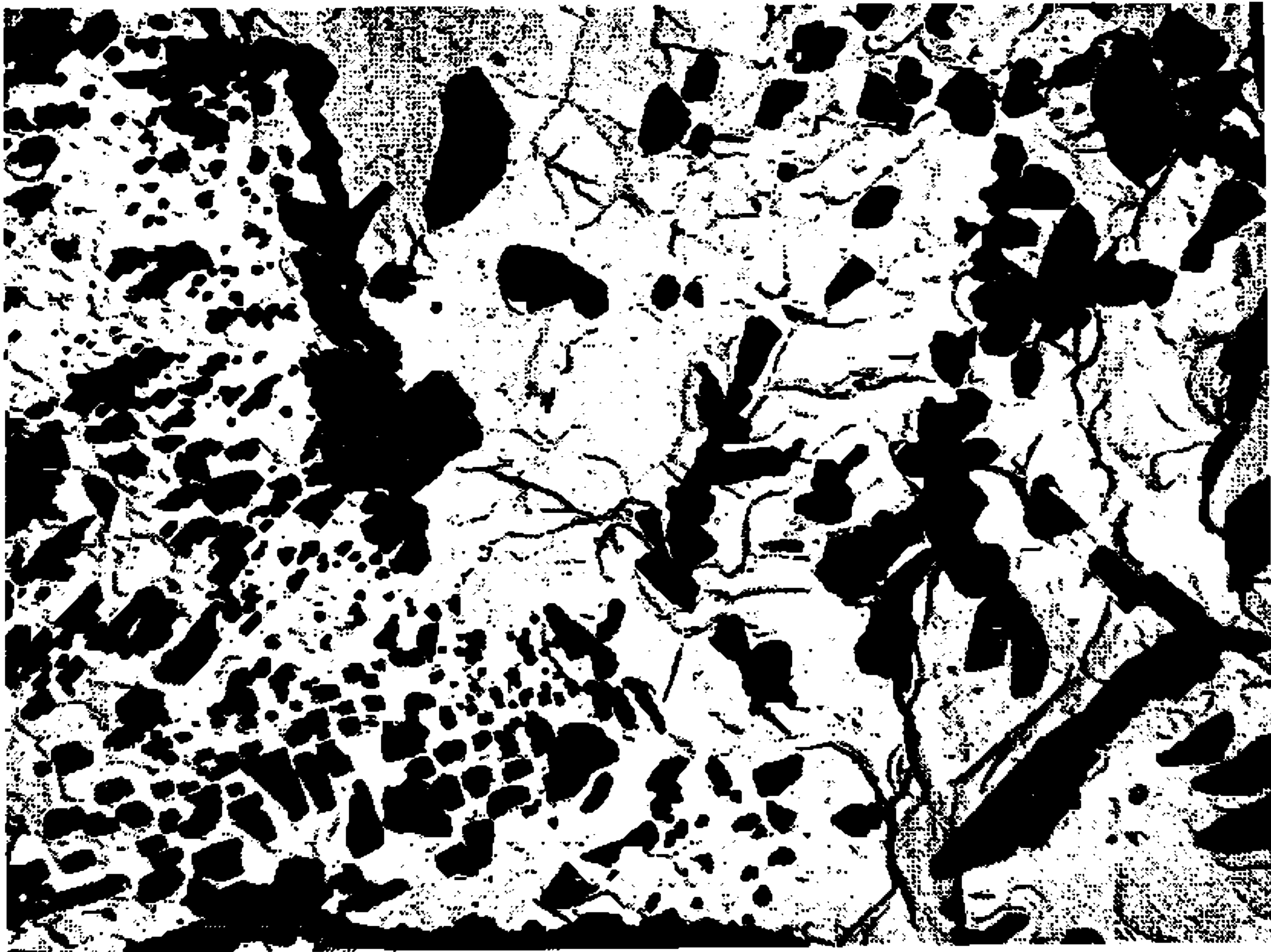


Fig. 1. — (G × 18 000).

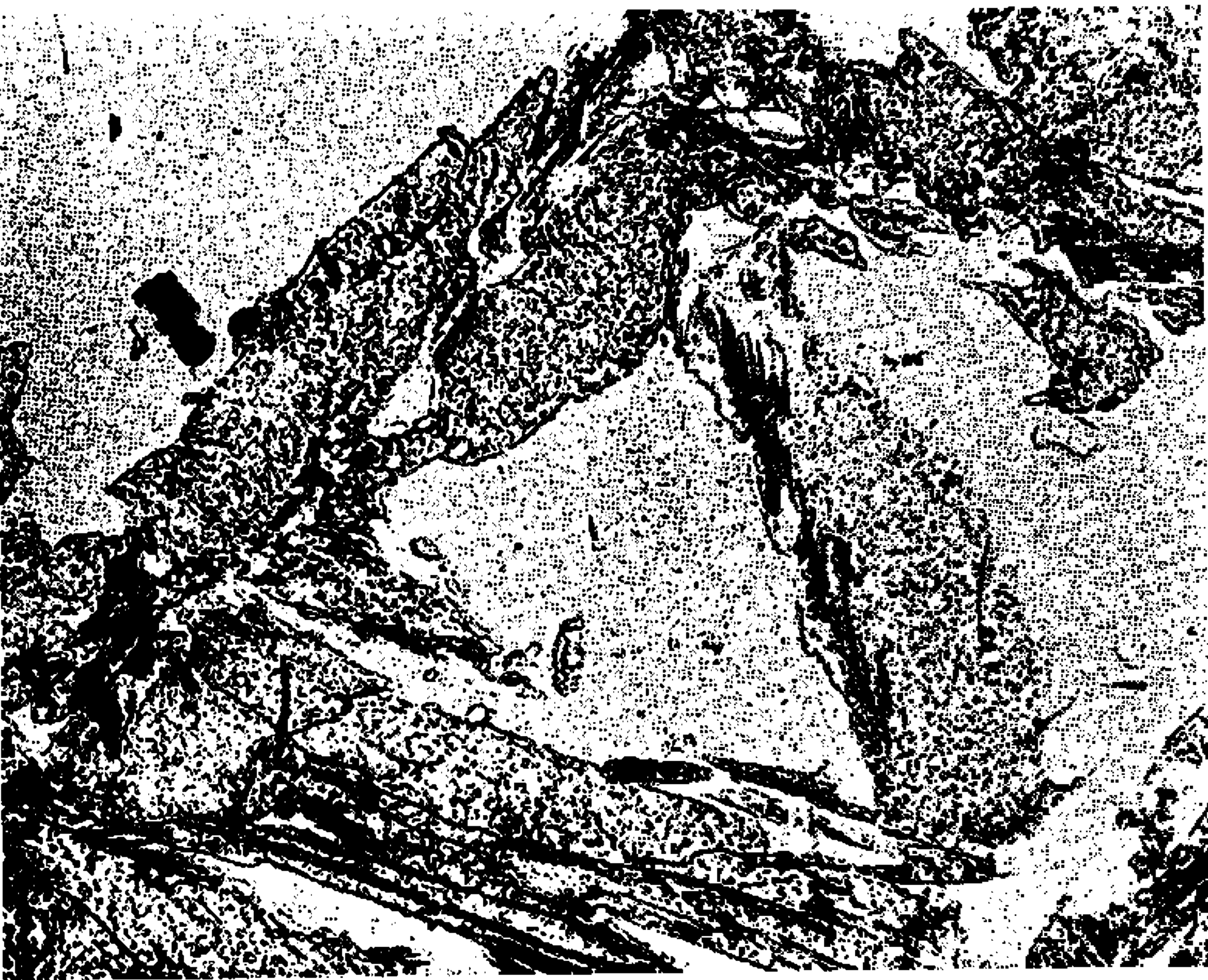


Fig. 2. — (G × 10 000).

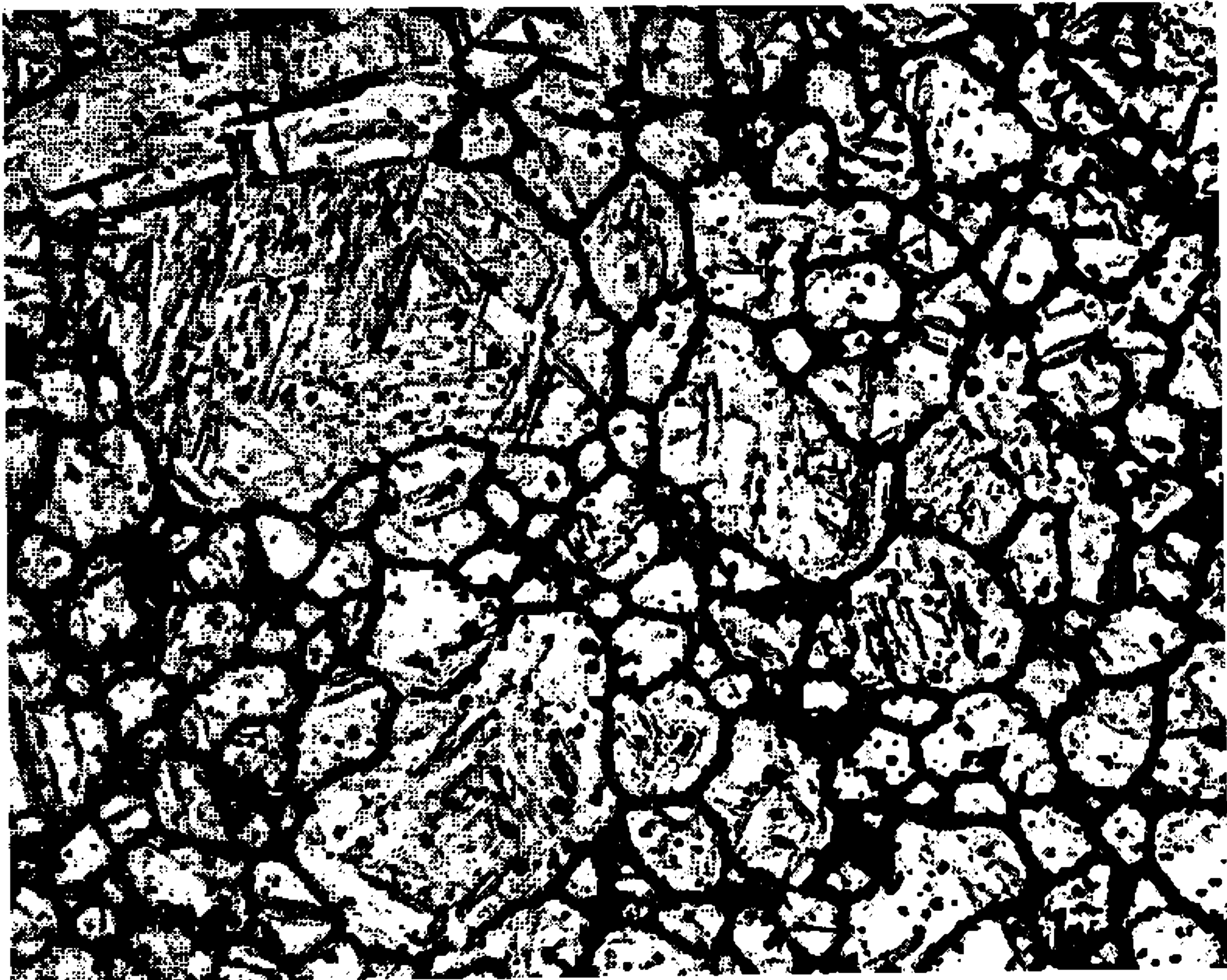


Fig. 3. — (G × 500).

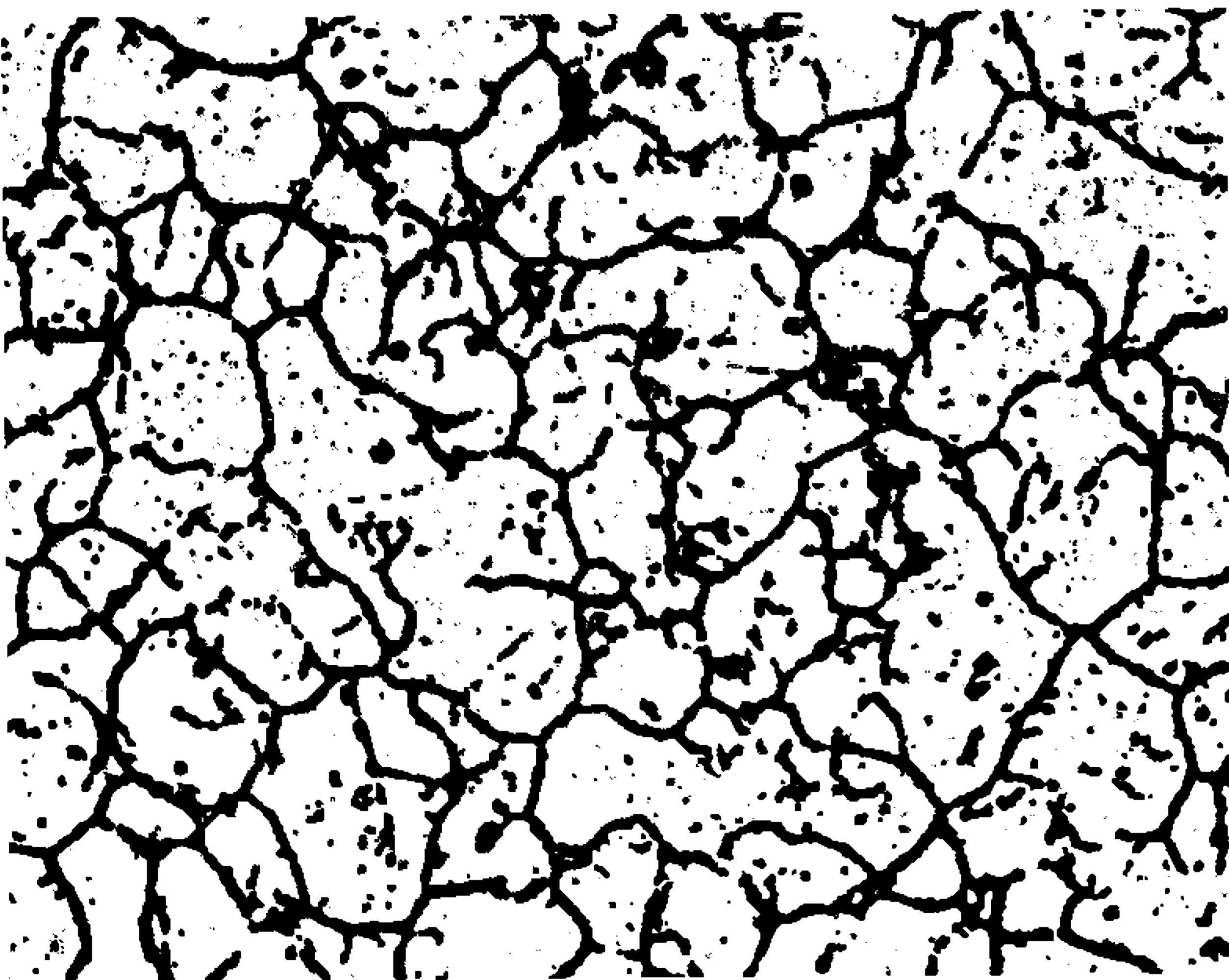


Fig. 4. — (G × 400).

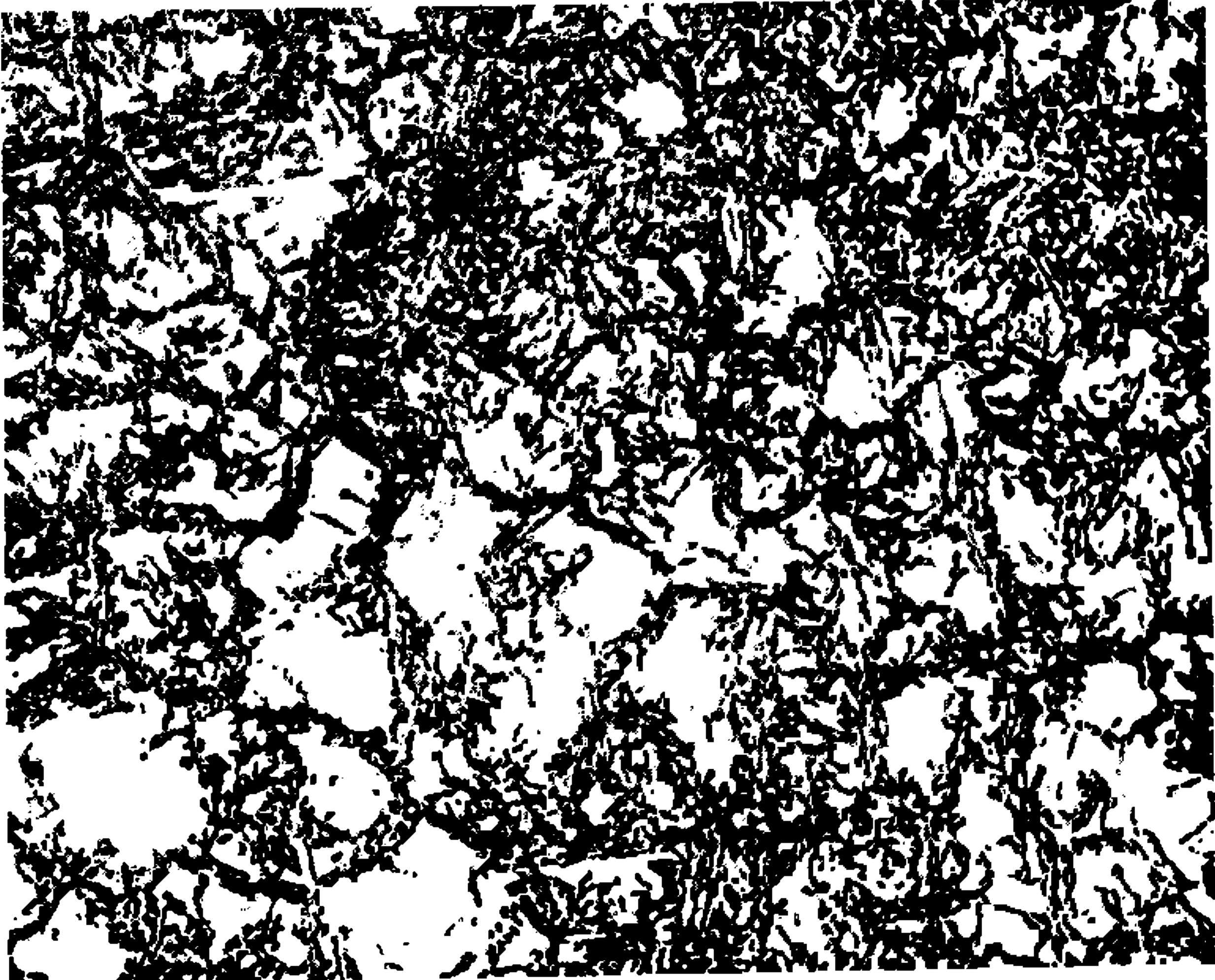


Fig. 5. — (G × 400).

le fer, le molybdène, le carbone et l'azote sont associés dans ce précipité; elles conduisent à la formule $(Fe, Mo, Cr)_2(C, N)$.

Valeurs moyennes des distances interréticulaires (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	Valeurs moyennes des distances interréticulaires (Å).	$\frac{I}{I_0}$.
2,48	40	1,20	50
2,17	100	1,09	20
1,67	40	0,95	20
1,43	60	0,91	20
1,27	40		

Le durcissement de cet acier, contenant du carbone et de l'azote, est donc provoqué par la précipitation, dans la martensite quadratique, de carbonitrures de chrome, fer et molybdène. Nous avons montré que le carbone et l'azote sont toujours associés. Nous étudierons dans une prochaine Note les phases qui précipitent dans un acier du même type, mais dans lequel le carbone et l'azote sont en partie remplacés par une addition secondaire d'aluminium. La martensite formée par trempe dans ce nouvel acier est cubique : elle est plus stable thermiquement et nous verrons qu'elle est durcie par précipitation de composés intermétalliques.

(*) Séance du 20 mars 1967.

(1) J. Voeltzel, G. Henry, J. Manenc et J. Plateau, *Mém. Scient. Rev. Met.*, 62, n° 2, 1965, p. 129.
(2) G. Henry, J. Philibert, J. Plateau et E. Weinryb, *Journal de Microscopie*, 2, n° 5, 1963, p. 505.
(3) G. Henry et J. Plateau, *Rev. du Nickel*, 28, n° 23, 1963, p. 3.
(4) Hobson, Peiser et Voodhead, Fiche A.S.T.M. n° 8-270.
(5) F. B. Pickering, *Précipitation Process in Steels*, Special Report, 1959, n° 64.

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie française, 185, rue Président-Roosevelt, Saint-Germain-en-Laye, Yvelines.*)

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur une inconséquence formelle déduite du concept de gélification des composés macromoléculaires multifonctionnels selon la théorie classique. Nouvelle interprétation du phénomène de gélification.* Note (*) de M. **Claude-M. Bruneau**, présentée par M. Georges Champetier.

Selon l'interprétation classique, la gélification d'un système macromoléculaire multifonctionnel survient lorsque apparaissent des molécules infiniment grandes, la valeur théorique du degré de polymérisation moyen en poids devenant corrélativement infinie. On compare, pour un ensemble de systèmes élaborés à partir de monomères de fonctionnalité f, les valeurs théoriques des degrés de polymérisation moyen en poids à l'approche de la gélification, compte tenu du caractère discret de la variable mesurant l'évolution de la réaction de polymérisation ou de polycondensation. Pour un même éloignement relatif, correspondant en valeur absolue à un éloignement plus petit compté en nombre de liaisons chimiques à réaliser pour atteindre la gélification, on montre que les degrés de polymérisation moyens en poids peuvent être très différents et d'autant plus petits que la fonctionnalité du système est plus grande.

La théorie statistique des réactions de polymérisation ou de polycondensation qui ont lieu au sein des systèmes macromoléculaires multifonctionnels a été développée en tout premier lieu par Flory [1], puis généralisée par Stockmayer [2] et reprise plus récemment par Gordon [3] dans le cadre de la théorie des processus en cascade développée par Good [4] et Harris [5].

Outre l'hypothèse, justifiable dans de nombreux cas, d'équiréactivité des groupements fonctionnels, ces théories supposent, *a priori*, l'absence totale de réaction de cyclisation, c'est-à-dire la réalisation exclusive de liaisons *intermoléculaires*.

La gélification est interprétée, comme la formation, à un moment donné de la réaction, de très grandes molécules (molécules *infiniment grandes*) qui immobilisent les petites molécules du système occluses dans le réseau. Le *point de gel* ou valeur critique p_c du taux d'évolution p de la réaction au moment de la gélification est alors tel que la probabilité α_c qu'une chaîne ait d'être comprise entre deux unités f-fonctionnelles, soit égale à $1/(f-1)$.

Dans le cas particulièrement simple des systèmes constitués uniquement d'unités f-fonctionnelles, les expressions théoriques des degrés de polymérisation moyen en nombre $(\overline{\mathrm{DP}}_n)$ et en poids $(\overline{\mathrm{DP}}_p)$ sont les suivantes [2] :

$$\overline{\mathrm{DP}}_n = \frac{1}{1-\dfrac{pf}{2}}, \qquad (1)$$

$$\overline{\mathrm{DP}}_p = \frac{1+p}{1-p(f-1)}. \qquad (2)$$

Elles montrent [*fig.* 1, (*a*) et (*b*)], qu'à la gélification [$p_c = 1/(f-1)$ dans ce cas particulier], $\overline{\mathrm{DP}}_n$ reste fini et généralement petit, tandis que $\overline{\mathrm{DP}}_p$

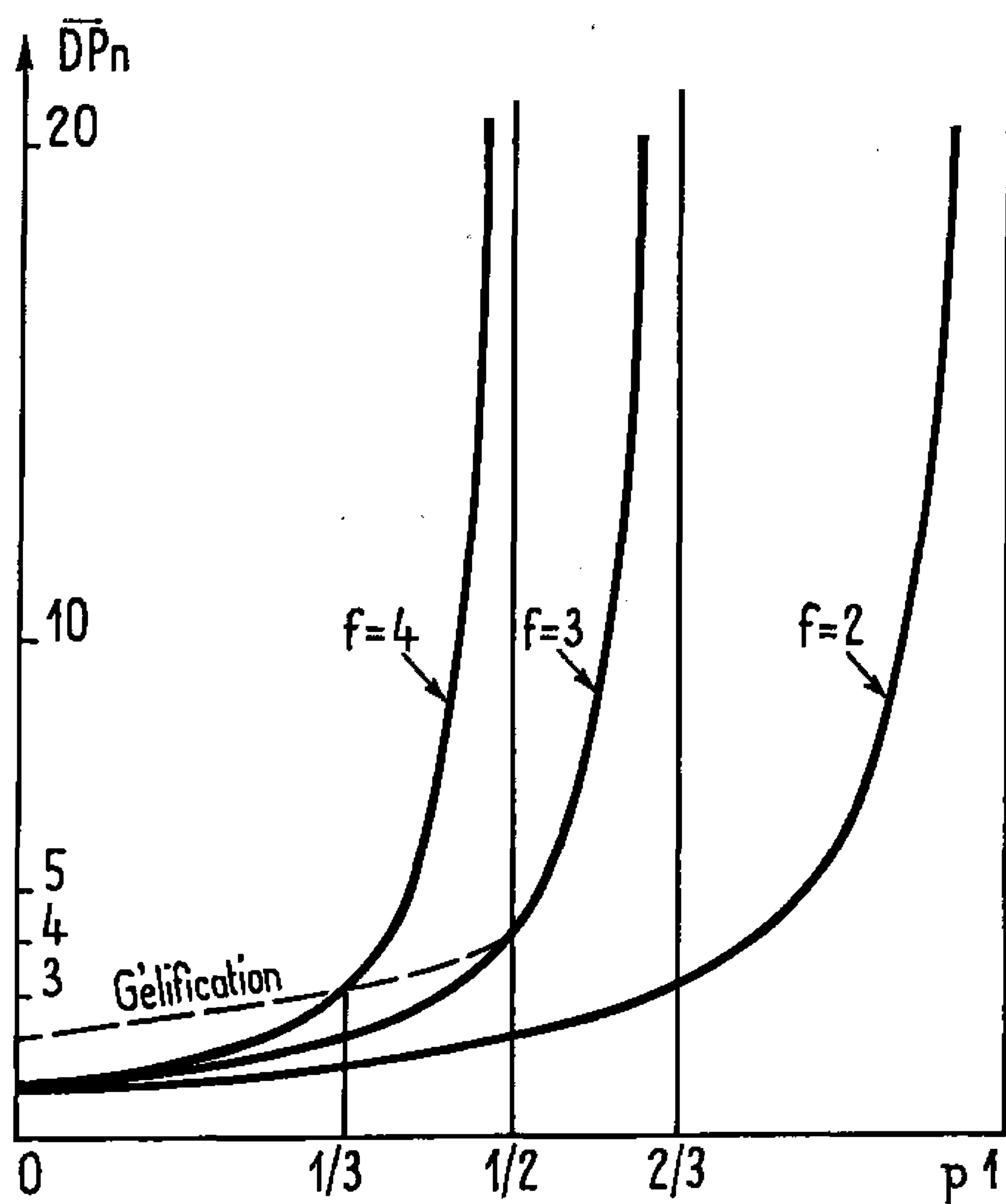


Fig. *a*.

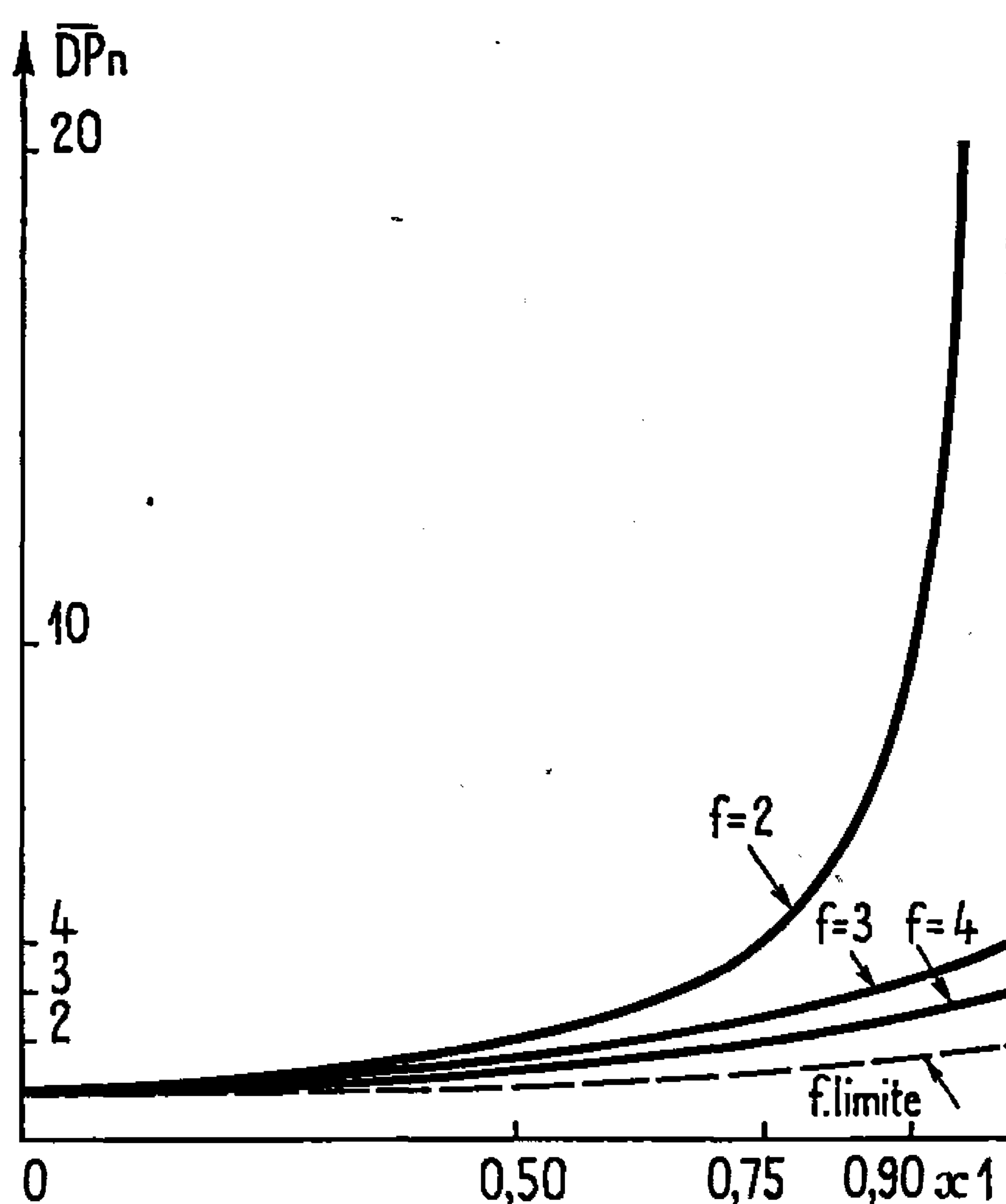


Fig. *c*.

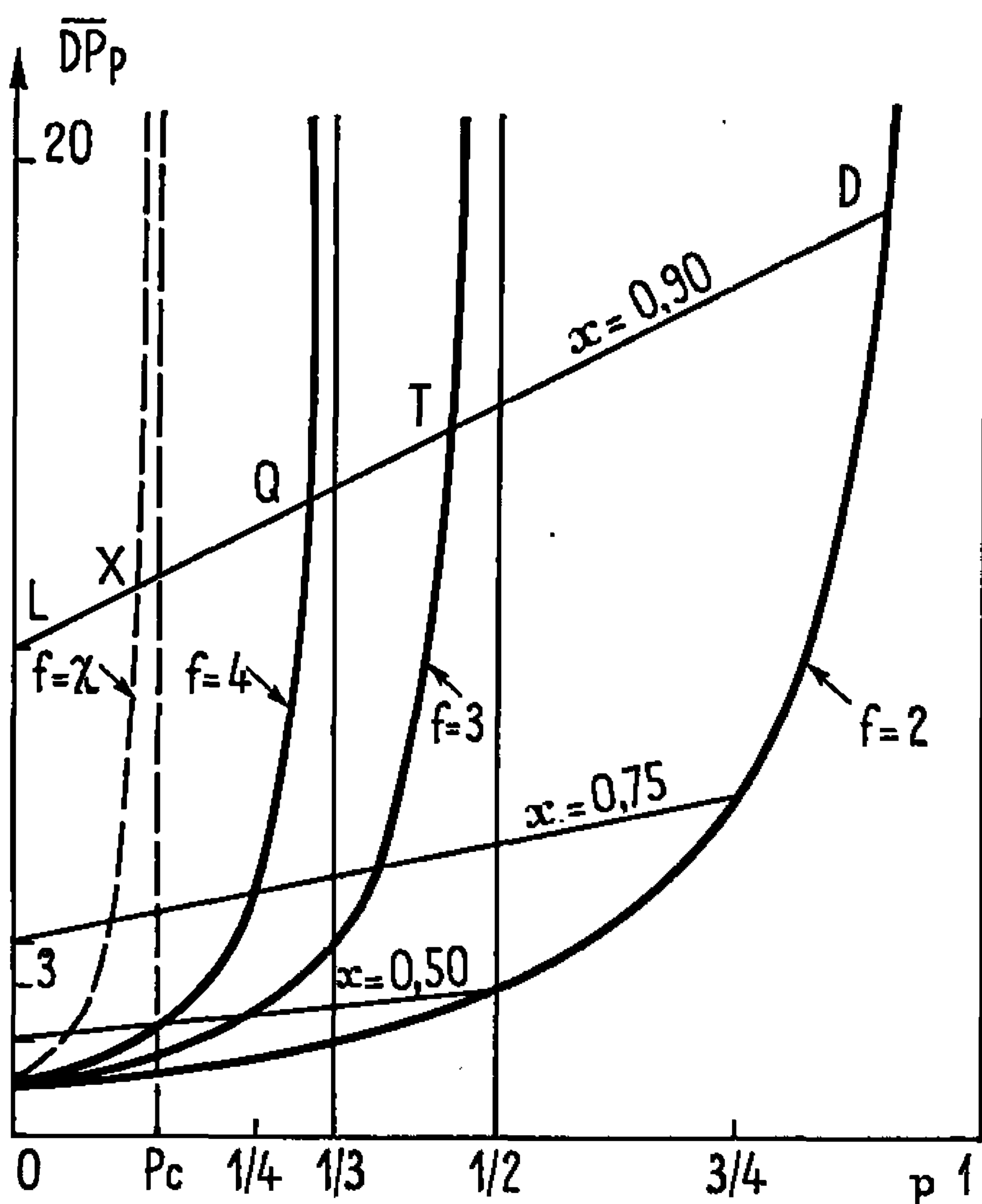


Fig. *b*.

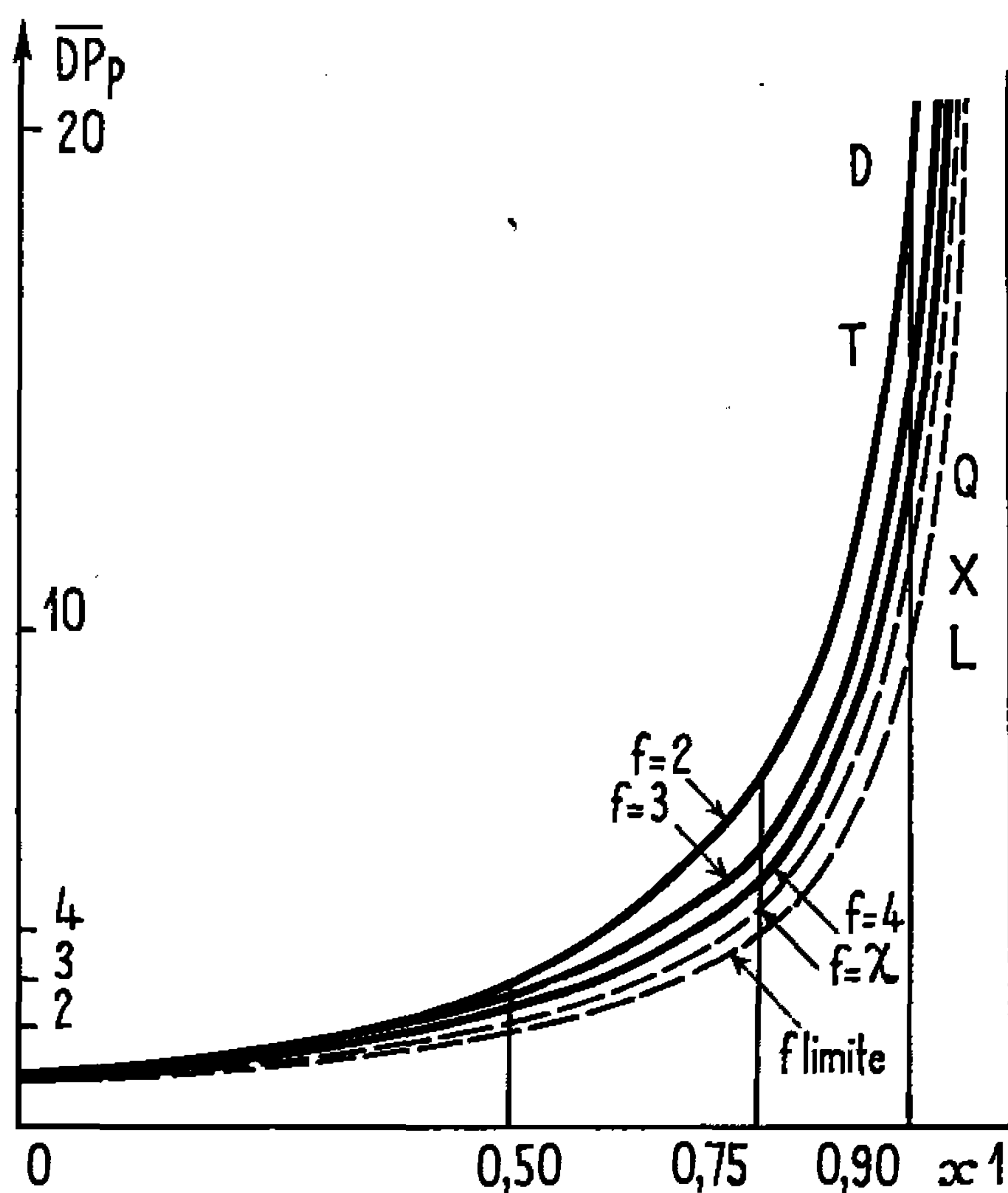


Fig. *d*.

Courbes représentatives de la variation des degrés de polymérisation moyens en nombre [(*a*), (*c*)] et en poids [(*b*), (*d*)] en fonction du taux d'évolution du système pour différentes valeurs de la fonctionnalité. [(*a*), (*b*)] : courbes théoriques explicites; [(*c*), (*d*)] : courbes théoriques réduites.

tend vers l'infini au sens mathématique du terme, lorsque p tend vers la valeur critique p_c.

En dehors de toutes considérations sur la signification précise de la valeur *infinie* ([6]) prise par le degré de polymérisation moyen en poids

d'un système *fini*, cette valeur doit être considérée avant tout, ici, comme l'expression d'une croissance rapide à l'*approche* de la gélification. Si, dans ces conditions, on veut effectuer la comparaison d'un ensemble de systèmes comportant le même nombre N de groupements fonctionnels et répondant aux relations (1) et (2), il peut être commode d'utiliser les formes réduites suivantes [*fig.* 1, (*c*) et (*d*)], déduites des précédentes en posant $x = p/p_c$, avec $p_c = 1/(f-1)$:

$$\overline{\mathrm{DP}}_n = \frac{1}{1 - \dfrac{xf}{2(f-1)}}, \tag{3}$$

$$\overline{\mathrm{DP}}_p = \frac{1 + \dfrac{x}{f-1}}{1 - x}. \tag{4}$$

Ces relations montrent qu'à la gélification, les différentes valeurs de $\overline{\mathrm{DP}}_p$ sont des infiniment grands de même ordre mais non équivalents. Si l'on choisit les quantités *discrètes* N et x convenablement, de manière que le système dont la fonctionnalité f est la plus grande soit au *seuil* de la gélification, c'est-à-dire dans un état d'évolution tel que la réalisation d'une seule liaison soit nécessaire pour que la valeur critique p_c soit atteinte, on constate que ces différents systèmes, d'autant plus proches de la gélification (proximité mesurée en valeur absolue par le nombre de liaisons à réaliser pour atteindre la gélification) que leur fonctionnalité est plus grande, présentent paradoxalement du point de vue théorique, des degrés de polymérisation en poids d'autant plus faibles. On vérifie aisément que les points D, T, Q, ..., X, ... [*fig.* 1 (*b*)] sont situés sur une droite d'ordonnée et de pente $1/(1-x)$, d'autant plus grandes qu'on aura choisi x grand.

Il résulte de cette comparaison une certaine inconséquence formelle qui nous a conduit, entre autres, à rechercher l'origine de la gélification ailleurs que dans la seule formation de molécules très grandes et notamment à ne pas négliger l'existence — exclue jusqu'alors du point de vue théorique — des liaisons *intramoléculaires* génératrices de structure cycliques. Bien qu'initialement, l'étude des systèmes macromoléculaires usuels ait montré que ce type de liaisons ne se produisait pas ou peu [(7), (8)] tant qu'il était possible de s'en assurer (jusqu'à la gélification), il n'est pas impossible d'admettre que, pour des raisons d'ordre structural en étroite relation avec les propriétés physiques, physicochimiques et mécaniques, la formation de liaisons intramoléculaires, *topologiquement nécessaire* au sein d'un système multifonctionnel évoluant par polymérisation ou polycondensation *aléatoire* dans le temps et dans l'espace, puisse non seulement avoir une influence prépondérante sur l'apparition de la gélification, mais puisse l'interpréter.

Nous sommes ainsi amené à proposer un nouveau concept qui assimile l'état gélifié à l'état structural d'un système dont le *graphe* est non

planaire c'est-à-dire S-*topologique*, le *genre g* de S étant suffisamment élevé ([9]).

L'existence d'une telle architecture, constituée en grande partie de structures cycliques plus ou moins enchevêtrées les unes dans les autres par suite du développement aléatoire du réseau dans l'espace, devrait permettre de réexaminer sous un jour nouveau l'interprétation théorique des propriétés physiques, physicochimiques et notamment mécaniques des composés macromoléculaires multifonctionnels gélifiés, réticulés ou vulcanisés. En particulier, il semblerait souhaitable de substituer à la notion de « chaînes efficaces » ([10]) de la théorie de l'élasticité caoutchoutique, celle de *cycles efficaces* dont la nature serait telle que leur nombre (*nombre cyclomatique*) fût calculable précisément sur des bases topologiques ([6]).

(*) Séance du 13 mars 1967.

([1]) P. J. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 3083, 3091 et 3096; *J. Phys. Chem.*, 46, 1942, p. 132.

([2]) W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, 11, 1943, p. 45 et 12, 1944, p. 125; *J. Polym. Sci.*, 9, 1952, p. 69 et 11, 1953, p. 424.

([3]) M. Gordon, *Proc. Roy. Soc.*, A 268, 1962, p. 240; coll. *Trans. Faraday Soc.*, 60, 1964, p. 604. *Proc. Roy. Soc.*, A 292, 1966, p. 380; A 295, 1966, p. 29.

([4]) I. J. Good, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 45, 1948, p. 360 et 56, 1948, p. 367. *Proc. Roy. Soc.*, A 272, 1963, p. 54.

([5]) T. E. Harris, *The Theory of Branching Processes*, Springer-Verlag, Berlin, 1963.

([6]) C. M. Bruneau, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 758.

([7]) R. H. Kienle et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1931, p. 2258 et 2268; 62, 1940, p. 1053.

([8]) T. F. Bradley et coll., *Ind. Eng. Chem.*, 30, 1948, p. 689; 32, 1940, p. 694.

([9]) C. M. Bruneau, *Thèse*, Paris, 1965, (*Ann. Chim.*, 1, 1966, p. 271).

([10]) P. J. Flory, *Chem. Rev.*, 35, 1944, p. 51.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire associé au C. N. R. S.,*
École Supérieure de Physique et de Chimie industrielles de la Ville de Paris,
10, rue Vauquelin, Paris, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Les systèmes binaires hydroxyde de sodium-fluorure de sodium et hydroxyde de potassium-fluorure de potassium.* Note (*) de M. CHARLES RUBY, présentée par M. Paul Pascal.

Le diagramme des équilibres liquide ⇌ solide du système NaOH-NaF présente une péritexie à 370°C. La soude se présente sous deux formes allotropiques. La variété α, stable à haute température, donne avec NaF une zone de démixtion. On observe un eutectoïde à 267°C pour une composition de 33 % NaF.

Les équilibres liquide ⇌ solide du système KOH-KF se présentent sous la forme d'un fuseau. Une transformation de la potasse se manifeste à 244°C. On observe un eutectoïde à 186°C pour une composition de 38 % KF et, dans le domaine des concentrations en KF comprises entre 38 et 77 % une lacune de miscibilité à l'état solide.

Les systèmes NaOH-NaF et KOH-KF ont déjà été établis par Scarpa ([1]). Le présent travail est la suite d'une étude antérieure concernant les systèmes NaOH-NaCl et CsOH-CsF [([2]), ([3])]. Il conduit à modifier de façon notable les résultats de la bibliographie.

Les mélanges sont préparés à partir de produits Prolabo, de la même manière que pour le système NaOH-NaCl ([2]), c'est-à-dire par pesée des différents constituants après déshydratation. On effectue ensuite une série de réchauffements et de refroidissements successifs pour différents échantillons et les valeurs expérimentales des accidents thermiques sont portées dans un diagramme température-composition pondérale en fluorure (*fig.* 1 et 2).

Les résultats de l'analyse thermique sont complétés par des mesures de solubilité. Certaines de ces mesures sont conduites de manière à préciser, en même temps, les compositions des phases solide et liquide en équilibre. On ajoute à un mélange de composition déterminée une trace d'une impureté radioactive convenablement choisie (elle ne doit être ni adsorbée ni entraînée par le solide). La mesure de l'activité de la solution et du résidu permet de calculer la quantité de liquide qui imprègne les cristaux et, par conséquent, la composition de la phase solide en équilibre avec la solution saturée ([4]).

Les résultats expérimentaux observés pour chacun des deux systèmes sont représentés dans les figures 1 et 2.

Les deux systèmes considérés présentent entre eux une grande analogie de même qu'ils s'apparentent étroitement avec ceux déjà étudiés, NaOH-NaCl ([2]) et CsOH-CsF ([3]). En particulier :

— ils ne donnent pas de combinaison;

— on observe une zone importante de cristaux mixtes avec démixtion à l'état solide;

— il y a abaissement de la température de transformation de l'hydroxyde en fonction de la concentration en fluorure et un eutectoïde se manifeste à 267°C et 38 % NaF pour le système NaOH-NaF, à 186°C et 38 % KF

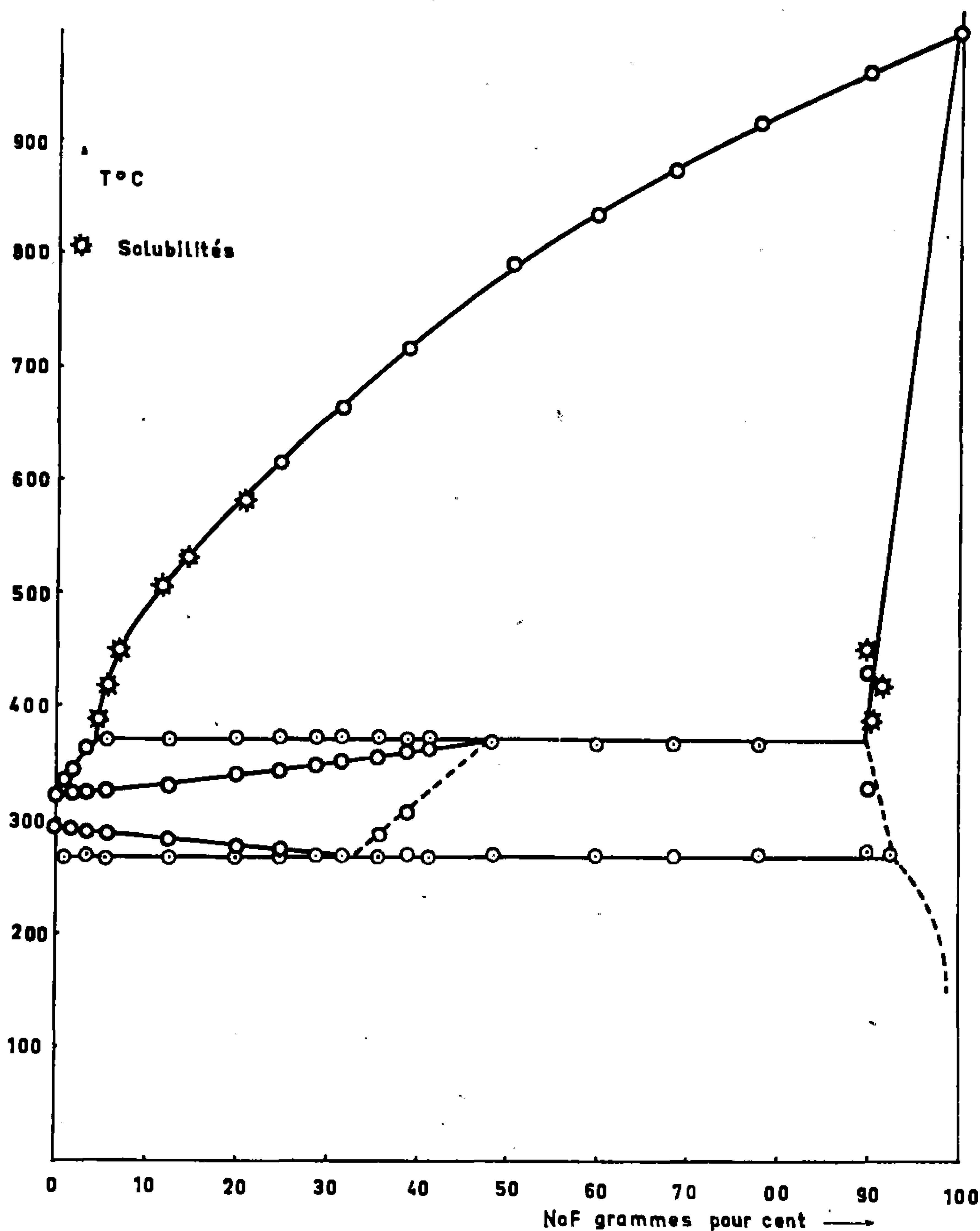


Fig. 1. — Le système binaire NaOH-NaF.

pour le système KOH-KF. Ce palier correspond à un équilibre entre l'hydroxyde β stable à basse température et deux solutions solides dont l'une est très riche en fluorure (93,1 % NaF et 77 % KF, suivant le cas);

— la lacune de miscibilité à l'état solide qui se manifeste pour les concentrations élevées en fluorure présente un point critique supérieur

dans le cas du diagramme KOH-KF alors que dans le système NaOH-NaF, le domaine de démixtion est tronqué par le fuseau des équilibres liquide ⇌ solide avec apparition d'une péritexie à 370°C où les trois

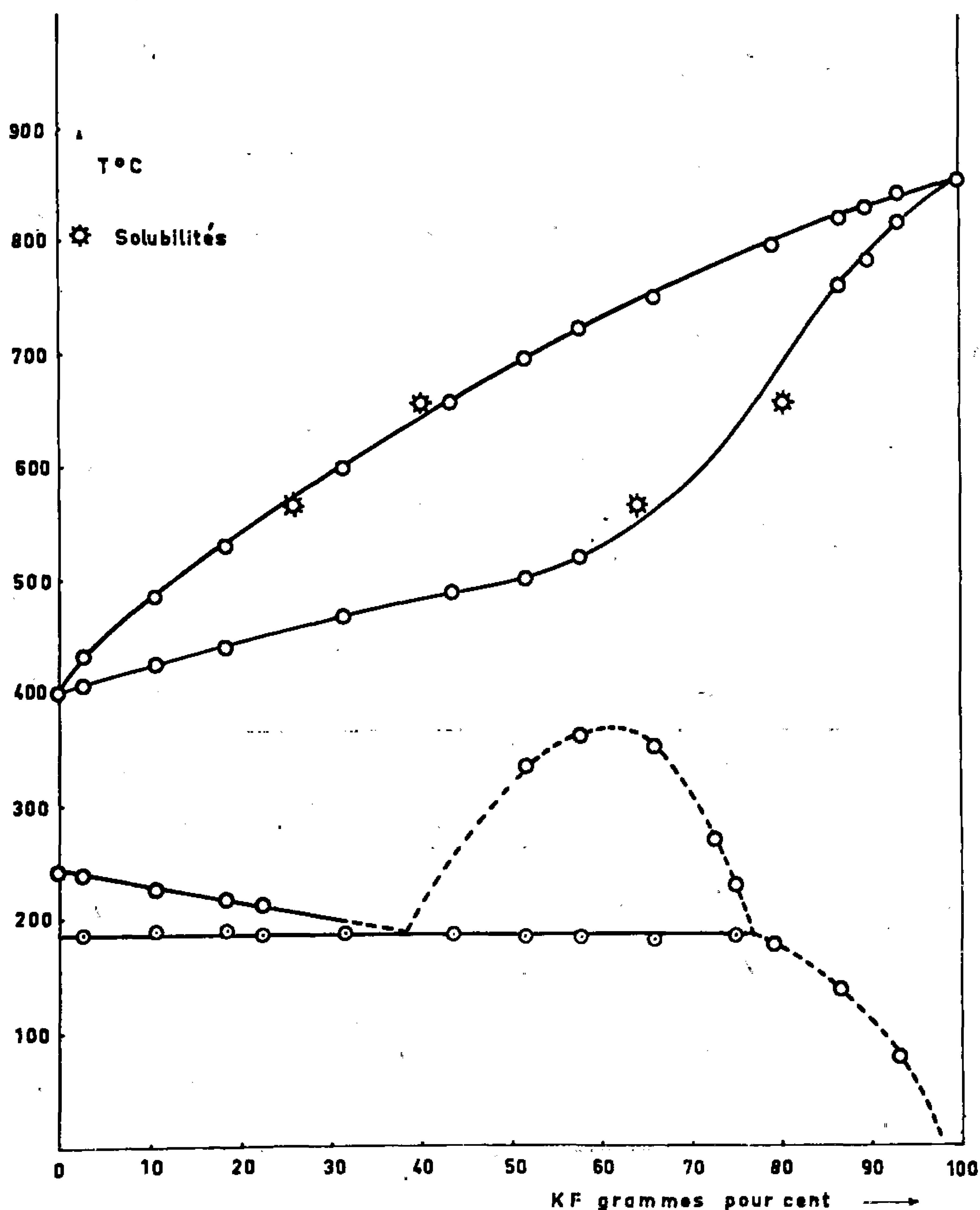


Fig. 2. — Le système binaire KOH-KF.

phases en équilibre sont deux solutions solides (respectivement à 90 et 48 % NaF) et un liquide titrant 4,4 % NaF. Cette zone est délimitée en pointillé sur les figures par suite de la mauvaise détermination des points expérimentaux obtenus par analyse thermique et qui correspondent à des phénomènes peu marqués et étalés en température.

	Système binaire.	
	NaOH-NaF.	KOH-KF.
Fusion hydroxyde (°C)..........	321	404
Transformation hydroxyde (°C)...	297	244
Fusion fluorure (°C)............	995	856
Eutectoïde (°C).................	267 (33 % NaF)	186 (38 % KF)
Péritexie (°C)..................	370	–
Point critique de démixtion (°C)...	–	Approximativement 370 (62 % KF)

Les résultats numériques essentiels des deux systèmes sont résumés dans le tableau.

(*) Séance du 20 mars 1967.

(1) G. Scarpa, *Atti Lincei*, (5), 24, I, 1915, p. 955.

(2) R. Cohen-Adad, Ch. Ruby et M. J. Pichon, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2200.

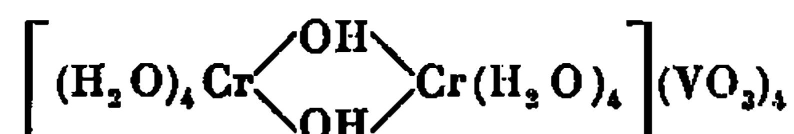
(3) R. Cohen-Adad et Ch. Ruby, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1014.

(4) C. Ferlin, *Thèse*, Lyon, 1965, p. 29.

(*Laboratoire de Chimie* 1er *Cycle II, Faculté des Sciences de Lyon,* 43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918, *Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et contribution à l'étude des métavanadates de chrome.* Note (*) de Mme **Danièle Olivier**, présentée par M. Paul Pascal.

Le métavanadate basique de chrome


$$\left[(H_2O)_4Cr\langle^{OH}_{OH}\rangle Cr(H_2O)_4\right](VO_3)_4$$

a été préparé et isolé. Le composé anhydre correspondant le μ-oxométavanadate (Cr—O—Cr) $(VO_3)_4$ est cristallisable à 439 ± 3°C et se décompose à 566 ± 3°C en $CrVO_4$ et V_2O_5. Les métavanadates basiques, hydraté et anhydre, sont paramagnétiques, mais présentent une diminution importante du moment magnétique due à la formation de ponts hydroxo et oxo entre les atomes métalliques.

A. Préparation. — Les méthodes de préparation des métavanadates de chrome (1) évitaient la formation du polycation basique de Cr^{III}. Dans ce travail nous nous sommes efforcées de favoriser au maximum la formation de ce polycation, premier produit d'hydrolyse des sels de Cr^{III}


$$2Cr^{3+} + 2(H_2O) \rightarrow Cr_2(OH)_2^{4+} + 2H^+ \quad (^2), (^3).$$

Nous opérons :

— en milieu basique à pH 8,6 (début de la zone de stabilité des anions métavanadiques);

— en solution diluée : 0,01 M en $NaVO_3$ et 0,01 M en $Cr(NO_3)_3, 9H_2O$;

— sur des solutions tièdes : 30°C.

Lorsque nous versons le nitrate de chrome dans le métavanadate de sodium, nous observons d'abord une coloration verte caractéristique des complexes basiques polynucléaires de Cr^{III}, suivie d'un abondant précipité brun clair partiellement soluble dans l'eau. Le produit obtenu est lavé à l'alcool jusqu'à obtention d'un filtrat incolore, rincé à l'acétone et séché à l'éther.

Les résultats d'analyse sont les suivants :

$$\frac{V}{Cr} = 2,1 \qquad (V = 30,1\,\%,\ Cr = 15,4\,\%).$$

Résultats théoriques :

$$\frac{V}{Cr} = 2 \qquad (V = 30,1\,\%,\ Cr = 15,3\,\%).$$

B. Étude expérimentale. — Les techniques suivantes ont été utilisées :

— Diffraction des rayons X avec la radiation K_α du chrome.

— A. T. D. sous oxygène, et thermogravimétrie à l'air.

— Magnétochimie : montage de Faraday et points fixés.

— Spectrographie infrarouge dans le domaine de 2,5 à 1,5 μ à partir de poudres diluées dans des pastilles de KBr.

RÉSULTATS. — Le métavanadate basique cristallise dans les mêmes conditions que les autres métavanadates de chrome après un chauffage de 12 h à 500°C. Le spectre de diffraction des rayons X ne présente pas de différences notables avec celui du métavanadate $Cr(VO_3)_3$ préparé en milieu aqueux [1].

L'analyse thermogravimétrique nous montre que ce composé perd irréversiblement 9 molécules d'eau après un chauffage isotherme d'une nuit à 450°C, la perte expérimentale est de 24,1 %, la perte théorique

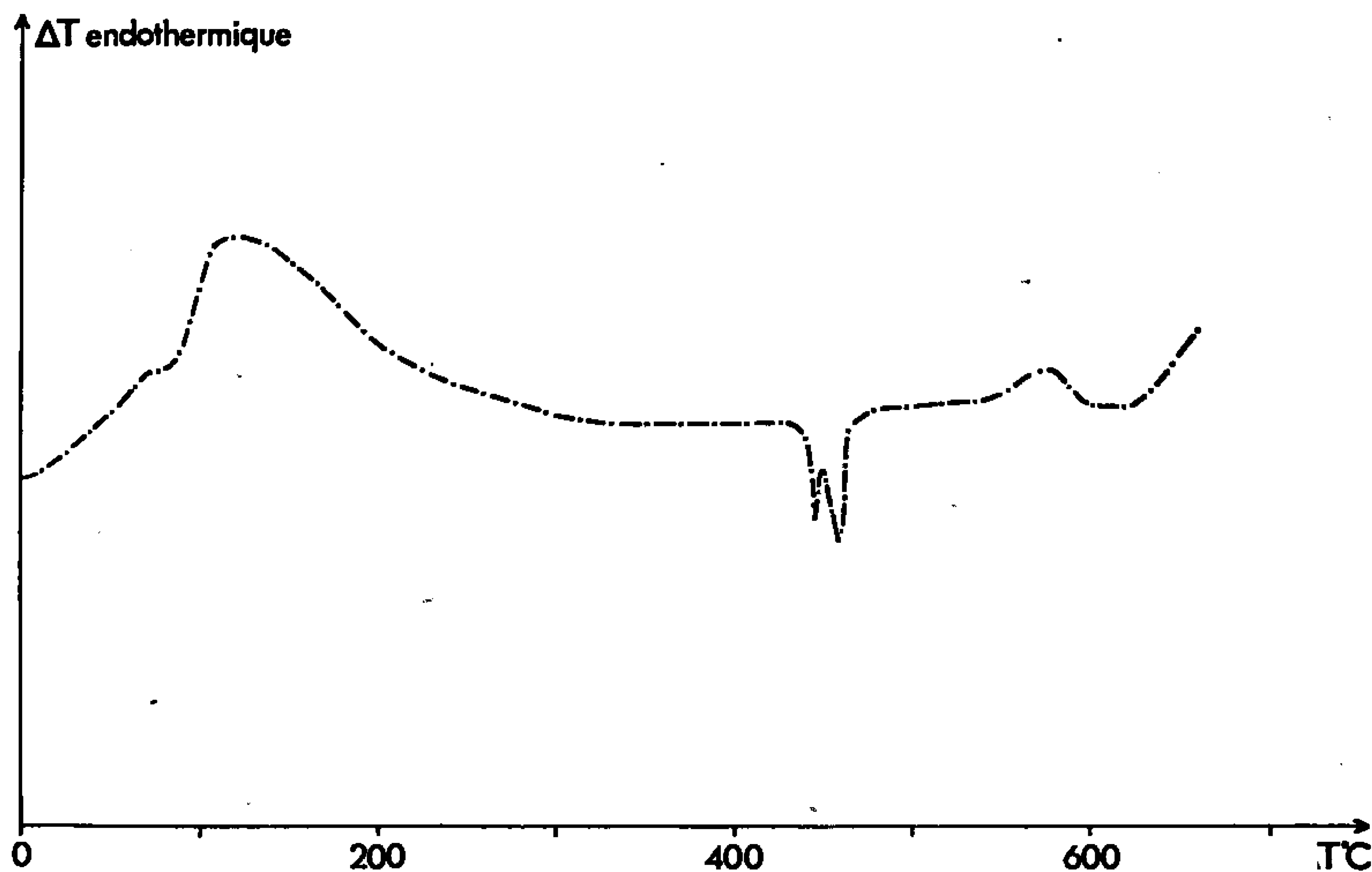


Fig. 1.

de 23,9 %. Le produit anhydre est rouge brique. La déshydratation en montée linéaire de température de 60°/h est continue.

Le métavanadate basique de chrome, hydraté présente la particularité de perdre irréversiblement une molécule d'eau à la température ambiante, sous vide dynamique.

L'A. T. D. (*fig.* 1) permet d'établir le tableau suivant :

Déshydratation.	Cristallisation.	Décomposition.
70 à 350°C	439 ± 3°C	566 ± 3°C

La cristallisation se présente sous un aspect identique à celle des métavanadates $(VO_3)_3Cr$ mais elle a lieu à une température légèrement plus élevée. La décomposition, irréversible, en $CrVO_4$ et V_2O_5 se produit à 566 ± 3°C mais est moins endothermique que celle de $Cr(VO_3)_3$.

Les mesures magnétiques conduisent aux résultats suivants avec une précision de 2 %.

	μ (en magnétons de Bohr).
Métavanadate basique hydraté	3,33
» » anhydre	3,53

Les produits hydratés et anhydres sont paramagnétiques et suivent la loi de Curie-Weiss, mais ils présentent un abaissement de moment magnétique important par rapport à celui des composés de Cr^{III} : ce moment magnétique suggère l'attribution de deux électrons célibataires par atome de chrome.

Étude spectroscopique (*fig.* 2). — On retrouve sur le spectre du métavanadate de chrome basique, hydraté, les bandes d'élongation et de déformation de l'eau à 3 400 et à 1600 cm^{-1}, ainsi que la bande intense caractéristique de l'eau de structure fortement liée entre 850 et 930 cm^{-1}; la présence du polyanion métavanadique est confirmée par sa bande caractéristique à 970 cm^{-1}. Le spectre du composé basique hydraté est

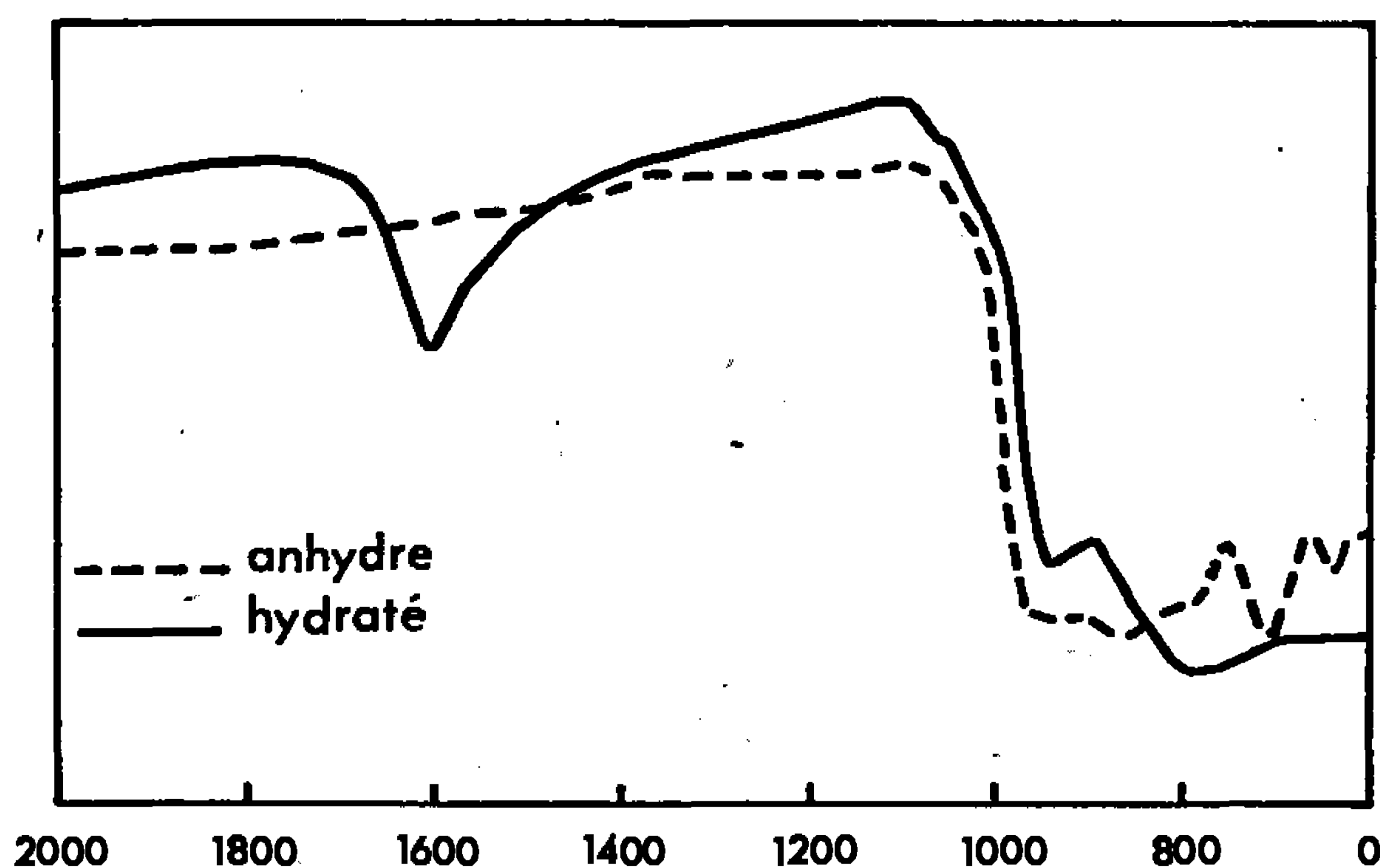
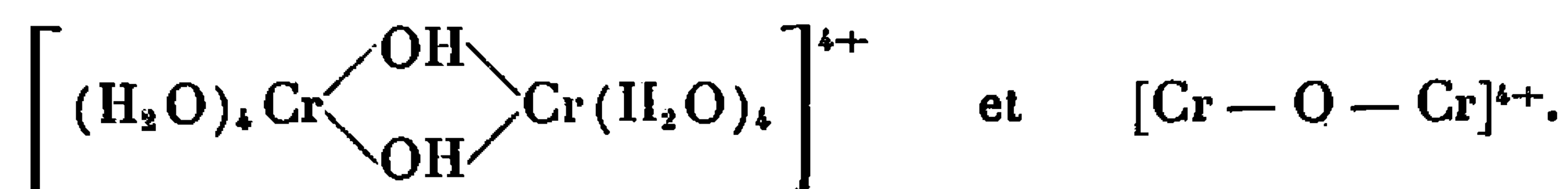


Fig. 2.

plus simple que ceux des métavanadates de chrome hydraté (1) : il ne présente pas le triplet intense à 1490 cm^{-1} attribué à $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$. Le spectre du produit anhydre est analogue à celui de $Cr(VO_3)_3$.

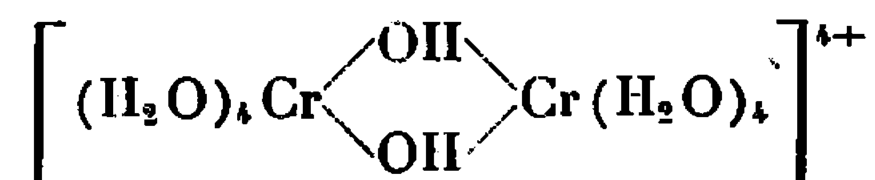
Interprétation des résultats expérimentaux. — L'étude magnétochimique a confirmé l'existence des cations polynucléaires



$$\left[(H_2O)_4Cr\begin{matrix}\diagup OH \diagdown \\ \diagdown OH \diagup\end{matrix}Cr(H_2O)_4\right]^{4+} \quad \text{et} \quad [Cr-O-Cr]^{4+}.$$

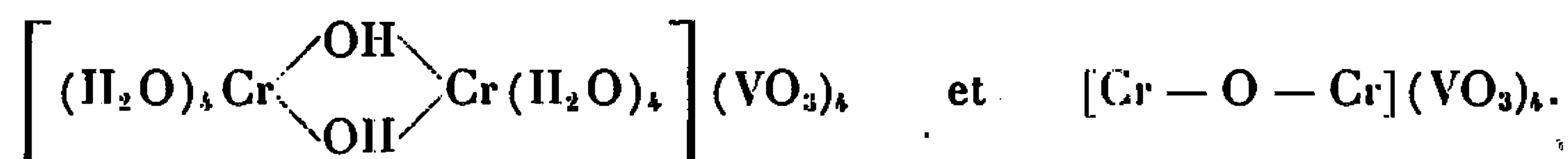
En effet conformément aux résultats de l'étude théorique de Dunitz et Orgel (4), reprise expérimentalement par Trzebiatowska et Wojcekowski (5) nous avons observé une diminution importante du moment magnétique du Cr^{III}. Cette diminution doit être due à la formation de liaisons π entre les atomes d'oxygène des ponts hydroxo et les atomes de chrome dans le cas du composé hydraté : dans un pont hydroxo, l'oxygène est hybridé en sp^2, l'orbitale p non hybridée va pouvoir former des liaisons π avec les orbitales dxy, dyz et dxz des atomes de chrome, mais cette conjugaison est gênée par la présence du deuxième atome d'oxygène ainsi que l'ont

montré Earnshaw et Lewis (6) la déshydratation du cation



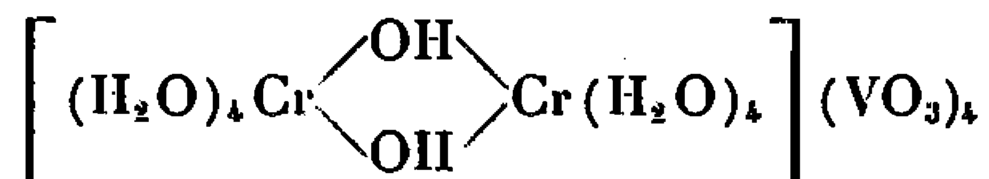
conduit au polycation $[Cr-O-Cr]^{4+}$. La diminution du moment magnétique observée est inférieure à celle donnée par la théorie de Dunitz et Orgel qui prévoit la formation d'orbitales moléculaires pour le groupement Cr—O—Cr conduisant dans le cas du chrome à des composés diamagnétiques. Cependant nous pensons que lors de la formation du composé anhydre la plupart des liaisons établies entre les atomes de chrome et les polyanions métavanadiques sont de nature covalente de sorte que la formation de chaînes V—O—Cr—O—Cr—OV empêche la création d'orbitales moléculaires pour le groupement Cr—O—Cr; seules des liaisons π entraînant une diminution du moment magnétique doivent se former comme dans le cas du complexe hydroxo.

Les résultats de l'analyse chimique et thermogravimétrique sont cohérents avec les formules



L'étude infrarouge a confirmé ces formules et en particulier l'existence du polyanion métavanadique et du cation hydraté.

Conclusion. — Nous avons pu préparer et isoler un métavanadate basique de chrome



qui par déshydratation conduit au μ-oxo-métavanadate de chrome cristallisé (Cr—O—Cr) $(VO_3)_4$. Le métavanadate basique de chrome est métastable et se transforme irréversiblement à l'état solide en orthovanadate $CrVO_4$ et en oxyde de vanadium V_2O_3.

(*) Séance du 20 mars 1967.

(1) J. Amiel, D. Olivier et M. Dessolin, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1045.
(2) Bjerrum, *Studies over bansiske kromiform*; Bindelser, *Inaugural dissertation*, Copenhagen, 1908.
(3) Cl. Rollenson, *Chemistry of the coordination Compounds*, New York, 1954.
(4) J. D. Dunitz et Le Dryel, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 2594.
(5) B. Jezowska et Trzebiatowska, *Theory and structure of complex compounds*, p. 9 et 375.
(6) Earnshaw et Lewis, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 396.

(*Laboratoire de Chimie des Solides, Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système binaire eau-carbonate thalleux.* Note (*) de Mme **Luce Carbonnel**, M. **Aymond Tranquard** et Mme **Marie-José Boinon**, présentée par M. Paul Pascal.

Le diagramme des équilibres liquide-solide du système binaire H_2O-Tl_2CO_3 a été tracé en totalité. Aucun hydrate ne se manifeste. Une zone de cristaux mixtes, limitée au voisinage immédiat de la composition du sel anhydre est mise en évidence. La densité des cristaux est de 7,24.

Le binaire eau-carbonate thalleux n'a jamais fait l'objet de mesures systématiques. Seules existaient quelques valeurs dispersées de la solubilité du carbonate, dues pour la plupart à Crooks [(1), (2), (3)] et Lamy (4).

L'étude de ce système a été faite en mettant en œuvre essentiellement deux techniques : d'une part, la mesure de solubilité isotherme; d'autre part, l'analyse thermique directe et différentielle, l'une et l'autre utilisées, soit sous la pression atmosphérique, soit sous la pression de vapeur saturante, pour les mesures effectuées au-dessus de la température d'ébullition de la solution saturée. Les appareillages utilisés pour l'analyse thermique et les mesures de solubilité sous la pression atmosphérique ont déjà été décrits [(5), (6), (7)]. Les solubilités sous pression ont été déterminées avec l'appareil de Rollet et Bouaziz (8).

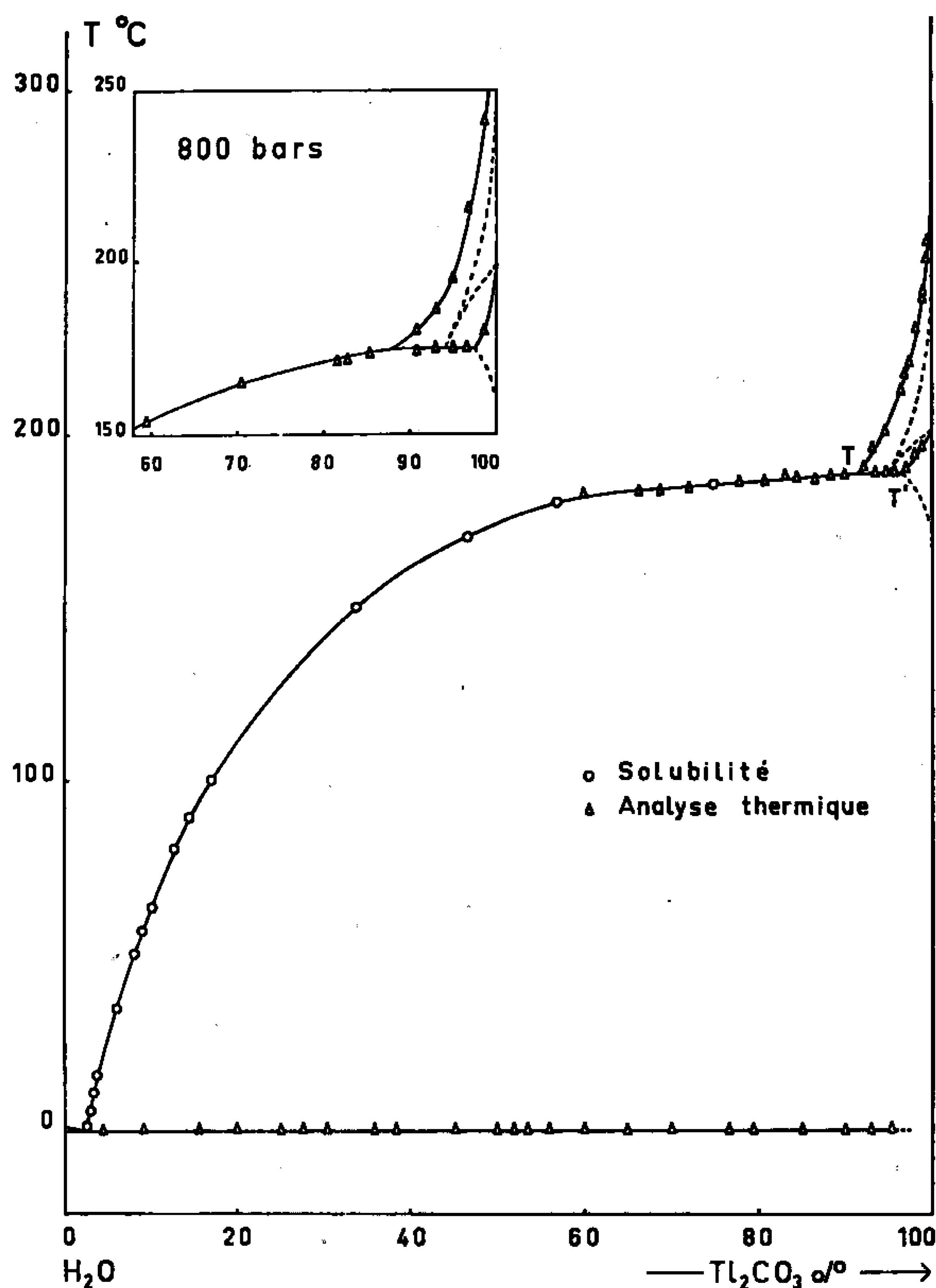
Le produit utilisé est un carbonate thalleux commercial « pur » recristallisé plusieurs fois; il comporte, malgré les recristallisations, une petite quantité d'impureté. Des mesures de contrôle ont donc été effectuées en employant un carbonate préparé par action de CO_2 (pureté 99,995 %) sur du thallium très pur (99,999 %) en présence d'eau oxygénée (9).

L'impureté présente dans le carbonate commercial ne modifie pas le diagramme des équilibres liquide $\rightleftharpoons$ solide du binaire, mais elle fait apparaître, sur les courbes d'analyse thermique, un accident faible, vers 228°C (10). Cet accident était interprété par Vorlander, Hollatz et Fischer (11) comme une transformation allotropique du carbonate thalleux.

L'ensemble des résultats relatifs au système binaire H_2O-Tl_2CO_3 est représenté sur la figure.

Le carbonate thalleux fond à 264°C. Cette température est nettement plus basse que celle donnée par Carnelley (12), mais sa technique de mesure des températures de fusion par étude de la variation de la chaleur spécifique semble fournir des résultats systématiquement trop élevés.

Deux transformations allotropiques se manifestent, l'une à 200°C, l'autre vers 263°C au voisinage immédiat de la fusion. Malgré une étude attentive des régions les plus concentrées, aucun hydrate n'a pu être mis en évidence. Le carbonate thalleux apparaît donc sous ce rapport très différent des carbonates alcalins [(14), (15), (16)].



La solubilité du sel, d'abord faible au voisinage de l'eutectique, s'accroît fortement aux températures élevées, suivant une courbe dont l'allure rappelle celle du nitrate thalleux [17]. Les principales valeurs numériques sont présentées dans le tableau.

t° C.	Tl_2CO_3 %.	t° C.	Tl_2CO_3 %.
0,0	2,55	80	12,90
4,8	2,96	89	14,55
9,8	3,25	100	16,96
15	3,65	150	33,81
34,5	6,10	170	46,75
50	8,08	180	56,92
56,5	9,20	185	75,03
63	10,17		

L'eutexie a fait l'objet d'une étude particulière par la méthode de Hering [18] : on réalise l'équilibre eutectique dans une enceinte adiabatique, puis on mesure la composition et la température de la solution en

équilibre avec la glace et le sel. Les coordonnées eutectiques sont : — 0,15°C; 2,53 % Tl_2CO_3.

L'existence d'une transition à 200°C pour le sel anhydre se traduit dans le diagramme par un palier d'invariance à 187°C. Cet écart important entre la température du palier et celle de la transition du carbonate montre qu'il existe une zone limitée de cristaux mixtes. La solution invariante T correspond à la composition : 91 % Tl_2CO_3, tandis que la solution solide T', à l'autre extrémité du palier, titre : 97 % Tl_2CO_3.

Pour améliorer la définition du palier de transition, nous avons été conduits à reprendre les mesures d'analyse thermique en éliminant la phase vapeur. Pour cela, l'échantillon est comprimé sous une pression imposée, constante, bien supérieure à la tension de vapeur saturante du mélange.

Les résultats obtenus, sous 800 bars, sont représentés à gauche de la figure. On retrouve l'allure du diagramme des équilibres sous pression de vapeur saturante mais le palier est beaucoup mieux défini et plus stable en température. De plus, cette température est notablement abaissée puisqu'elle passe de 187 à 175°C.

La densité des cristaux de carbonate a été déterminée par la méthode hydrostatique. Le liquide mouillant choisi est le 1.2-dibromoéthane. On obtient, à 20°C, une valeur de 7,24 assez différente de celle (7,16) donnée par la bibliographie ([13]). Cette densité est conforme aux résultats prévus par l'étude radiocristallographique.

(*) Séance du 20 mars 1967.

(1) W. Crooks, *Chem. N.*, VIII, 1863, p. 231.
(2) W. Crooks, *Chem. N.*, IX, 1864, p. 37.
(3) W. Crooks, *J. Chem. Soc.*, 17, 1864, p. 134.
(4) A. Lamy, *Comptes rendus*, 55, 1862, p. 838.
(5) A. P. Rollet, R. Cohen-Adad et coll., *Rev. Chim. min.*, 1, 1964, p. 451.
(6) A. Tranquard, *Rev. Chim. min.*, 2, 1965, p. 435.
(7) A. Tranquard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 264.
(8) R. Bouaziz, *Ann. Chim.*, 1961, p. 345.
(9) A. Tranquard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967 (sous presse).
(10) A. Tranquard, C. Lacassagne, M. J. Boinon, L. Capella et R. Cohen-Adad, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1111.
(11) D. Vorlanger, J. Hollatz et J. Fischer, *Chem. Ber.*, 65, 1932, p. 536.
(12) T. Carnelley, *J. Chem. Soc.*, 33, 1878, p. 273.
(13) P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, Masson et Cie, Paris, 1956.
(14) L. Carbonnel, R. Cohen-Adad et A. P. Rollet, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 413.
(15) L. Carbonnel et A. P. Rollet, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2178.
(16) L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2074.
(17) A. Tranquard et M. J. Pichon, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 879.
(18) H. Hering, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1947, p. 333.

(*Laboratoire de Chimie C. P. E. M., C et D, Faculté des Sciences de Marseille, 4, place Victor-Hugo, Marseille, 3e, Bouches-du-Rhône et Laboratoire de Chimie 1er Cycle II, Faculté des Sciences de Lyon, 43, boulevard du Onze-Novembre 1918, Villeurbanne, Rhône.*)

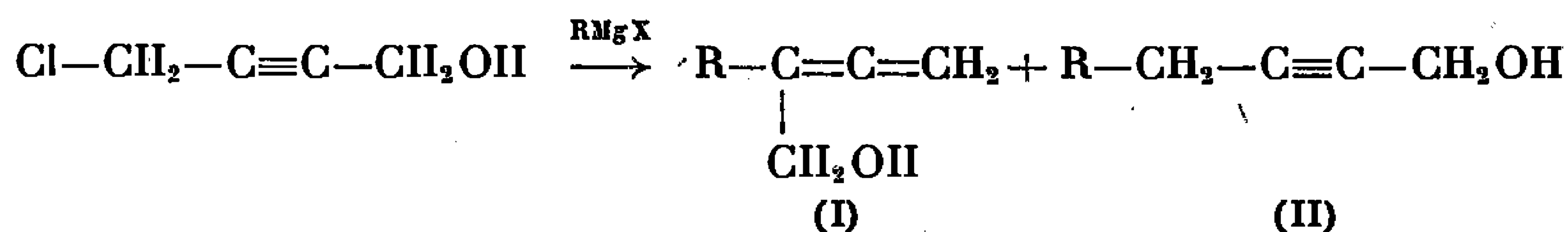
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses d'alcools α-alléniques*. Note (*) de Mme **Suzanne Gelin**, MM. **René Gelin** et **Michel Albrand**, transmise par M. Georges Champetier.

En faisant agir sur le chloro-4 butyne-2 ol-1 un organomagnésien à basse température, on obtient un mélange d'alcools α-allénique et acétylénique riche en allène (80 à 95 %).

Divers alcools α-alléniques ont déjà été préparés par Traynard (1) et par Michel et Troyanowsky (2) à partir de bromures α-alléniques qu'ils transforment en acétates, puis qu'ils saponifient pour obtenir l'alcool.

Traynard (1) synthétise les bromures α-alléniques par addition d'acide bromhydrique à un ényne. Il se forme en même temps le bromure diénique (à côté de dibromures). Michel et Troyanowsky (2) préparent ces bromures α-alléniques par action d'un organomagnésien sur le dibromo-1.4 butyne-2. Il se forme un mélange de bromures allénique et acétylénique. Cette méthode échoue avec l'iodure de méthylmagnésium qui ne donne qu'un bromure acétylénique.

Nous avons trouvé que l'action d'un organomagnésien sur le chloro-4 butyne-2 ol-1 donne directement un mélange de l'alcool α-allénique (I) et de l'alcool isomère acétylénique (II) plus ou moins riche en alcool allénique suivant les conditions opératoires (4).



$$Cl{-}CH_2{-}C{\equiv}C{-}CH_2OH \xrightarrow{RMgX} \underset{\text{(I)}}{R{-}\underset{CH_2OH}{\underset{|}{C}}{=}C{=}CH_2} + \underset{\text{(II)}}{R{-}CH_2{-}C{\equiv}C{-}CH_2OH}$$

avec $R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, i\text{-}C_3H_7, C_4H_9$.

Nous avons fait varier le solvant, la température et l'ordre d'addition des réactifs. En versant le monochlorure sur le magnésien en excès (plus de 2 moles par mole de chlorure) dans l'éther à + 5° on obtient les résultats suivants :

R.......	CH_3.	C_2H_5.	n-C_3H_7.	i-C_3H_7.	C_4H_9.
Rdt (%)...............	48	50	60	45	60
Allène (%).............	45	46	45	43	46

En ajoutant l'organomagnésien à la solution du monochlorure dans l'éther à + 5° :

R.......	CH_3.	C_2H_5.	C_3H_7.	C_4H_9.
Rdt (%)...............	50	50	56	67
Allène (%).............	66	61	68	67

Pour le bromure de butylmagnésium, nous constatons que le rendement et la teneur en allène croissent avec une diminution de la température :

	Chlorure sur magnésien.		Magnésien sur chlorure.	
t (°C)	37	5	5	—10
Rdt	50	60	62	57
Allène (%)	30	46	67	90

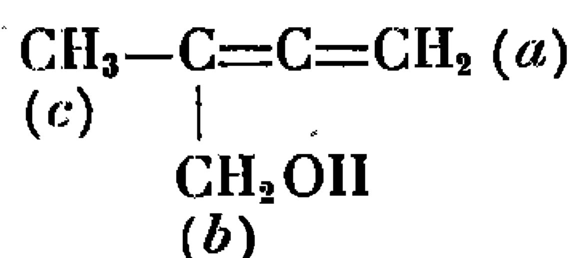
Les meilleurs rendements et les pourcentages les plus élevés en alcools alléniques sont obtenus à —10° en faisant tomber le magnésien sur le chlorobutynol :

R	CH_3.	C_2H_5.	n-C_3H_7.	i-C_3H_7.	n-C_4H_9.
Rdt (%)	52	60	72	40	67
Allène (%)	80	85	90	65	90

Le remplacement de l'éther par le THF ne change ni le rendement ni le pourcentage d'allène pour une même température.

L'alcool allénique est facilement séparable de l'alcool acétylénique par distillation (colonne Cadiot). Le dosage des deux isomères est fait par C. P. V. (colonne de silicone SE 700). Le contrôle de la pureté des alcools est fait par C. P. V. et R. M. N. Les alcools purs alléniques et acétyléniques conservés à —15° ne subissent aucune transformation dans le temps (plusieurs mois du moins).

Les spectres de R. M. N. ayant été publiés par Lumbroso-Bader, Michel et Troyanowsky ([3]) nous ne donnons que les déplacements chimiques du méthyl-2 butadiène-2.3 ol-1 qui manque dans la série.



δ_a : 4,66.10^{-6}; δ_b : 3,95.10^{-6}; δ_c : 1,70.10^{-6}.

Les constantes de couplage sont du même ordre que celles indiquées : J_{ab} : 2,5 c/s.

Mode opératoire de la condensation. — Dans un ballon de 1000 ml on place 0,2 mole de chlorobutynol en solution dans 250 ml d'éther anhydre. On ajoute alors goutte à goutte la solution du magnésien (0,5 à 0,6 mole dans 250 ml d'éther) de façon que la température dans le ballon ne dépasse pas —10°. On hydrolyse dès la fin de l'addition par une solution saturée de chlorure d'ammonium (500 ml). La couche éthérée est lavée deux fois à l'eau (dans le cas de l'iodure de méthylmagnésium, on lave avec une solution de thiosulfate à 3 %). On sèche puis on distille.

Les propriétés physiques des alcools alléniques sont analogues à celles données par Traynard ([1]) pour le méthyl-2 butadiène-2.3 ol-1 et par Lumbroso-Bader, Michel et Troyanowsky ([3]) pour les autres, à savoir : éthyl-2 butadiène-2.3 ol-1, propyl-2 butadiène-2.3 ol-1, isopropyl-2 butadiène-2.3 ol-1, butyl-2 butadiène-2.3 ol-1.

Les alcools α-acétyléniques purs obtenus au cours de la même réaction seront décrits ultérieurement.

(*) Séance du 29 mars 1967.

([1]) J. C. Traynard, *Thèse*, Marseille, 1961.

([2]) E. Michel et C. Troyanowsky, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1705.

([3]) N. Lumbroso-Bader, E. Michel et C. Troyanowsky, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1967, p. 89.

([4]) Divers auteurs ont déjà fait réagir des organomagnésiens sur le chlorobutynol, mais aucun ne signale la présence d'alcool allénique (G. Dupont, R. Dulou et G. Lefebvre, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1954, p. 816; J. Colonge et G. Descotes, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1959, p. 815; Yu. B. Pyatuava et coll., *Zh. Obsch. Khim.*, 1962, p. 138.

(*Institut National des Sciences appliquées de Lyon,*
Service de Chimie organique,
20, *avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.*)

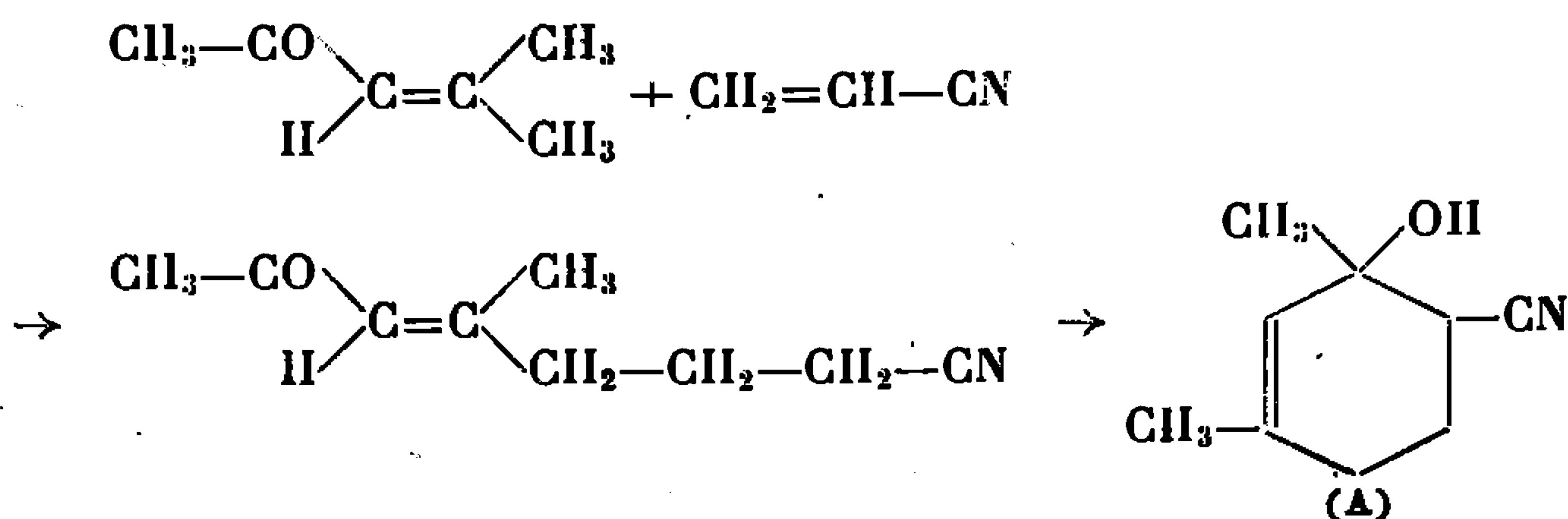
CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du sodium sur des mélanges de cétones α, β-éthyléniques et d'acrylonitrile.* Note (*) de M. **Jean Chabalier** †, Mlle **Odile Convert**, MM. **Mohammed Larbi Bouguerra** et **Joseph Wiemann**, transmise par M. Georges Champetier.

L'action du sodium sur des mélanges d'acrylonitrile et d'oxyde de mésityle d'une part, d'acrylonitrile et de méthylvinyleétone, d'autre part, conduit à l'obtention de produits multifonctionnels dont la structure est établie par des méthodes physicochimiques, notamment infrarouge, résonance magnétique nucléaire et spectrométrie de masse.

Dans le cadre de l'étude menée au laboratoire relativement à l'action du sodium sur les corps α, β-insaturés carbonylés [(1) à (5)], nous avons tenté d'élucider l'action de ce métal sur des mélanges acrylonitrile-oxyde de mésityle, d'une part; acrylonitrile-méthylvinyleétone, d'autre part. On sait que l'addition de l'acrylonitrile sur les cétones a été tentée par plusieurs auteurs : on aboutit à des dérivés mono ou polycyanés; des tentatives en vue d'orienter la réaction ont été faites [(6), (7)].

1. Oxyde de mésityle-acrylonitrile. — La réaction est faite en présence de benzène anhydre, à chaud. Le sodium est introduit par morceaux de 1 à 2 g environ. La réaction conduit essentiellement à deux produits : l'un, A, correspond à l'action d'une mole de cétone sur une mole d'acrylonitrile; l'autre, B, à l'action d'une mole d'oxyde de mésityle sur deux moles d'acrylonitrile.

Le produit A : $É_{0,5}$ 93°, F 65-66° provient d'une réaction de Michaël normale de l'oxyde de mésityle sur l'acrylonitrile, suivie d'une cyclisation favorisée sans doute par la configuration du produit d'addition (8).



Analyse : $C_9H_{13}NO$, calculé %, C 71,49; H 8,67; N 9,26; trouvé %, C 71,30; H 9,10; N 9,63. Le spectre infrarouge, pris dans le chloroforme, montre une bande OH à 3 400 cm^{-1}, une bande C≡N à 2 240 cm^{-1}, une bande C=C à 1670 cm^{-1} et une bande de déformation à 920 cm^{-1}. Le spectre de R.M.N. (« Varian A.60.A ») dans le deutériochloroforme, le T.M.S.

étant la référence interne, exhibe les signaux suivants : un singulet à $1,41.10^{-6}$ correspondant aux trois protons du méthyle porté par le même carbone que l'oxhydrile; un pic faiblement dédoublé par couplage allylique (J, 1,2 Hz) d'intensité 3 protons à $1,66.10^{-6}$ correspondant au méthyle porté par la double liaison, couplé avec le proton éthylénique; un multiplet centré à 2.10^{-6} d'intensité 4 protons correspondant aux deux méthylènes du cycle; un multiplet centré à $2.5.10^{-6}$ correspondant au proton en α de la fonction nitrile; un quadruplet centré à $5,33.10^{-6}$ correspondant au proton éthylénique. La présence de la fonction alcool est décelée par le déplacement d'un pic, initialement à $2,41.10^{-6}$, vers les champs faibles par addition d'acide trifluoroacétique. Le spectre de masse confirme la structure proposée; il montre notamment un pic intense à 133 correspondant à la déshydratation du produit A par perte d'une molécule d'eau.

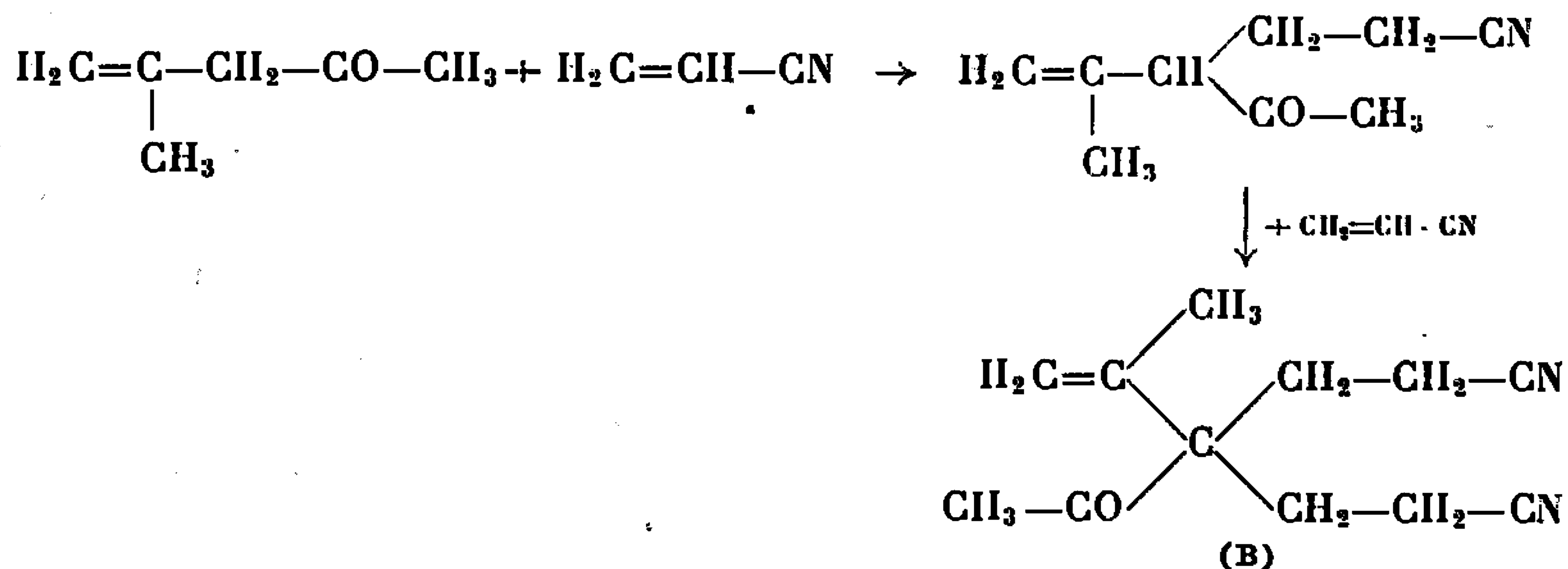
Le produit B : $É_{0,05}$ 150° cristallise dans le benzène, F 119-120°. L'analyse élémentaire permet de lui attribuer la formule brute $C_{12}H_{16}N_2O$: il provient donc de l'action d'une mole d'oxyde de mésityle sur 2 moles d'acrylonitrile. Son spectre infrarouge, pris dans le nujol, révèle une bande C≡N à 2 240 cm^{-1}, une bande C=O à 1705 cm^{-1} et une bande C=C à 1640 cm^{-1}, accompagnée d'une vibration de déformation à 905 cm. Le spectre de R.M.N., pris dans le deutériochloroforme présente : un singulet dédoublé par couplage faible (1,2 Hz) à $1,41.10^{-6}$ correspondant à trois protons; une bande assez large entre 2,01 et $2,2.10^{-6}$ correspondant à onze protons, se dédoublant dans le benzène et la pyridine; un pic à $5,08.10^{-6}$ d'intensité égale à un proton; un quadruplet (J, 1,2 Hz) centré sur $5,31.10^{-6}$, d'intensité égale à un proton. Afin d'apporter des éclaircissements sur ce spectre, en particulier dans la région des méthyles, nous l'avons refait dans trois solvants différents (tableau I).

TABLEAU I.

Deutériochloroforme.	Benzène.	Pyridine.
3 protons à $1,41.10^{-6}$	3 protons à $1,16.10^{-6}$	3 protons à $1,56.10^{-6}$
11 » entre 2,01 et $2,20.10^{-6}$	3 » à 1,50 »	3 » à 2,01 »
1 proton à $5,08.10^{-6}$	8 » à 1,60 »	8 » entre 2,01 et $2,53.10^{-6}$
1 » centré à $5,31.10^{-6}$	1 proton à 4,50 »	1 proton à $5,00.10^{-6}$
	1 » centré à $4,8.10^{-6}$	1 » centré à $5,16.10^{-6}$

L'apparition, dans le benzène et la pyridine, d'un pic fin de 3 protons vers 2.10^{-6}, semble révéler la présence d'un acétyle dans la molécule. D'autre part, l'existence de deux pics éthyléniques permet de supposer que la mole d'oxyde de mésityle réagissante est sous forme non conjuguée : on sait que l'oxyde de mésityle est, à 11 %, formé d'un mélange de la

forme déconjuguée et de la forme conjuguée [(9), (10)]. On aurait ainsi deux réactions de Michaël successives aboutissant au produit B (2)



Le spectre de masse confirme cette structure et donne en particulier des pics correspondant à l'acétyle, au fragment $CH_2=\overset{+}{C}<^{CH_3}$ et au fragment $-\overset{+}{C}<^{CO-CH_3}_{(CH_2-CH_2-CN)_2}$.

2. Méthylvinylcétone-acrylonitrile. — On isole, avec un bon rendement, essentiellement un produit cristallisé, F 66-67°. L'analyse permet de lui attribuer la formule brute $C_{10}H_{14}N_2O$. La méthode de Rast, dans le camphre, donne M 174 (théorie : 178). Ce produit provient donc de l'action d'une mole de méthylvinylcétone sur deux moles de nitrile acrylique. Le test à l'iodoforme est positif. Le spectre infrarouge, dans le nujol, révèle les bandes C≡N et C=O respectivement à 2.240 et 1695 cm^{-1}. Le spectre R.M.N. présente : un pic fin à 1,25.10^{-6} correspondant à 3 protons; un pic fin à 2,16.10^{-6} superposé à deux multiplets symétriques l'un par rapport à l'autre, ayant l'allure d'un système A_2B_2 : l'ensemble intègre pour 11 protons. Ces données conduisent à attribuer au produit cette formule :



On aurait là deux réactions de Michaël successives sur la méthyléthylcétone formée par réduction de la méthylvinylcétone.

(*) Séance du 29 mars 1967.

(1) J. Wiemann, *Comptes rendus*, 212, 1941, p. 764.
(2) J. Wiemann, *Comptes rendus*, 212, 1941, p. 2029.
(3) J. Kapron et J. Wiemann, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1945, p. 945.
(4) J. Kapron, *Ann. Chim.*, 12e série, 3, 1948, p. 117.
(5) J. Drewski et J. Wiemann, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1942; J. Drewski, *Thèse de Docteur Ingénieur*, Paris, 1966.
(6) A. D. Campbell et D. R. Stevens, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 959.
(7) C. F. Koelsch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 437.
(8) J. Miller et P. L. Benneville, *J. Org. Chem.*, 1957, p. 1268.
(9) Stoss et Menger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 1627.
(10) M. Hauser, *Chem. Rev.*, 63, 1963, p. 311.

(*Laboratoire de Chimie organique structurale, Faculté des Sciences, 8, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du dichlorure d'iodobenzène sur l'acide endo-norbornène-5 carboxylique-2, sur l'acide endo-endo-norbornène-5 dicarboxylique-2.3 et son anhydride.* Note (*) de MM. **Serge Masson** et **André Thuillier**, présentée par M. Georges Champetier.

La chloration de l'acide endo-norbornène-5 carboxylique-2 (I), de l'acide endo-endo-norbornène-5 dicarboxylique-2.3 (V) et de son anhydride (VI), par le dichlorure d'iodobenzène conduit aux acides et à l'anhydride dichlorés *cis*-exo correspondants. La réaction avec les acides s'effectue sans lactonisation. L'action du chlore sur l'acide (V) est également étudiée.

Si l'action du dichlorure d'iodobenzène sur le benzoate de cholesteryle conduit à une *cis*-addition [(1), (2), (3)], dans les mêmes conditions le dihydro-1.4 naphtalène (4), l'acénaphtène (5) et le dioxène-1.4 (6) donnent des composés résultant d'une *trans*-addition; c'est cette *trans*-addition qui est généralement observée et une *cis*-addition n'est constatée qu'exceptionnellement [(7), (8), (9)] : le norbornène en particulier conduit partiellement à une telle *cis*-addition [(9), (10)]. Par ailleurs, L. Rousseau et J. Vialle (8) ont signalé que la réaction du dichlorure d'iodobenzène et de l'acide stilbène-2 carboxylique permet d'obtenir un acide dichloré alors que l'action du chlore conduit à une chlorolactone (11). Nous avons étudié la réaction du dichlorure d'iodobenzène et des acides (I) et (V) qui, en l'absence de lactonisation, nous semblaient susceptibles de favoriser l'addition *cis*-exo, les résultats obtenus avec le benzoate de chlolesteryle et le norbornène, indiquant l'influence prépondérante des effets stériques. L'expérience a confirmé cette hypothèse.

Le produit principal de la chloration de l'acide (I) par le dichlorure d'iodobenzène est l'acide *cis*-exo-dichloro-5.6 endo-norbornane carboxylique-2 (II).

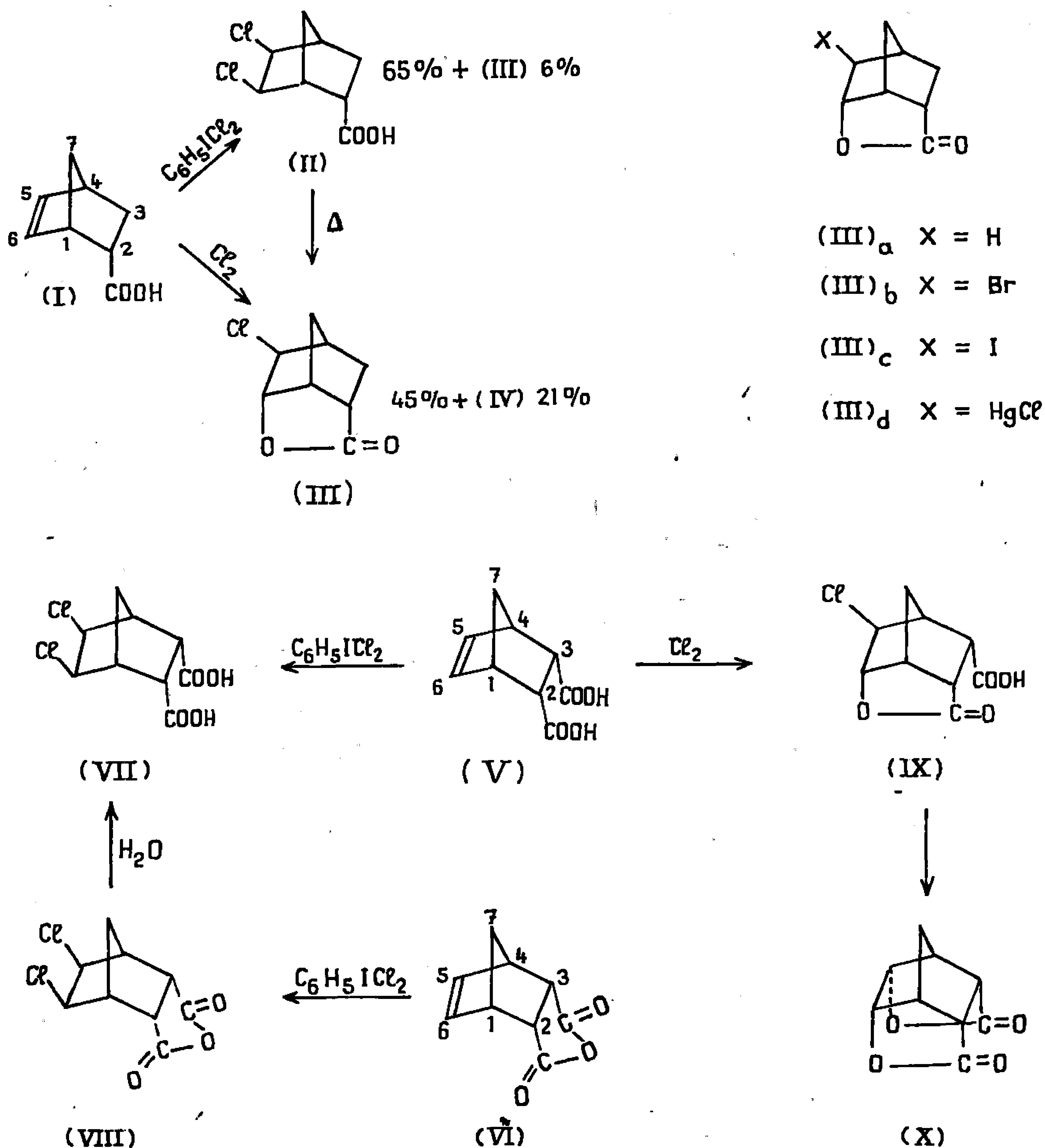
(II) : F 157°; Rdt 65 %. Spectre infrarouge, $\nu(C{=}O)$: 1700 cm^{-1}.

Analyse : $C_8H_{10}Cl_2O_2$, calculé %, C 45,95; H 4,82; O 15,31; Cl 33,92; trouvé %, C 45,86; H 5,00; O 15,26; Cl 34,14.

La structure de cet acide résulte de l'interprétation de son spectre de R.M.N. et de son passage par simple chauffage à la chlorolactone (III) préparée par action du chlore sur le sel de sodium de l'acide (I) (12), et que nous obtenons également par action du chlore dans le chloroforme sur l'acide (I).

En résonance magnétique nucléaire, les couplages entre les différents hydrogènes du système norbornane sont connus et en partie répertoriés (13).

Les spectres de R.M.N. des diverses lactones (III *a*-III *d*) ont été étudiés [(14), (15)]. Ceci permet de confirmer les structures des composés (II) et (III). Le spectre de (III) présente notamment des signaux bien séparés à 4,66, 3,80 et 3,23.10^{-6}, attribuables respectivement aux hydrogènes 6 exo, 5 endo et 1. Les deux premiers sont en première approximation des doublets avec les couplages attendus : $J_{6\ exo\text{-}1} = 4{,}8$ c/s, $J_{5\ endo\text{-}7\ anti} = 1{,}8$ c/s.



Les couplages $J_{6\ exo\text{-}5\ endo}$ et $J_{6\ exo\text{-}2\ exo}$ sont faibles et n'apparaissent pas; l'absence du couplage vicinal J_{5-6} exclut une configuration endo de l'atome de chlore en 5 [(14), (15)].

Dans le spectre de (II), les protons 5 et 6 forment la partie AB d'un système ABX : A, 4,17.10^{-6}; B, 4,35.10^{-6} (solvant : deutériochloroforme). La constante de couplage vicinal $J_{AB} = 7$ c/s est en accord avec les couplages

observés pour des hydrogènes *cis*-endo ([13]). Les couplages *apparents* faibles $J_{AX} = 1,4$ c/s, $J_{BX} = 2$ c/s sont ceux attendus d'un couplage longue distance avec le proton 7 anti. L'absence de couplage notable avec les protons 1 et 4 élimine d'autre part la possibilité d'une configuration *cis*-exo pour ces hydrogènes 5 et 6 ([13]).

Remarque. — Un acide dichloré (IV), F 144° a été également isolé par action du chlore sur l'acide (I). L'étude de sa structure est en cours.

La chloration par le dichlorure d'iodobenzène du diacide (V) et de son anhydride (VI) conduit de même aux dérivés dichlorés *cis*-exo (VII) et (VIII).

(VII) F 189-190°; Rdt 77 %. Spectre infrarouge, $\nu(C=O)$: 1700 et 1715 cm^{-1}.

Analyse : $C_9H_{10}Cl_2O_4$, calculé %, C 42,66; H 3,99; Cl 27,77; O 25,34; trouvé %, C 42,74; H 3,97; Cl 28,01; O 25,28.

(VIII) F 180°; Rdt 90 %. Spectre infrarouge, $\nu(C=O)$: 1860 et 1780 cm^{-1}.

Analyse : $C_9H_8Cl_2O_3$, calculé %, C 46,09; H 3,42; Cl 30,16; trouvé %, C 45,98; H 3,43; Cl 30,31.

L'obtention du diacide (VII) par hydrolyse de l'anhydride (VIII) montre que les deux atomes de chlore ont la même disposition pour ces deux composés. La position *cis*-exo des deux atomes de chlore de l'anhydride (VIII) est établie par l'étude de son spectre de R.M.N. qui a été comparé à celui du dérivé dibromé correspondant [([16]), ([17])]. On retrouve les mêmes groupes de protons avec les mêmes caractéristiques. En particulier les deux protons 5 et 6 qui apparaissent au champ le plus faible forment un doublet; la séparation de 2 c/s ne peut être attribuée qu'à un couplage avec le proton 7 anti. Dans la pyridine ce doublet apparaît à $4,60.10^{-6}$ pour (VIII) et à $4,77.10^{-6}$ pour le composé dibromé. Le spectre de R.M.N. du diacide (VII) est tout à fait comparable aux précédents et dans la pyridine les protons 5 et 6 donnent un doublet à 5,43 δ, $J_{5-6} = 1,8$ c/s.

La mesure du moment dipolaire de l'anhydride (VIII) confirme également sa structure. La valeur expérimentale (4,35 D) est comparable à celle du dérivé dibromé analogue (4,5 D) [([18]), ([17])].

Enfin nous avons fait réagir le chlore sur le diacide (V) dans le chloroforme. La structure de l'acide chlorolactonique obtenu (XI) est établie par passage à la dilactone (X) ([17]) et par la présence dans son spectre de R.M.N. (solvant : pyridine) d'un doublet à $5,03.10^{-6}$ attribuable au proton 6 endo avec un couplage $J_{6\,\text{endo-7 anti}} = 1,5$ c/s et d'un doublet à $4,98.10^{-6}$ attribuable au proton 5 exo avec un couplage $J_{5\,\text{exo-4}} = 5,7$ c/s [([13]), ([14]), ([15])].

(IX) F 152°; Rdt 95 %. Spectre infrarouge, ν(C=O) : 1700 et 1755 cm^{-1}.

Analyse : $C_8H_9ClO_4$, calculé %, C 49,90; H 4,19; Cl 16,37; O 29,54; trouvé %, C 49,93; H 4,23; Cl 16,34; O 29,57.

(*) Séance du 13 mars 1967.

(1) C. J. Berg et E. S. Wallis, *J. Biol. Chem.*, 162, 1946, p. 683.
(2) D. H. R. Barton et E. Miller, *J. Amer. chem. Soc.*, 72, 1950, p. 370.
(3) R. Jacquesy et J. Levisalles, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 396.
(4) M. Mousseron, R. Jacquier, R. Henry et M. Mousseron-Canet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1953, p. 629.
(5) S. J. Cristol, F. R. Stermetz et P. S. Ramey, *J. Amer. chem. Soc.*, 78, 1956, p. 4939.
(6) R. K. Summerbell et H. E. Lunk, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 4802.
(7) C. Garcon, *Diplôme d'Études supérieures*, Caen, 1958.
(8) L. Rousseau, *Diplôme d'Études supérieures*, Caen, 1958.
(9) S. Masson et A. Thuillier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2707.
(10) M. L. Poutsma, *J. Amer. chem. Soc.*, 87, 1965, p. 4293.
(11) G. Berti, *Tetrahedron*, 4, 1958, p. 393.
(12) H. Hart et F. J. Chloupek, *J. Amer. chem. Soc.*, 85, 1963, p. 1155.
(13) P. Laszlo et P. von Schleyer, *J. Amer. chem. Soc.*, 86, 1964, p. 1171.
(14) R. M. Moriarty, H. Gopal, H. G. Walsh, K. C. Ramey et D. C. Lini, *Tetrahedron Letters*, 38, 1966, p. 4555.
(15) F. R. Jensen et John J. Miller, *Tetrahedron Letters*, 40, 1966, p. 4861.
(16) J. A. Berson et R. Swidler, *J. Amer. chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4060.
(17) H. Kwart et L. Kaplan, *J. Amer. chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4078.
(18) H. Kwart et L. Kaplan, *J. Amer. chem. Soc.*, 75, 1953, p. 3356.

(Laboratoire de Chimie, Faculté des Sciences, Caen, Calvados.)

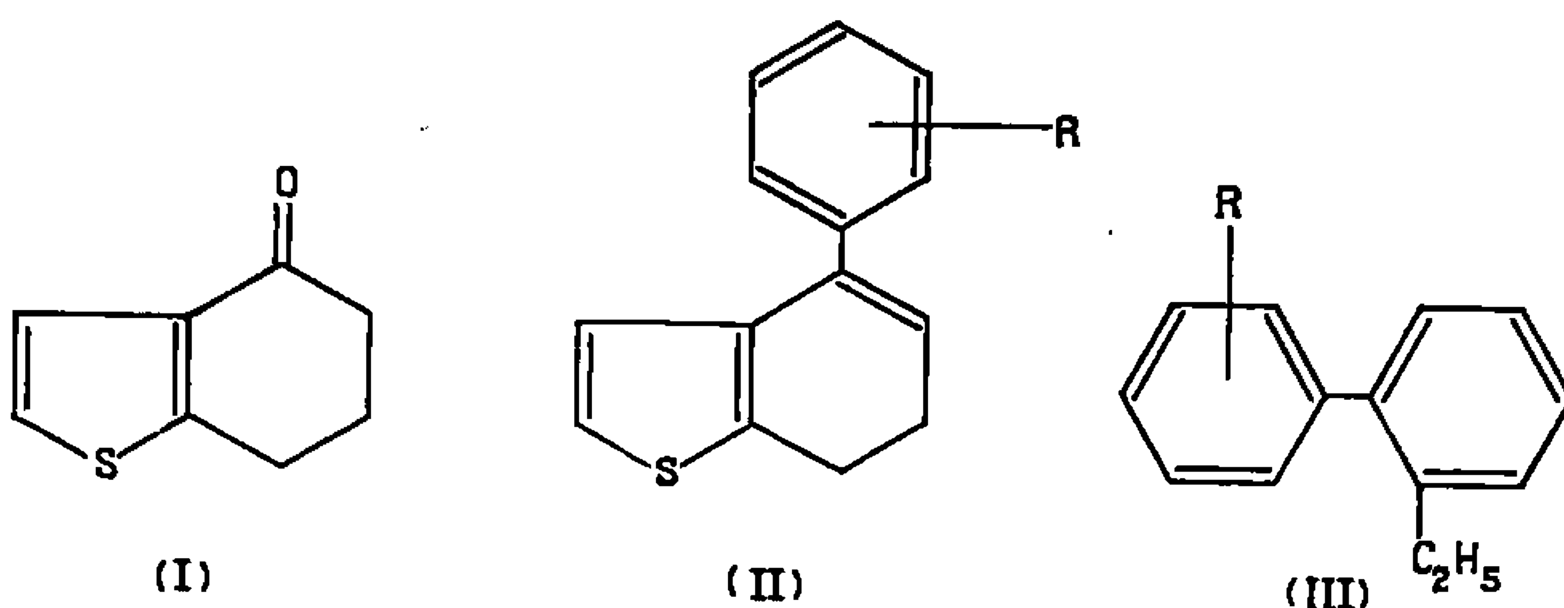
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la dismutation de phényldihydrobenzo (b) thiophènes et nouvelle synthèse d'alcoylbiphényles.* Note (*) de Mlle **Michèle Maillet** et M. **Michel Sy**, présentée par M. Henri Moureu.

Les auteurs exposent les phénomènes de dismutation observés sur des phényl-4 dihydro-6.7 benzo (*b*) thiophènes. Ces composés après hydrogénation désulfurante permettent la synthèse d'alcoylbiphényles.

La dismutation de certains dérivés dihydronaphtaléniques et dihydrophénanthréniques a été étudiée par J. Jacques et H. B. Kagan en 1956 [1]. Leur étude a, en particulier, porté sur des dérivés appartenant aux séries des alcoyl-1 β-phényléthyl-1 aryl-1 dihydro-3.4 naphtalènes et ces auteurs montrèrent que la possibilité de dismutation est étroitement conditionnée par des facteurs structuraux.

Tout récemment, J.-P. Quillet et coll. [2] ont précisé le mécanisme de la dismutation sur des dihydro-3.4 naphtalènes différemment substitués. Ainsi, en traitant le méthyl-1 phényl-3 tétralol-1 par l'acide formique à chaud, le produit obtenu se dismute et l'on trouve à côté de la dialine (méthyl-1 phényl-3 dihydro-3.4 naphtalène) la méthyl-1 phényl-3 tétraline et le méthyl-1 phényl-3 naphtalène.

Ce dernier travail est paru lors de notre étude du céto-4 tétrahydro-4.5.6.7 benzo (*b*) thiophène (I) qui est la matière première pour la synthèse de phényl-4 dihydro-6.7 benzo (*b*) thiophènes (II) qui, après réduction et hydrogénation désulfurante, donnent avec d'excellents rendements les alcoylbiphényles correspondants (III). L'hydrogénation désulfurante est effectuée selon la technique que nous avons coutume d'utiliser [3].



(I) est aisément obtenu par cyclisation en présence de chlorure stannique comme catalyseur du chlorure de l'acide γ-(thiényl-2) butyrique, acide provenant de la réduction de l'acide β-(thénoyl-2) propionique [les meilleurs rendements nous ont été donnés en effectuant la réduction en milieu diéthylèneglycol en présence de sodium et d'hydrazine selon la technique de Barton [4] modifiant la méthode de Wolff-Kishner].

Le bromure de phénylmagnésium avait déjà été condensé sur (I) par Kloetzel ([5]) qui obtint le carbinol correspondant et par chauffage avec du soufre le phényl-4 benzo (*b*) thiophène.

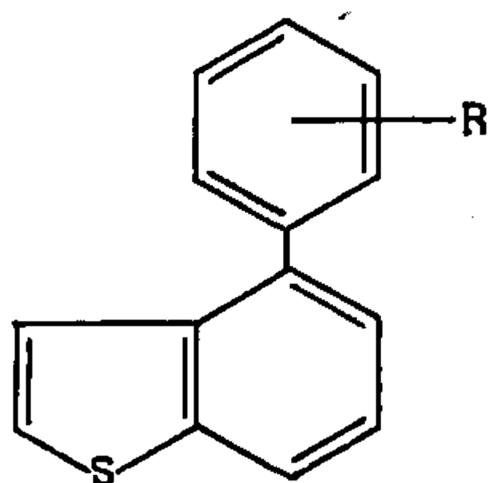
En effectuant ces réactions, soit avec le bromobenzène, soit avec des alcoylbromobenzènes, nous avons remarqué que nous obtenons le phényl-4 dihydro-6.7 benzo (*b*) thiophène (II), mais les études infrarouges, de chromatographie en phase gazeuse et de R. M. N. sur ce produit nous ont montré que, à côté de (II) nous sommes en présence des composés suivants :

phényl-4 benzo (*b*) thiophène (IV);

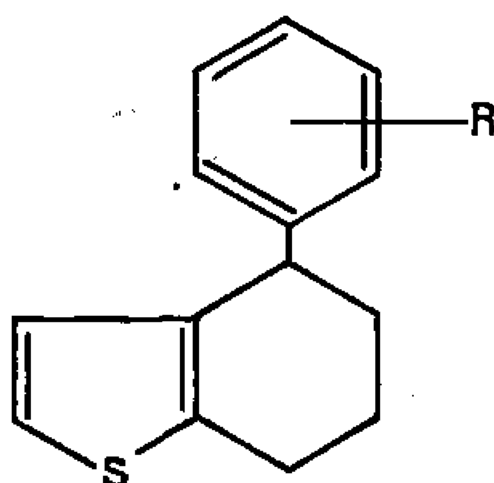
phényl-4 tétrahydro-4.5.6.7 benzo (*b*) thiophène (V);

benzyl-3 thiophène (VI)

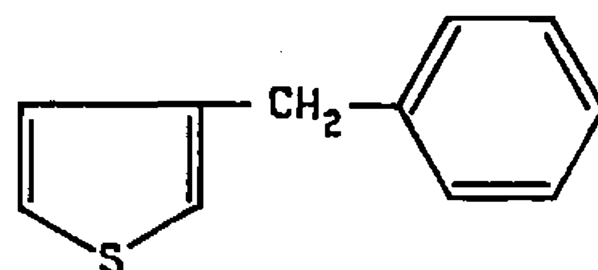
et un autre composé qui peut être le phényl-4 dihydro-2.3 benzo (*b*) thiophène (la détermination sera effectuée ultérieurement).



(IV)



(V)



(VI)

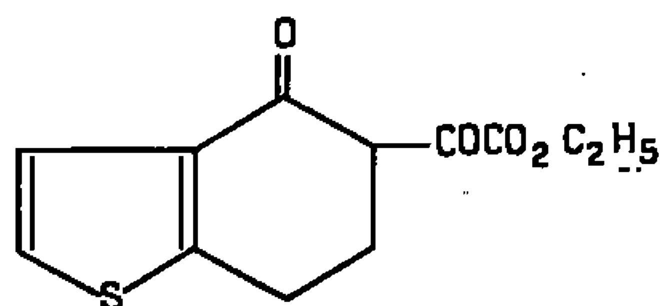
Les tests de chromatographie en phase gazeuse et les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été effectués au Centre de Recherche Péchiney Saint-Gobain d'Aubervilliers (M. X. Thiesse, Directeur), les chromatographies sur un chromatographe « Carlo-Erba Modèle C », détection à ionisation de flamme, colonne de chromosorb P imprégnée d'Apiézon L et colonne de chromosorb P imprégnée de succinate de diéthylèneglycol, la température d'injection étant inférieure à 170°. L'appareil de résonance magnétique nucléaire est un modèle « AEI-RS 2 », 60 MHz. Ces tests ont été effectués par Mlle F. Auricourt et M. Cl. Mordini. L'étude complète des composés mentionnés ci-dessus sera publiée ultérieurement ([6]).

Le phényl-4 dihydro-6.7 benzo (*b*) thiophène (II) a ensuite été réduit par le sélénium en phényl-4 benzo (*b*) thiophène (IV) et l'hydrogénation désulfurante selon la technique que nous avons coutume d'utiliser ([3]) donne l'éthyl-2 biphényle (III).

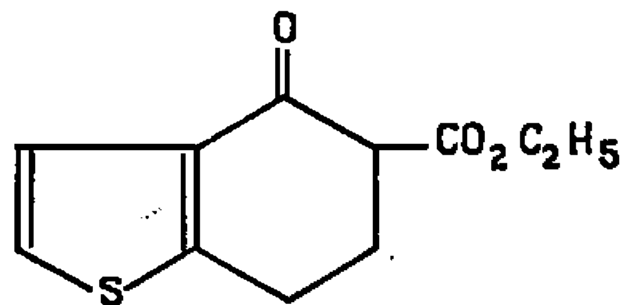
Cette opération est également effectuée sur des *o*, *m* ou *p*-méthylphényl-4 benzo (*b*) thiophènes qui conduisent aux méthyl-2 éthyl-2', méthyl-3 éthyl-2', et méthyl-4 éthyl-2' biphényles (III).

L'hydrogénation désulfurante des phényl-4 dihydro-6.7 benzo (*b*) thiophènes (II) semble conduire aux éthyl-2 dihydro-4.5 biphényles que nous étudions actuellement.

De nombreux dérivés du céto-4 tétrahydro-4.5.6.7 benzo (*b*) thiophène (I) ont été synthétisés. Nous mentionnerons la condensation avec l'oxalate d'éthyle ([7]) qui donne l'ester éthylique de l'acide céto-2 [céto-4' tétrahydro-4'.5'.6'.7' benzo (*b*) thiényl-5']-2 éthanoïque (VII) et par décarbonylation thermique, l'ester éthylique de l'acide céto-4 tétrahydro-4.5.6.7 benzo (*b*) thiényl carboxylique-5 (VIII).



(VII)



(VIII)

L'étude infrarouge des composés (VII) et (VIII) a été effectuée sur un spectrophotomètre « Perkin-Elmer » modèle 225 par Mme A. Mathieu, Laboratoire de Spectrographie du Laboratoire Pasteur de l'Institut du Radium :

(VII) présente : une bande C=O chélatée à 1605 cm^{-1} qui correspond à la fonction C=O en α de l'ester; une bande C=O à 1664 cm^{-1} qui correspond au C=O conjugué du cycle; une bande C=O à 1722 cm^{-1} qui correspond au C=O de l'ester.

(VIII) : une bande C=O à 1670 cm^{-1}, C=O conjugué du cycle; une bande C=O à 1730 cm^{-1} C=O de l'ester.

Il est à remarquer que les bandes C=O du cycle et de l'ester se situent pratiquement aux mêmes fréquences dans ces deux composés.

(*) Séance du 6 mars 1967.

([1]) J. Jacques et H. B. Kagan, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1956, p. 128.

([2]) J. P. Quillet, A. Duperrier et J. Dreux, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 255.

([3]) M. Sy et M. Maillet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2253.

([4]) D. H. Barton, D. A. J. Ives et B. R. Thomas, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 2056.

([5]) M. C. Kloetzel, J. E. Little et D. M. Frisch, *J. Org. Chem.*, 18, 1953, p. 1511.

([6]) M. Sy, M. Maillet, P. David, X. Thiesse, F. Auricourt et Cl. Mordini, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).

([7]) *Voir* à ce sujet H. R. Snyder, L. A. Brooks et S. H. Shapiro, *Org. Synth.*, Coll., 2, 1943, p. 531.

(Laboratoire de Synthèse organique,
École Nationale Vétérinaire d'Alfort,
7, avenue du Général-de-Gaulle, Maisons-Alfort, Val-de-Marne.

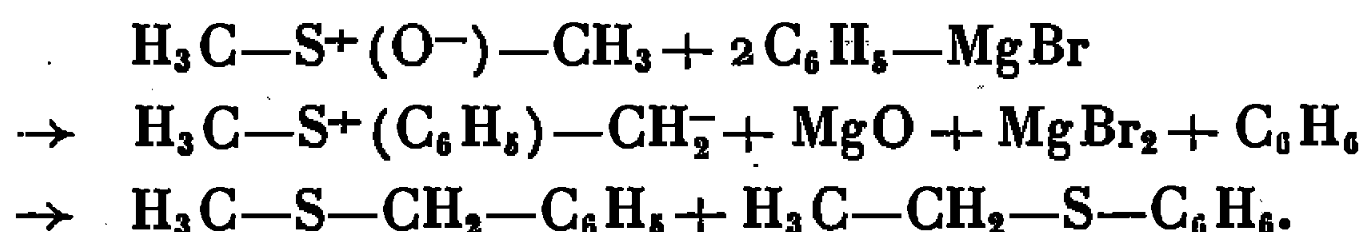
CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude du mécanisme de la réaction des sulfoxydes diméthylique et méthyliques aryliques avec les organomagnésiens aromatiques.* Note (*) de M. PHLONG MANYA, Mme ANNIE SEKERA et M. PAUL RUMPF, présentée par M. Henri Normant.

Les auteurs mettent en évidence, après une première étape réactionnelle fournissant un endométhylure de sulfonium, l'intervention simultanée de deux mécanismes réactionnels qui permettent d'expliquer la formation des nombreux composés décelés par chromatographie en phase gazeuse et identifiés : le premier mécanisme résulte d'une décomposition en carbène et en sulfénate de magnésium, le second fait intervenir la fixation directe de l'anion du magnésien sur le groupement méthylénique ionisé situé en α par rapport au soufre.

Dans la réaction du diméthylsulfoxyde avec le bromure de phénylmagnésium ([1]) et par analogie avec le mécanisme proposé dans le cas de l'action du DMSO sur les sulfamides ([2]), nous avions admis :

1° la formation d'un sulfonium à trois radicaux hydrocarbonés, par fixation de l'ion $C_6H_5^-$ du magnésien sur l'atome de soufre et par départ de l'oxygène avec le magnésium;

2° l'existence transitoire d'un groupe ylure résultant de l'arrachement d'un proton sur le carbone situé en α par rapport à l'atome de soufre :



$$H_3C—S^+(O^-)—CH_3 + 2\,C_6H_5—MgBr$$
$$\rightarrow H_3C—S^+(C_6H_5)—CH_2^- + MgO + MgBr_2 + C_6H_6$$
$$\rightarrow H_3C—S—CH_2—C_6H_5 + H_3C—CH_2—S—C_6H_5.$$

La transposition devant résulter du déplacement de l'ion $C_6H_5^+$, ou éventuellement de CH_3^+, était comparable à celle de Stevens ([3]). L'aptitude migratrice de ces radicaux ne devait pas, en conséquence, être affectée par leur origine, sulfoxyde ou magnésien.

De nouvelles recherches expérimentales ont porté simultanément sur les sulfoxydes et organomagnésiens de formules suivantes : $R—SO—CH_3$, R étant un phényle ou un *p*-anisyle; $R'—MgX$, R′ étant un méthyle, un phényle ou un *p*-anisyle; X étant Br ou I.

Au magnésien refroidi à une température inférieure à 10°, on ajoute en agitant une quantité équimolaire de sulfoxyde dissous dans un volume égal d'éther anhydre. Le mélange est chauffé ensuite à reflux pendant 20 mn dans le cas du sulfoxyde diméthylique, 3 h dans ceux des sulfoxydes méthyliques aryliques, puis il est maintenu à la température ambiante pendant 12 h. Avant et après hydrolyse en milieu purement aqueux, la solution éthérée est analysée par chromatographie en phase gazeuse avec un appareil « Hi-Fy III modèle 1200 ». L'élution est effectuée sur colonnes à remplissage de cyanosilicone sur chromosorb W 60/80 mesh ([13]). L'identification des composés est effectuée par la méthode de l'étalon interne.

On obtient dans tous les cas les sulfures résultant de la fixation directe du radical du magnésien sur un carbone en α par rapport au soufre.

L'action du bromure de phénylmagnésium sur le tosylate de diméthylphénylsulfonium ne donne pas, dans des conditions expérimentales identiques, le sulfure de benzyle et de méthyle : on peut en conclure que la *réaction des organomagnésiens avec les sulfoxydes ne passe pas par l'étape sulfonium.*

Il semble plutôt que, par un transfert cyclique coordonné, on ait fixation du magnésium sur l'oxygène du sulfoxyde et arrachement d'un proton d'un méthyle voisin du soufre (*a*). En effet, l'acidité des sels de sulfonium a été mise en évidence [4] et l'on sait que les magnésiens peuvent se comporter comme des bases extrêmement fortes [5].

$$R{-}SO{-}CH_3 + R'{-}MgX \rightarrow$$

(*a*)

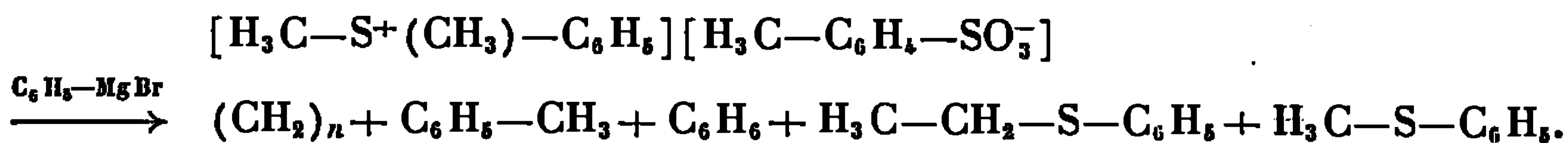
Ce mécanisme aboutit à la formation du carbure R′ H et de l'ylure très instable : $R{-}S^+(OMgX){-}CH_2^-$. Par ailleurs, l'identification complète des produits réactionnels par chromatographie en phase gazeuse conduit à admettre l'existence transitoire du carbène intermédiaire : CH_2. On sait, en effet, que l'une des préparations usuelles du méthylène est la décomposition d'ylures : endométhylures de diméthyloxosulfonium [6] et de diméthylsulfonium [[7], [8]]. Il semble donc plausible que la formation de l'ylure (*b*) soit suivie rapidement par sa décomposition en carbène et en dérivé de l'acide sulfénique (*c*) :

$$2R{-}\underbrace{S^+(O^-)}_{Mg^{++}X^-}{-}CH_2^- \;(b) \rightarrow 2CH_2 + 2R{-}S{-}O^-Mg^{++}X^- \;(c)$$

$$\rightarrow R{-}S{-}S{-}R \;(d) \xrightarrow{R'-MgX} R{-}S{-}R' + R{-}S{-}MgX$$

On constate que la formation de carbène conduit surtout à des insertions entre *un carbone et un hydrogène* du noyau aromatique, réaction la plus caractéristique du méthylène [9]. On obtient du toluène et, en présence de benzènes substitués, il se forme exclusivement le dérivé *p*-méthylé, par exemple les sulfure et oxyde de méthyle et de *p*-tolyle.

L'action du bromure de phénylmagnésium sur le tosylate de diméthylphénylsulfonium confirme également la possibilité de formation de méthylène :



$$[H_3C—S^+(CH_3)—C_6H_5][H_3C—C_6H_4—SO_3^-]$$

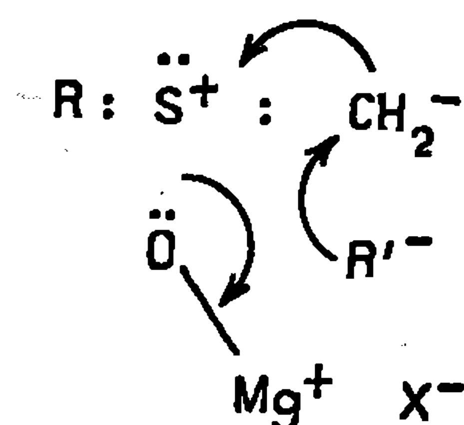
$$\xrightarrow{C_6H_5—MgBr} (CH_2)_n + C_6H_5—CH_3 + C_6H_6 + H_3C—CH_2—S—C_6H_5 + H_3C—S—C_6H_5.$$

Ces cinq produits ont été identifiés par isolement ou par chromatographie en phase gazeuse.

Cette méthode a permis aussi de déceler l'étape intermédiaire (*d*), la formation de disulfure qu'on peut interpréter par une réduction ou une dismutation du sulfénate de magnésium *c*. L'action ultérieure de l'organomagnésien en excès sur ces disulfures provoque alors, selon la réaction signalée par Grignard ([10]), la formation de sulfures et de mercaptans, effectivement constatée.

Cependant, les produits obtenus conduisent à envisager l'intervention simultanée d'un second mécanisme réactionnel, aboutissant à des dérivés benzyliques. L'hypothèse d'un sulfonium intermédiaire, proposée dans notre précédent travail ([1]) permettait d'envisager que l'action du bromure de phénylmagnésium sur le sulfoxyde de méthyle et de *p*-anisyle et celle du bromure de *p*-anisylmagnésium sur le sulfoxyde de méthyle et de phényle conduirait aux mêmes produits de réaction. Nous avons constaté qu'il n'en était rien : on obtient le sulfure de *p*-anisyle et de benzyle dans le premier cas, le sulfure de phényle et de *p*-méthoxybenzyle dans le second. C'est toujours le radical du magnésien qui se fixe sur le carbone en α par rapport à l'atome de soufre, si la constitution du sulfoxyde se prête à la formation de l'ylure intermédiaire.

On peut expliquer comme suit le mécanisme de cette dernière réaction, dont les résultats confirment ceux que H. Potter ([11]) a eus dans l'action du bromure de phénylmagnésien sur le sulfoxyde de méthyle et de *p*-tolyle et R. Oda et K. Yamamoto ([12]), dans celle du même magnésien sur le diméthylsulfoxyde : lorsque l'ion négatif provenant du magnésien attaque l'ion ylure, il repousse la charge négative du groupement CH_2^- vers le soufre voisin. Mais comme l'octet de cet atome est déjà saturé, cette polarisation s'accompagne du départ de l'oxygène avec le doublet de liaison. L'anion du magnésien peut alors se fixer sur le groupement méthylénique positivement chargé :



Par les deux mécanismes qui viennent d'être proposés, on explique la formation simultanée de tous les composés résultant des réactions étudiées.

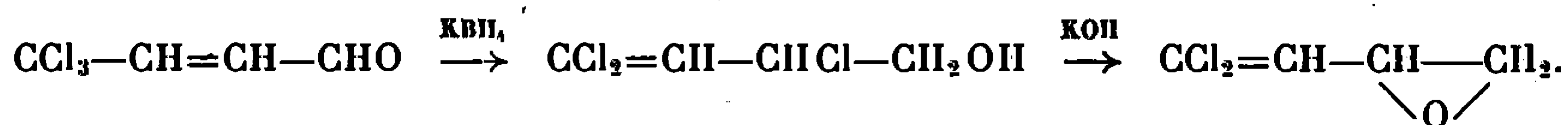
(*) Séance du 27 février 1967.
(1) A. Sekera, J.-E. Fauvet et P. Rumpf, *Ann. Chim.*, 10, 1965, p. 413.
(2) A. Sekera et P. Rumpf, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2252.
(3) T. Thomson et T. Stevens, *J. Chem. Soc.*, 1932, p. 69.
(4) A. W. Johnson, *Ylid Chemistry*, 1966, p. 312.
(5) J. E. Dubois et S. Molnarfi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 4, 1963, p. 779.
(6) E. J. Corey et M. Chaykowsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 866.
(7) V. Franzen et H. E. Driessen, *Tetrahedron Letters*, 1962, p. 661; *Chem. Ber.*, 96, 1963, p. 1881.
(8) E. J. Corey et M. Chaykowsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 3782; *Tetrahedron Letters*, 1963, p. 169.
(9) W. Kirmse, *Carbene chemistry*, Academic Press, 1964, p. 21.
(10) H. Wuyts, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 35, 1906, p. 166.
(11) H. Potter, 137*th Meeting, American Chemical Society*, Cleveland, Ohio, 5-10 avril 1960, p. 30.
(12) R. Oda et K. Yamamoto, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 4679.
(13) Aerograph et en particulier M. Lemaître a contribué au choix des conditions expérimentales en chromatographie en phase gazeuse.

(Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, C. N. R. S., 2 à 8, rue Henry-Dunant, Thiais, Val-de-Marne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la synthèse et de quelques propriétés d'un époxyde dichlorovinylé, l'époxy-3.4 dichloro-1.1 butène-1.* Note (*) de MM. **André Le Coq** et **Émile Levas**, présentée par M. Henri Normant.

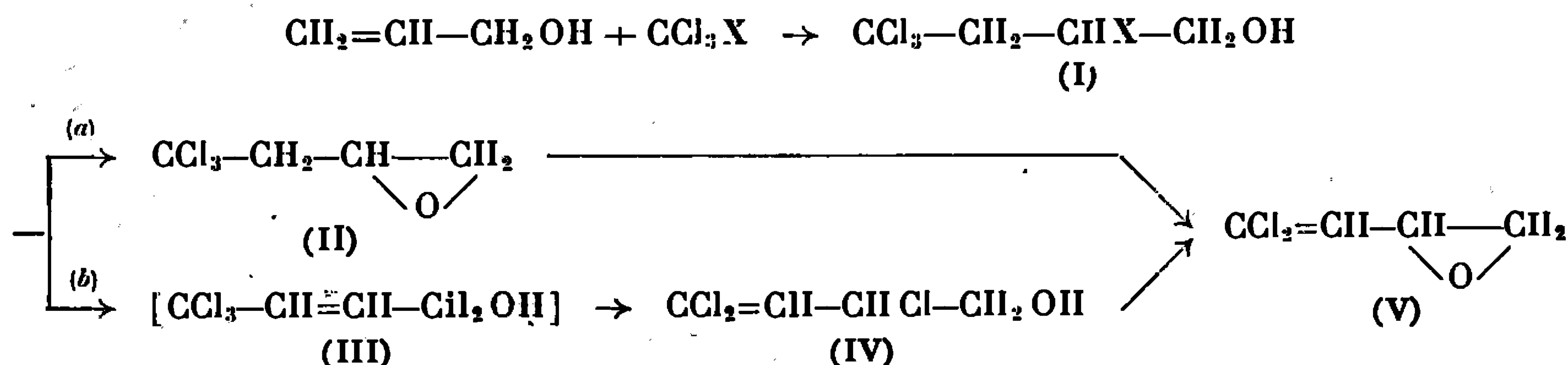
Synthèse à partir du produit de condensation de l'alcool allylique avec CCl_4 ou CCl_3Br. Transposition par BF_3 en aldéhyde $CCl_2=CH—CH_2—CHO$. Action des organomagnésiens avec formation d'un alcool primaire.

Nous avons signalé (1) un mode de formation de l'époxy-3.4 dichloro-1.1 butène-1 à partir de l'aldéhyde trichlorocrotonique, lui-même préparé à partir de l'acétal de l'acroléiné (2) :



Cette synthèse est longue et ne donne qu'un rendement global de 7 % par rapport à l'acétal de départ. Cet époxyde pouvant constituer un point de départ intéressant pour de nouvelles synthèses, nous avons cherché à le préparer par une méthode plus rapide et moins onéreuse.

1. Synthèse a partir de l'alcool allylique. — Elle utilise comme intermédiaire un tétrahalogénobutanol (I) qu'on peut préparer par condensation de l'alcool allylique avec CCl_3Br en présence d'azodiisobutyronitrile (Rdt 40 %) ou, comme l'ont montré récemment Asscher, Vofsi (3) et Dowbenko (4), avec CCl_4 en présence de $FeCl_3$ (Rdt 56 %). Signalons à ce sujet que le mode opératoire de Dowbenko n'est pas reproductible lorsqu'on utilise des produits purifiés : il est indispensable d'ajouter un réducteur (la benzoïne) au mélange.



Nous avons étudié deux méthodes de transformation des tétrahalogénobutanols (I) en époxyde (V) :

Méthode (*a*). — Rendement global en époxyde par rapport à l'alcool allylique de 20 % ou 39 % selon qu'on utilise CCl_3Br ou CCl_4. La préparation de l'époxyde (II) par action de la soude ou de la potasse sur (I) a déjà été décrite [(4), (5)] et il a été signalé que dans le cas de $X = Br$ il se formait également un peu d'alcool (III) : le spectre et la phényluréthanne (F 63-65°) de ce produit secondaire montrent qu'il s'agit en fait

de l'alcool transposé (IV) dont nous avons antérieurement ([1]) démontré la structure. La principale difficulté fut de trouver un agent de déchlorhydratation de l'époxyde (II) ne provoquant pas une ouverture partielle du cycle (cas des solutions alcooliques de potasse ou d'éthylate de sodium) : nous avons utilisé avec succès une suspension de C_2H_5ONa dans l'éther (Rdt 92,5 %).

Méthode (*b*). — Étudiée dans le cas de X = Br, elle ne donne qu'un rendement global en époxyde de 10 % et nécessite un blocage préalable de la fonction alcool de (I) réalisé avec un bon rendement (90 %) par action de l'éthoxyéthylène. Après action de la potasse méthanolique sur l'acétal obtenu, on obtient directement l'alcool transposé (IV) par hydrolyse acide ou, avec un meilleur rendement, par méthanolyse; une variante de cette méthode consiste à bloquer par l'éthoxyéthylène la fonction alcool de l'alcool allylique avant sa condensation avec CCl_3Br.

Les époxydes (II) et (V) sont des liquides incolores, parfaitement stables à température ordinaire.

Spectres infrarouges. — Époxyde (II) : bandes époxyde à 2,22 et 7,96 μ; époxyde (V) : bandes époxyde à 2,22 et 8,06 μ; $CCl_2{=}CH{-}$ à 6,15 μ.

2. Transposition :



Elle n'a pu être réalisée par l'éthérate de $MgBr_2$ (résinification); par contre, l'addition à une solution éthérée de l'époxyde d'un peu d'éthérate de BF_3 donne lieu à une réaction exothermique avec apparition dans le spectre de la solution d'une forte bande C=O à 5,78 μ, le groupement $CCl_2{=}CH{-}$ restant non conjugué (bande à 6,15 μ).

L'aldéhyde formé est très peu stable : par distillation, on obtient avec un mauvais rendement (35 % environ) un liquide incolore $É_1$ 10-20°, à caractère aldéhydique [réduction du réactif de Bénédict, combinaison bisulfitique solide, dinitro-2.4 phénylhydrazone F (alcool) 138-140°], mais se décomposant rapidement avec libération de HCl, même à 0° et en présence d'hydroquinone.

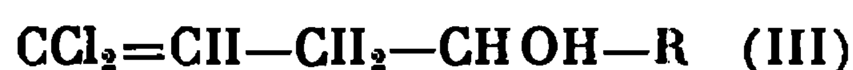
Il est heureusement possible d'étudier certaines réactions de cet aldéhyde en utilisant directement la solution éthérée d'époxyde, 30 mn environ après l'addition de l'éthérate de BF_3 (après avoir éventuellement éliminé rapidement l'éther sous pression réduite) : nous avons pu ainsi obtenir par oxydation chromique en milieu acétonique avec un rendement de 60 % l'acide $CCl_2{=}CH{-}CH_2{-}CO_2H$ identifié par comparaison à un échantillon authentique préparé par réduction de $CCl_3{-}CH{=}CH{-}CO_2H$ ([6]) et par action de C_2H_5MgBr, l'alcool $CCl_2{=}CH{-}CH_2{-}CHOH{-}C_2H_5$ (Rdt 34 %) bien différent de celui obtenu dans les mêmes conditions à partir de l'époxyde non transposé (*voir* ci-après).

3. Action des organomagnésiens. — Elle peut mener théoriquement aux alcools


$CCl_2{=}CH{-}CHR{-}CH_2OH$ (I)


$CCl_2{=}CH{-}CHOH{-}CH_2{-}R$ (II)

et, s'il y a isomérisation concomitante en aldéhyde, à l'alcool


$CCl_2{=}CH{-}CH_2{-}CHOH{-}R$ (III)

Après avoir préparé en vue de cette étude les alcools (II) et (III) ($R = C_2H_5$) par synthèse magnésienne à partir des aldéhydes


$CCl_2{=}CH{-}CHO$ et $CCl_2{=}CH{-}CH_2{-}CHO$,

nous avons analysé par chromatographie en phase vapeur sur colonne de Carbowax 20 M à 140° le produit brut de la réaction de l'époxyde sur C_2H_5MgBr et sur $(C_2H_5)_2Mg$. Il se forme de façon prédominante dans les deux cas un alcool dont le temps de rétention est supérieur à celui des alcools (II) et (III) présents dans le mélange en petites quantités dans le cas de C_2H_5MgBr, en quantités pratiquement négligeables dans le cas de $(C_2H_5)_2Mg$. Le spectre de cet alcool, isolé par distillation avec un

	É (°C/mm Hg).	n_D.	d_4.
$CCl_3{-}CH_2{-}CHBr{-}CH_2OH$ ($C_4H_6OCl_3Br$)	75–76,5/$_{0,4}$	1,5330$_{21}$	1,7897$_{21}$
$CCl_3{-}CH_2{-}CHCl{-}CH_2OH$ ([a]) ($C_4H_6OCl_4$)	63–65/$_{0,5}$	1,5080$_{21}$	1,5150$_{21}$
$CCl_3{-}CH_2{-}CH{-}CH_2$ (époxyde, O pontant) ([b]) ($C_4H_5OCl_3$)	71,5–74/$_{18}$	1,4809$_{21,2}$	1,4226$_{21,2}$
$CCl_3{-}CH_2{-}CHBr{-}CH_2{-}O{-}CH(CH_3){-}OC_2H_5$ ($C_8H_{14}O_2Cl_3Br$)	72–74/$_{0,15}$	1,4868$_{20,2}$	1,4597$_{20,2}$
$CCl_2{=}CH{-}CH(C_2H_5){-}CH_2OH$ ($C_6H_{10}OCl_2$)	102–104/$_{17}$	1,4826$_{24,4}$	1,1833$_{24,4}$
$CCl_2{=}CH{-}CH_2{-}CHOH{-}C_2H_5$ ([c]) ($C_6H_{10}OCl_2$)	100–101/$_{16}$	1,4827$_{24,2}$	1,1815$_{24,2}$
$CCl_2{=}CH{-}CHOH{-}CH_2{-}C_2H_5$ ([d]) ($C_6H_{10}OCl_2$)	99–101/$_{20}$	1,4759$_{24,2}$	1,1694$_{24,2}$
$CCl_2{=}CH{-}CH_2{-}CO_2H$ ([e]) ($C_4H_4O_2Cl_2$)	F (éther de pétrole) : 40–41°		

([a]) Littér. ([3]), $É_1$ 66°; n_D^{25} 1,5066.

([b]) Littér. ([5]), E_{25} 80-81°; n_D^{20} 1,4813; ([4]), $É_{100}$ 110°; n_D^{26} 1,4794.

([c]) La chromatographie met en évidence la présence d'une petite quantité de $CCl_2{=}CH{-}CH(C_2H_5){-}CH_2OH$.

([d]) Préparé par action de C_3H_7MgBr sur $CCl_2{=}CH{-}CHO$ (Rdt 63 %).

([e]) Littér. ([6]), F (éther de pétrole) 42-43°.

rendement de 57 %, confirme la présence d'une fonction alcool *primaire* (bande à 9,62 μ).

Caractéristiques des produits obtenus. — Le détail de ces recherches et les analyses seront publiés dans la thèse de l'un de nous.

(*) Séance du 20 mars 1967.

(1) A. Le Coq et E. Levas, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 574.
(2) A. Le Coq et E. Levas, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4085.
(3) M. Asscher et D. Vofsi, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 1887.
(4) R. Dowbenko, *Tetrahedron*, 21, 1965, p. 1647.
(5) E. C. Ladd et M. P. Harvey, Brevet canadien n° 527.462, juillet 1956.
(6) A. N. Nesmeyanov, L. I. Zakharkin, V. N. Kost et R. Kh. Freidlina, *Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R., Obdel Khim. Nauk.*, n° 4, 1954, p. 604.

(Laboratoire de Chimie organique C, Faculté des Sciences, avenue du Général-Leclerc, Rennes, Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Scission de cétones, esters et nitriles α-stanniques par des halogénures d'alcoyle.* Note (*) de MM. MICHEL PEREYRE, GEORGES COLIN et JACQUES VALADE, transmise par M. Henri Normant.

Les dérivés organostanniques α-fonctionnels peuvent être scindés par les halogénures d'alcoyle en milieu hexaméthylphosphotriamide. Les auteurs ont étudié le cas des cétones, esters et nitriles α-stanniques qui conduisent respectivement aux cétones, esters et nitriles α-alcoylés, à côté d'halogénures organostanniques.

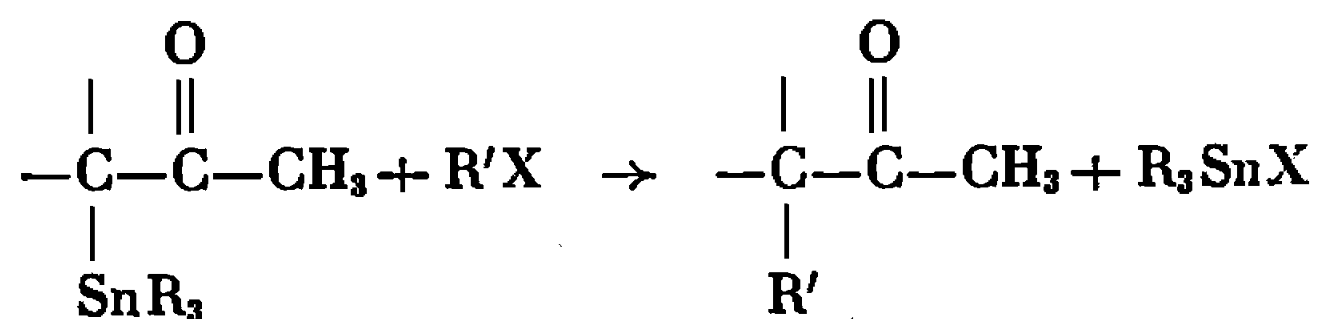
Les composés organostanniques dont un carbone en α de l'étain porte une fonction sont bien connus pour la fragilité de leur liaison étain-carbone vis-à-vis d'agents polaires ([1]). Néanmoins, l'action des halogénures d'alcoyle sur de tels dérivés n'avait, à notre connaissance, jamais été envisagée.

Nous rapportons ici une série de résultats concernant des cétones, des esters et des nitriles α-stanniques.

Les premiers essais réalisés en l'absence de solvant sur des nitriles et des esters α-stanniques se sont soldés par des échecs; cependant, les mêmes tentatives effectuées en solution dans l'hexaméthylphosphotriamide dont l'efficacité est maintenant bien connue, en particulier dans le domaine de la Chimie organométallique ([2]), ont permis d'obtenir la scission de la liaison étain-chaîne fonctionnelle.

CÉTONES α-STANNIQUES. — Les bromures d'allyle et de benzyle, en solution dans l'HMPT, réagissent sur le (propylone-2) tributylétain et conduisent, après 48 h de chauffage à 120°, au bromure de tributylétain et respectivement à l'allylacétone (Rdt 34 %) et à la benzylacétone (Rdt 48 %) ([3]).

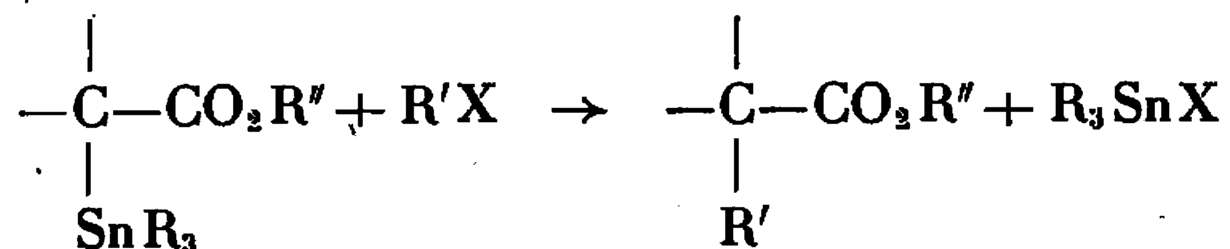
Il s'agit donc d'une réaction de scission de la liaison étain-carbone permettant d'obtenir des cétones α-alcoylées, selon



Il faut noter que, dans de telles conditions, il ne semble pas se former d'éther d'énol correspondant à une O-alcoylation.

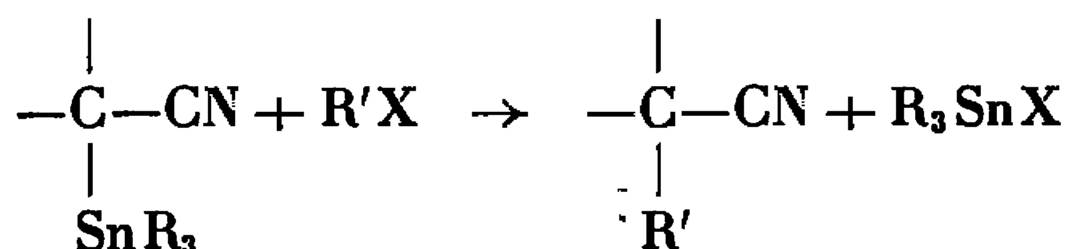
ESTERS α-STANNIQUES. — A partir de l'(éthoxycarbonyl-1 méthyl-2 propyl) tributylétain [synthétisé par addition du tributylstannane sur le β, β-diméthyl-acrylate d'éthyle ([4])] et du bromure d'allyle, on obtient dans les mêmes conditions que précédemment, le bromure de tributylétain et l'α-allyl-isovalérate d'éthyle (Rdt 46 %). D'une façon identique, le (méthoxycarbonylméthyl) tributylétain et le bromure de benzyle permettent d'obtenir le benzylacétate de méthyle avec un rendement de 57 %.

Par une scission du même type que celle observée pour les cétones α-stanniques, les esters α-stanniques permettent d'obtenir des esters α-alcoylés, suivant

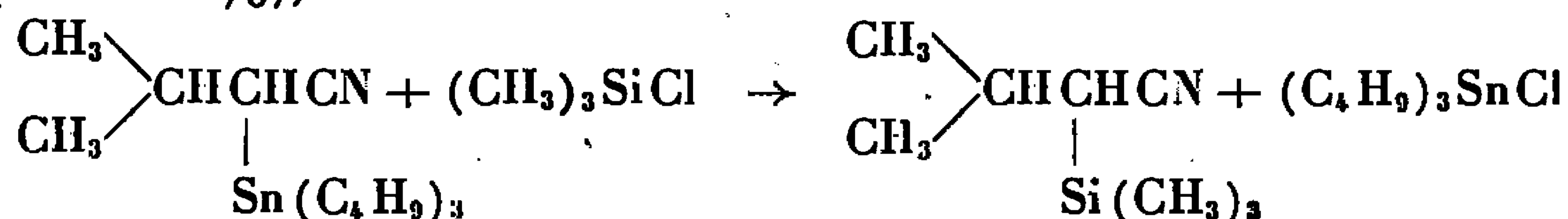


NITRILES α-STANNIQUES. — Le (cyano-1 méthyl-2 propyl) tributylétain [préparé par addition de l'hydrure de tributylétain sur le nitrile β, β-diméthyl-acrylique ([4])] réagit avec le bromure d'allyle dans l'HMPT et conduit après 48 h de chauffage à 120°, au méthyl-2 cyano-3 hexène-5 (Rdt 57 %) et au bromure de tributylétain. De la même manière, le (cyanométhyl) tributylétain et le bromure de benzyle permettent d'obtenir le benzyl-acétonitrile (Rdt 41 %) et le bromure de tributylétain.

On peut schématiser l'action des halogénures d'alcoyle sur les nitriles α-stanniques de la manière suivante :



Signalons que le (cyano-1 méthyl-2 propyl) tributylétain, en l'absence de solvant, réagit sur le triméthylchlorosilane et conduit à son isologue silicié (Rdt 65 %), selon



confirmant ainsi la réactivité de ce type de molécule vis-à-vis des agents nucléophiles forts.

Les réactions de scission que nous venons de décrire semblent pouvoir être étendues aux cas d'halogénures d'alcoyle moins réactifs que les bromures d'allyle et de benzyle, ainsi qu'à d'autres types de dérivés organo-métalliques α-fonctionnels : ces développements sont en cours de réalisation.

(*) Séance du 29 mars 1967.

([1]) En particulier, G. J. M. VAN DER KERK et J. G. NOLTES, *J. Appl. Chem.*, 1959, p. 113.

([2]) T. CUVIGNY, J. NORMANT et H. NORMANT, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3502 et publications suivantes.

([3]) Les rendements signalés sont établis à partir des composés purs et, par conséquent, peuvent être considérés comme inférieurs aux rendements réels.

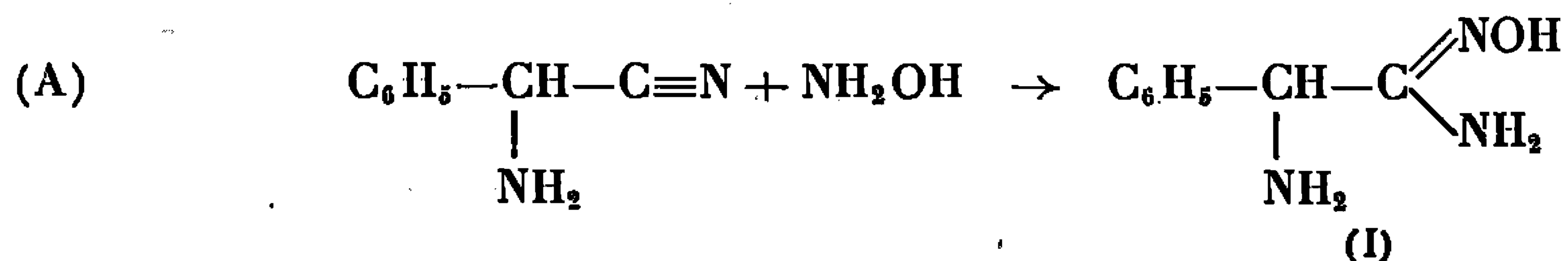
([4]) J. VALADE, M. PEREYRE et G. COLIN, Travaux non publiés.

(Laboratoire de Chimie organique et Laboratoire de Chimie des Composés organiques du silicium et de l'étain, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences de Bordeaux, 351, cours de la Libération, Talence, Gironde.)

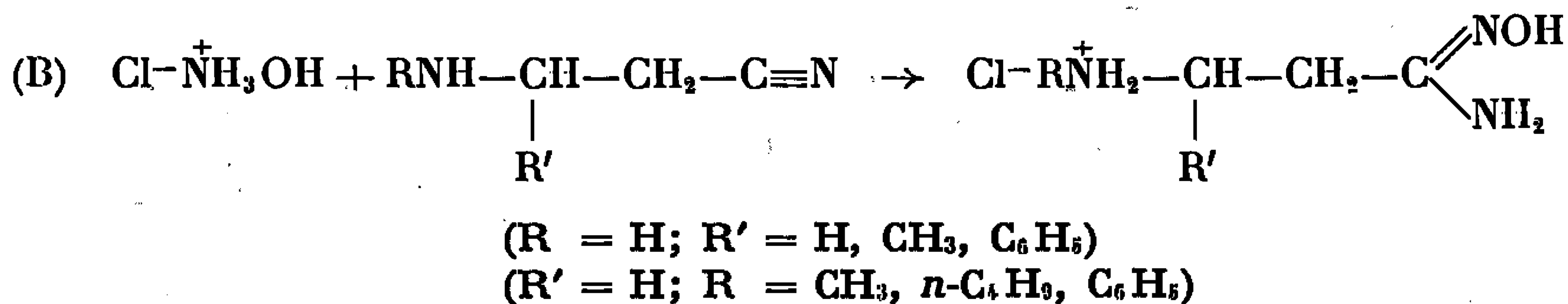
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de quelques amino-3 amidoximes.* Note (*) de M[lle] **Huguette Gonçalves**, transmise par M. Max Mousseron.

La *n*-butylamino-3 et l'anilino-3 propanamidoximes ont été préparées ainsi que leurs chlorhydrates. La méthylamino-3, la méthyl-3 amino-3 et la phényl-3 amino-3 propanamidoximes ont été isolées sous forme de mono ou de dichlorhydrates.

Le phényl-2 amino-2 éthanenitrile réagit sur l'hydroxylamine en donnant l'amino-2 amidoxime isologue (I) ([1]) :



Une réaction analogue conduit aux amino-3 amidoximes. Lorsque la base libre formée est difficile à purifier, il y a avantage à utiliser la méthode de Mull ([2]), à condition que la fonction amine de l'aminonitrile soit plus basique que l'hydroxylamine.



(R = H; R′ = H, CH_3, C_6H_5)
(R′ = H; R = CH_3, n-C_4H_9, C_6H_5)

Préparation d'aminonitriles et de leurs chlorhydrates. — Par action de l'ammoniac en solution aqueuse à 30 % sur l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile et le cyanure d'allyle, suivant la méthode de Bue ([3]), nous avons obtenu les nitriles suivants : l'amino-3 propanenitrile (II), l'amino-3 méthyl-2 propanenitrile (III) et l'amino-3 méthyl-3 propanenitrile (IV).

Par action d'amines primaires sur l'acrylonitrile, nous avons préparé : l'anilino-3 propanenitrile (V) ([4]), le méthyl et le *n*-butyl amino-3 propanenitrile (VI), (VII) ([5]).

Le phényl-3 amino-3 propanenitrile (VIII) ([6]) est préparé par ouverture catalytique de la phényl-5 pyrazoline-2 ([7]).

Les chlorhydrates sont obtenus par addition en quantité stœchiométrique de solution hydroéthanolique d'acide chlorhydrique 6 N.

Préparation des amino-amidoximes et de leurs chlorhydrates. — La *n*-butyl amino-3 et l'anilino-3 propanamidoximes (IX), (X) ont été préparées par la méthode (A) et recristallisées dans l'alcool absolu jusqu'à point de fusion constant. Les résultats d'analyse sont les suivants :

n-butyl amino-3 propanamidoxime (IX), F 81,5-82,5°C. Analyse : $C_7H_{17}N_3O$, calculé %, C 52,87; H 10,78; N 26,43; O 10,06; trouvé %, C 52,74; H 10,86; N 26,11; O 10,03.

Anilino-3 propanamidoxime (X), F 91-91,5°C. Analyse : $C_9H_{13}N_3O$, calculé %, C 60,39; H 7,32; N 23,48; O 8,94; trouvé %, C 60,66; H 7,39; N 23,40; O 8,97.

Les monochlorhydrates d'amino-3 et d'amino-3 méthyl-2 propanamidoximes ([8]), de méthyl et de *n*-butyl amino-3 propanamidoximes (XI), (IX), ont été obtenus par la méthode (B).

Méthyl amino-3 propanamidoxime (XI), HCl : Décomposition à 142°C. Analyse : $C_4H_{12}N_3OCl$, calculé %, C 31,30; H 7,88; N 27,38; O 10,42; Cl 23,09; trouvé %, C 31,34; H 7,84; N 27,51; O 10,54; Cl 23,11.

n-butyl amino-3 propanamidoxime (IX), HCl : Décomposition à 122°C. Analyse : $C_7H_{18}N_3OCl$, calculé %, C 42,89; H 9,26; N 21,44; O 8,16; Cl 18,09; trouvé %, C 42,71; H 9,22; N 21,42; O 8,71; Cl 17,66.

La méthyl-3 et la phényl-3 amino-3 propanamidoxime (XII), (XIII) ont été isolées sous forme de dichlorhydrates, par addition en quantité stœchiométrique de solution hydroéthanolique d'acide chlorhydrique 6 N sur les produits bruts résultant de la réaction (B).

Méthyl-3 amino-3 propanamidoxime (XII), 2 HCl : Décomposition à 215°C. Analyse : $C_4H_{13}N_3OCl_2$, calculé %, C 25,28; H 6,90; N 22,12; O 8,42; Cl 37,32; trouvé %, C 25,35; H 7,01; N 22,22; O 8,40; Cl 37,34.

Phényl-3 amino-3 propanamidoxime (XIII), 2 HCl : Décomposition à 223°C. Analyse : $C_9H_{15}N_3OCl_2$, calculé %, C 42,89; H 6,00; N 16,68; O 6,35; Cl 28,14; trouvé %, C 42,62; H 5,96; N 16,56; O 6,54; Cl 28,22.

Méthyl amino-3 propanamidoxime (XI), 2 HCl : Décomposition à 158°C. Analyse : $C_4H_{13}N_3OCl_2$, calculé %, C 25,28; H 6,90; N 22,12; O 8,42; Cl 37,32; trouvé %, C 25,23; H 6,89; N 22,48; O 8,81; Cl 37,06.

Les mono- et dichlorhydrates obtenus ont été recristallisés dans un mélange méthanol-eau ou éthanol-eau jusqu'à point de fusion constant.

(*) Séance du 13 mars 1967.

(1) J. Barrans, *Thèse* [*Ann. Fac. Se. Toulouse*, 25, 1961 (imprimé en 1963), p. 8].

(2) R. P. Mull, P. Schmidt, M. R. Dapero, J. Higgins et M. J. Weisbach, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 3769.

(3) R. Buc, *Organic Synthèses*, John Wiley and Sons, New York, 27, 1947, p. 3.

(4) J. Cymerman-Craig et M. Moyle, *Organic Synthèses*, John Wiley and Sons, New York, IV, 1963, p. 205.

(5) D. S. Tarbell, N. Shakespeare, J. C. Claus et J. F. Bunnett, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 1217.

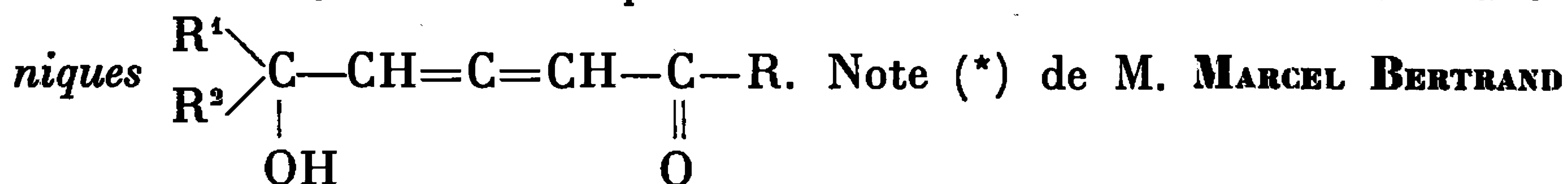
(6) A. N. Kost, G. A. Golubeva, A. P. Terent'ev et I. I. Grandberg, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 144, 1962, p. 359.

(7) I. I. Grandberg et A. N. Kost, *Zh. Obshch. Khim.*, 32, 1962, p. 1906.

(8) H. Gonçalves et F. Mathis, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3056.

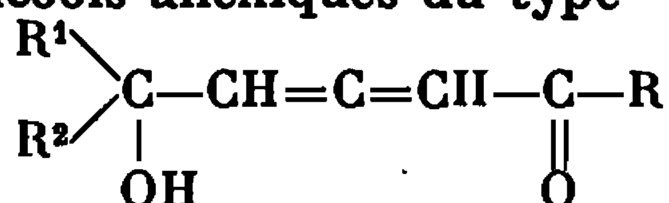
(*Laboratoire de Chimie physique II,*
118, *route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transposition en milieu acide de cétoalcools allé-niques*

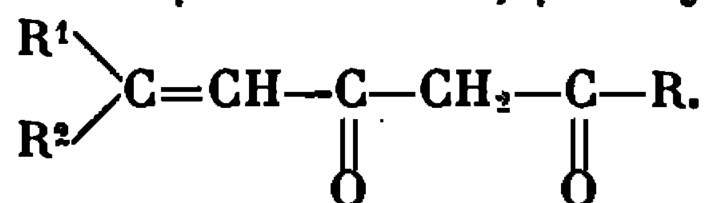


Note (*) de M. **Marcel Bertrand** et Mlle **Christiane Rouvier**, transmise par M. Max-Jean-Mousseron.

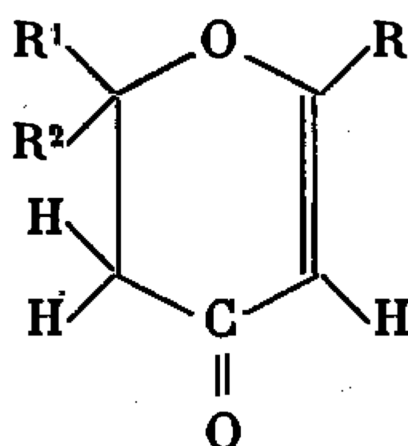
En milieu acide les cétoalcools alléniques du type



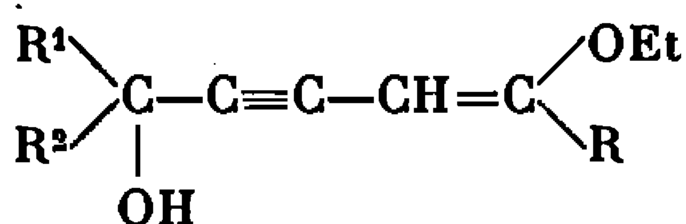
(R^1, R^2 = H ou aliphatique; R = CH_3, C_2H_5, $CH(CH_3)_2$) subissent une transposition allylique conduisant à une β-dicétone α′, β′-éthylénique



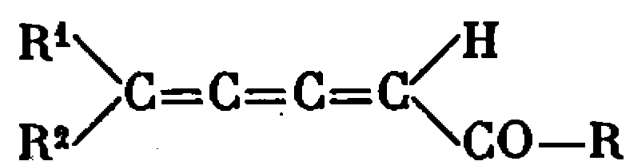
Suivant les conditions utilisées, ces dicétones peuvent se cycliser pour donner des dihydropyrones



Dans une étude précédente nous avons montré que l'action de l'acide perchlorique N/10 à température ambiante sur les énynols

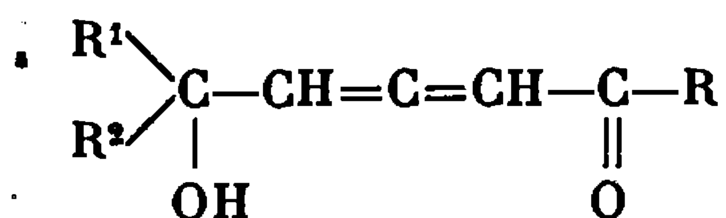


conduit à des triénones cumulées



lorsque R^1 ou R^2 sont aromatiques ([1]);

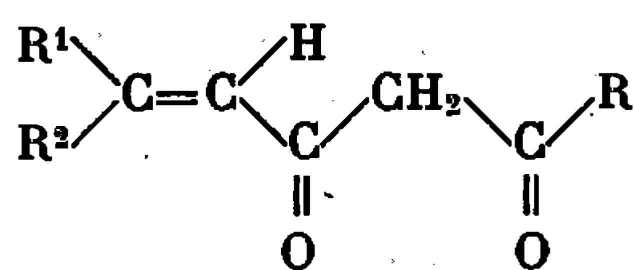
— à des cétoalcools alléniques

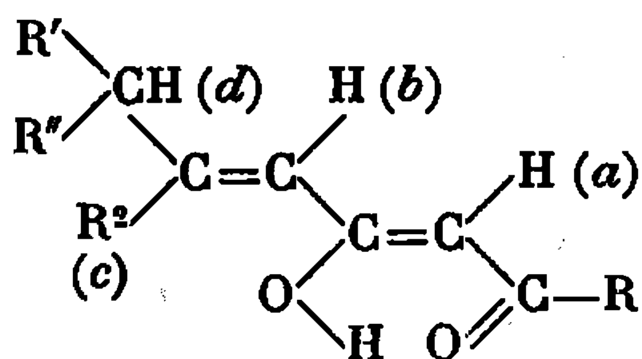


lorsque R^1, R^2 sont des groupements aliphatiques ([2]).

Dans ce dernier cas, la cétone triénique cumulée se forme intermédiairement lors de l'hydrolyse (on note en infrarouge la présence d'une bande à 2 057 cm^{-1}, attribuable à l'enchaînement triénique cumulé) mais elle

TABLEAU I.





(I) $R^1 = C_2H_5$, $R^2 = H$, $R = CH_3$;
(II) $R^1 = C_2H_5$, $R^2 = H$, $R = C_2H_5$;
(III) $R^1 = i\text{-Pr}$, $R^2 = H$, $R = C_2H_5$;
(IV) $R^1 = R^2 = R = CH_3$;
(V) $R^1 = R^2 = CH_3$, $R^3 = i\text{-Pr}$.

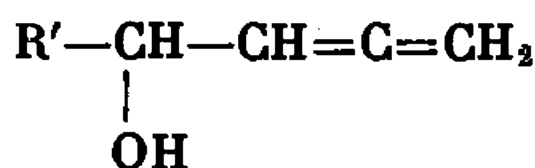
	F (°C) sel de Cu.	R. M. N. $\delta.10^{-6}$ (*). a.		b.		c.		J c/s (± 0,5 cps). J_{bc}.	J_{bd}.	J_{cd}.
I.	154,5-155......	s	5,40	d, t	5,74	d, t	6,84	15	1,5	6
II.	137,5-138......	s	5,41	d, t	5,73	d, t	6,76	15,5	1,5	6,2
III.	159,5-160......	s	5,39	d, t	5,71	d, t	6,76	15,5	1,5	6,2
IV.	133 -133,5....	s	5,35	m	5,58					
V.	100,5-101......	s	5,28	m	5,61					

s, singulet; m, multiplet; d, t, doublet triplet.

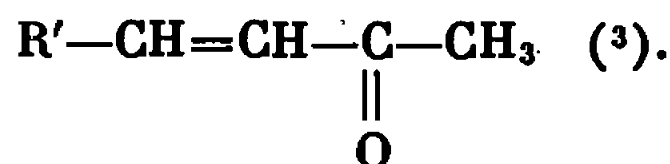
(*) Les spectres de R. M. N. ont été enregistrés sur « Varian A 60.A »; référence interne TMS, les analyses sont du premier ordre.

n'est pas stable et réagit avec l'eau pour donner un cétoalcool allénique. L'action de l'eau en milieu acide sur les triénones cumulées susceptibles d'être isolées est par contre très lente et les transforme peu à peu en cétoalcools alléniques.

Le traitement d'alcools α-alléniques secondaires



par l'acide orthophosphorique à 20 % après chauffage à 80° pendant 1 h, puis entraînement à la vapeur, conduit à des cétones α, β-éthylénique *trans*



La même réaction appliquée aux cétoalcools alléniques pouvait constituer une voie d'accès aux β-dicétones α', β'-éthyléniques.

Traités dans les conditions décrites par M. Bertrand et J. Le Gras [3], les cétoalcools alléniques sont transformés en un mélange de β-dicétone éthylénique attendue et de dihydropyrone qui peuvent être séparées par chromatographie en phase vapeur sur « silicon oil DC 200 ».

TABLEAU II.

Composé	Constantes		RMN ($\delta.10^{-6}$)
(I′)	d_4^t 1,0247 ; n_D^t 1,4894 ; t °C = 25°	RM calc. : 38,131 ; RM exp. : 39,460	
	$\nu(\rangle C=O)$: 1670 cm^{-1}		a : 5,18.10^{-6} singulet
	$\nu(\rangle C=C\langle)$: 1612 cm^{-1}		b : 2,25.10^{-6} doublet ; J_{bc} = 8,5 c/s
(V′)	d_4^t 0,958 ; n_D^t 1,4722 ; t °C = 25°	RM calc. : 49,120 ; RM exp. : 47,367	
	$\nu(\rangle C=O)$: 1669 cm^{-1},		a : 5,15.10^{-6} singulet
	$\nu(\rangle C=C\langle)$: 1607 cm^{-1},		b : 2,31.10^{-6} singulet

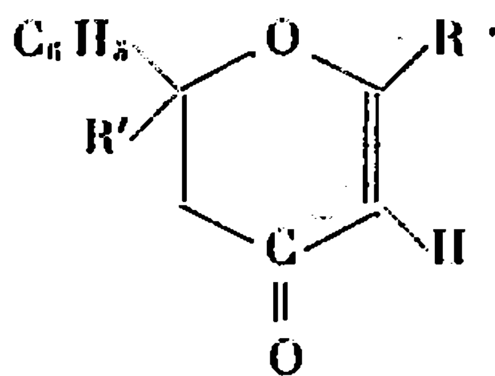
Lorsqu'on opère dans des conditions plus douces, en utilisant l'acide perchlorique normal à température ambiante et en limitant le temps de contact (on stoppe la réaction lorsque la bande d'absorption en infrarouge de l'enchaînement allénique a disparu), seules les β-dicétones éthyléniques sont obtenues avec des rendements supérieurs à 80 %.

Ces composés donnent des sels de cuivre ayant des points de fusion nettement différenciés. Ils ont été identifiés par leur spectre de R. M. N. dont l'examen permet de conclure que les dicétones sont totalement sous forme énolique. Dans les spectres infrarouges, on note des bandes d'absorption très intenses attribuables aux vibrations $\nu(\rangle C=O)$: 1650 cm^{-1} et $\nu(\rangle C=C\langle)$: 1560-1590 cm^{-1}. Les analyses centésimales sont en bon accord avec les compositions calculées. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau I.

Quoique peu fréquente, la cyclisation intramoléculaire en milieu acide concentré impliquant une liaison éthylénique et un carbonyle sous forme énolique est signalée par divers auteurs [(4), (5), (6)]. Ce résultat pouvait expliquer la formation de dihydropyrones, à côté de β-dicétones éthyléniques, lors du traitement des cétoalcools alléniques par H_3PO_4 à 20 %. Effectivement, il est aisé de vérifier que les β-dicétones éthyléniques soumises à l'action de l'acide phosphorique à 20 % conduisent à des dihydropyrones. Le tableau II présente les résultats relatifs à deux dihydropyrones isolées par chromatographie en phase vapeur.

Afin de déterminer l'existence éventuelle d'un équilibre entre les formes β-dicétone éthylénique et dihydropyrone nous avons soumis une dihydropyrone pure à l'action de l'acide phosphorique à 20 %, dans les conditions habituelles. La formation de β-dicétone éthylénique n'a pa été observée, ce qui laisse penser que la réaction β-dicétone éthylénique → dihydro-

pyrone est irréversible. Ce résultat est en accord avec ceux de Puetzer, Nield et Barry [4]. Light et Hauser arrivent à une conclusion différente dans le cas des dihydropyrones





$R' = C_6H_5$, $R = CH_3$ [6]
$R' = C_6H_5$, $R = C_6H_5$

puisqu'ils démontrent l'existence d'un équilibre dihydropyrone ⇌ β-dicétone éthylénique en milieu sulfurique concentré, l'équilibre étant très déplacé en faveur de la dihydropyrone.

(*) Séance du 20 mars 1967.
(1) M. Bertrand et C. Rouvier, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 350.
(2) M. Bertrand et C. Rouvier, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 209.
(3) M. Bertrand et J. Le Gras, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 762.
(4) B. Puetzer, C. H. Nield et R. H. Barry, *Science*, 101, 1945, p. 307.
(5) W. Parker, R. A. Raphaël et D. I. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 3871.
(6) R. J. Light et C. R. Hauser, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 1716.

(*Département de Chimie organique, Laboratoire de Chimie CB.BG, Section B, Faculté des Sciences, place Victor-Hugo, Marseille, 3e, Bouches-du-Rhône.*)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par spectrométrie hertzienne de l'autoassociation du pyrrolle.* Note (*) de MM. **Renaud Fauquembergue**, **Ladislas Raczy** et **Eugène Constant**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous résumons les résultats d'une étude des permittivités statique et complexe présentées par le pyrrolle et ses solutions dans le tétrachlorure de carbone; ces résultats sont analysés et une interprétation quantitative est proposée.

Résultats expérimentaux. — *a. Polarisation statique.* — Les mesures de permittivité statique ε_0 ont été effectuées aux températures de 5, 25 et 45°C pour des concentrations en fraction molaire de pyrrolle dans le tétrachlorure de carbone, comprises entre 5.10^{-4} et 1.

La polarisation d'orientation de la solution a été déterminée par la formule de Fröhlich. Cette polarisation d'orientation extrapolée à dilution infinie permet le calcul du moment dipolaire de la molécule monomère

$$P_{\text{or}_{x\to 0}} = P_{\text{or}_M} = \frac{4\pi N}{9kT}\mu_M^2.$$

La valeur calculée $\mu_M = 1,77$ Debye, est en bon accord avec les résultats publiés par d'autres auteurs [(1), (2)]. Nous donnons (*fig.* 1) les variations du paramètre de corrélation total $g_T = P_{\text{or}}/P_{\text{or}_M}$ en fonction de la concentration.

b. Polarisation complexe. — L'étude de la permittivité complexe $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$ de solutions et du corps pur $(0,01 < x < 1)$ a été faite dans la gamme 1 MHz-500 GHz aux températures de 5, 25 et 45°C.

Nous donnons sur les figures 2 et 3 les variations de la fréquence critique f_c et du paramètre de distribution α avec la dilution.

L'énergie d'activation déduite des variations de fréquence critique avec la température est de l'ordre de 2 kcal/mole.

Interprétations. — *a. A partir des spectres hertziens.* — Une première remarque s'impose tout d'abord : aux concentrations élevées et à l'état pur ($x > 0,3$ à 25°C) les paramètres caractéristiques des spectres hertziens (f_c et α) varient peu avec la dilution, ce qui laisse supposer :

— soit que la statistique d'association ne se modifie que très peu dans cette gamme de concentrations;

— soit que les différentes structures associées ont des temps de relaxation très voisins.

Aux grandes dilutions, par contre, le monomère est prépondérant : fréquence critique élevée, paramètre de distribution faible.

Pour les concentrations intermédiaires, la distribution est maximale; on peut alors admettre que le monomère et les structures associées sont

sensiblement en mêmes proportions. Cette remarque permet de calculer une valeur approchée de la constante d'association K : en effet, connaissant la valeur x_M de la concentration pour laquelle monomères et structures associées sont en mêmes proportions (α maximal), on prend la valeur de K qui donne sensiblement 50 % de monomères à la concentration x_M. On trouve, de cette façon, $K \# 7,5$ à 25°C.

b. Polarisation statique. — Lorsqu'on admet un équilibre monomère-dimère, les essais de paramétrage de la courbe $g_T = f(x)$ ne donnent

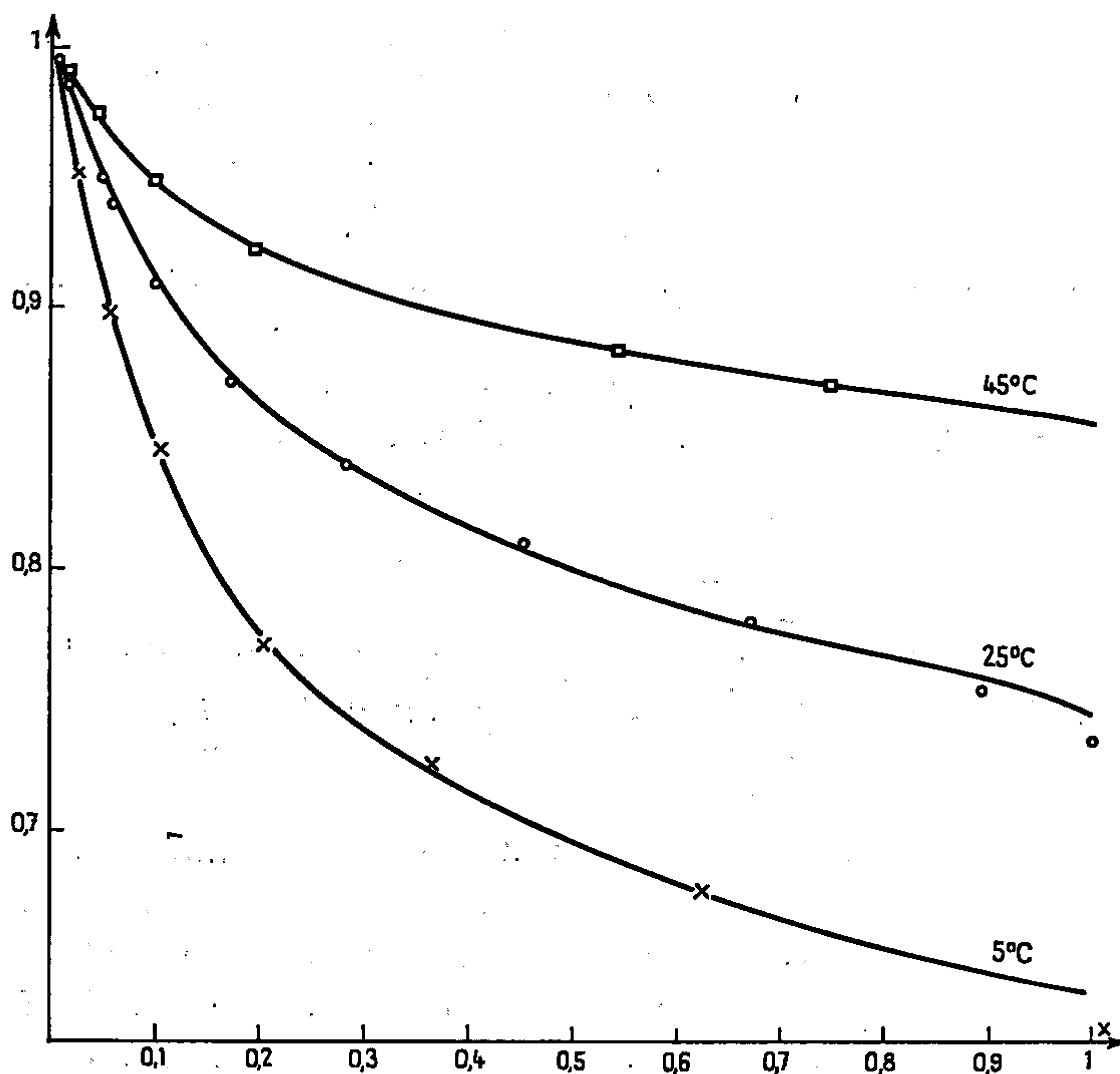


Fig. 1. — Variation du paramètre de corrélation total g_T en fonction de la concentration.

——— courbes théoriques;
×, O, □ points expérimentaux.

aucun résultat; il faut alors envisager une statistique d'association en chaîne.

A la température de 25°C, nous avons trouvé une constante d'association voisine de 7,5 dans l'hypothèse de Mecke (constante unique), valeur en bon accord avec celle trouvée par spectroscopie infrarouge [3].

Il nous a alors été possible de déterminer, à l'aide des résultats de polarisation statique, les polarisations moyennes de la molécule associée sous forme de dimère et de polymères d'ordre supérieur (respectivement g_2 et g_n).

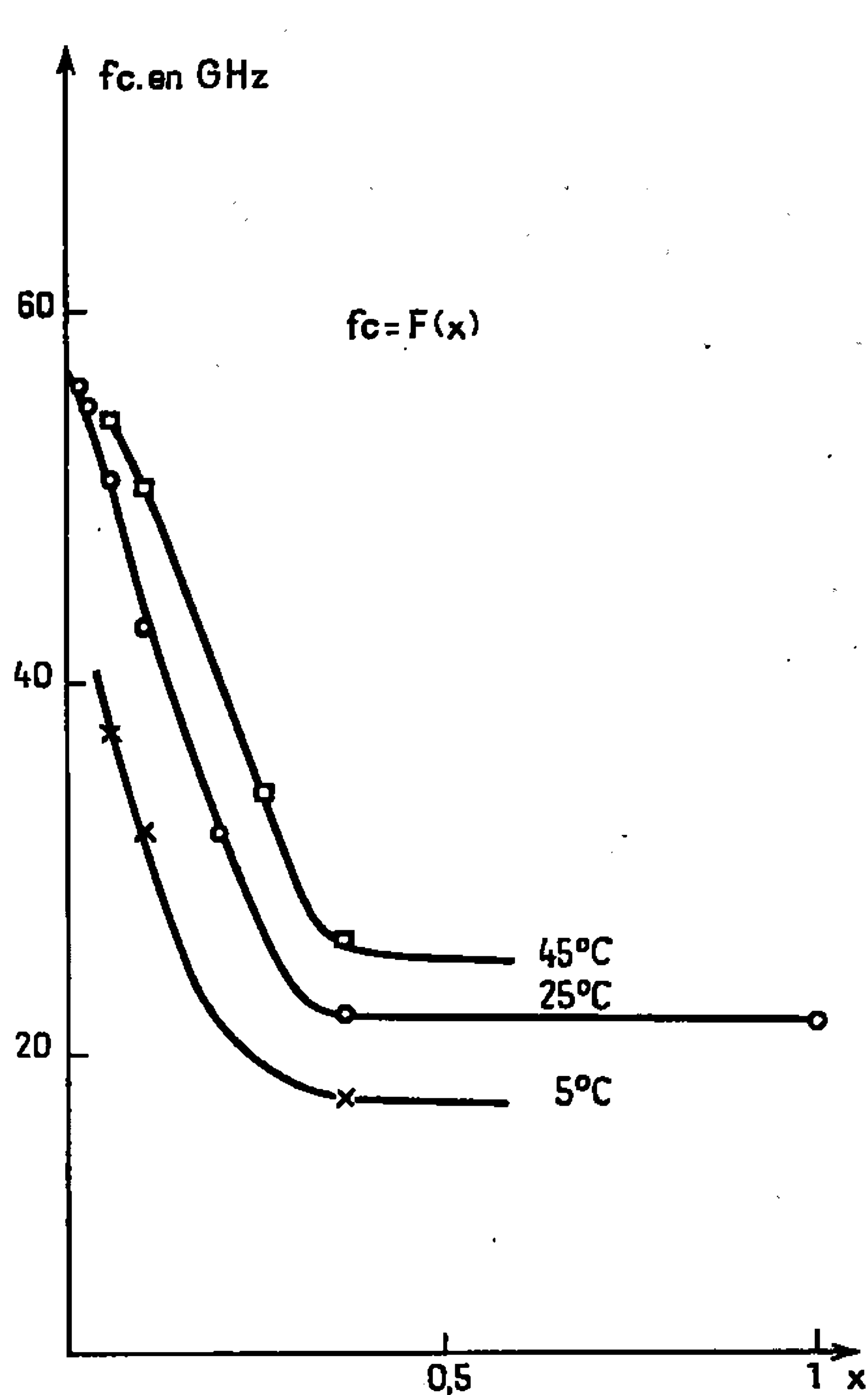


Fig. 2.

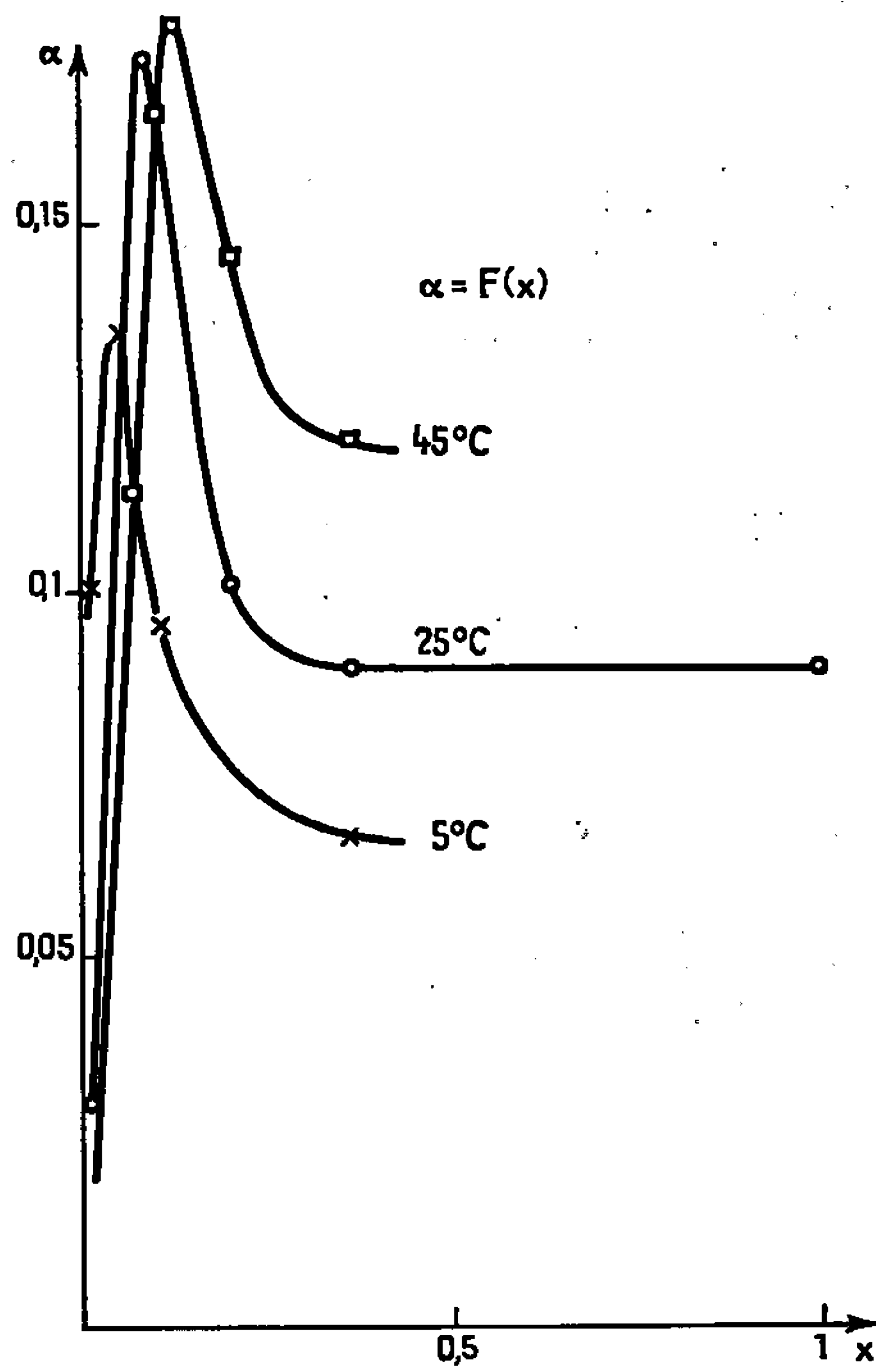


Fig. 3.

Fig. 2. — Variation de la fréquence critique en fonction de la concentration.
Fig. 3. — Variation du paramètre de distribution α en fonction de la concentration,

Nous avons trouvé : $g_2 = 0,93$, $g_n = 0,74$.

La polarisation du dimère est très voisine de celle du dimère orthogonal pour lequel $g_2 = 1$. Ce dernier semble donc prépondérant.

La valeur de g_n, par contre, est sensiblement inférieure à 1 ce qui semble indiquer l'existence, au sein du liquide de structures fermées d'ordre ≥ 3 (le trimère fermé serait la forme la plus probable).

Les mêmes déterminations ont été effectuées aux températures de 5 et 45°C.

Les résultats obtenus sont portés dans le tableau suivant :

T°(C).	5.	25.	45.
K	11	7,5	5
g_2	0,92	0,93	0,91
g_n	0,63	0,74	0,85

(*) Séance du 6 mars 1967.

(1) C. G. Le Fèvre, R. J. W. Le Fèvre, B. Purnachandra Rao et R. M. Smith, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 1188.

(2) M. Gomel et H. Lumbroso, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 2200.

(3) J. Dos Santos, Communication personnelle.

(Laboratoire de Radioélectricité et Électronique, Faculté des Sciences, 50, rue Gauthier-de-Châtillon, Lille, Nord.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par spectroscopie infrarouge des effets de substituants sur les associations moléculaires par liaison hydrogène.* Note (*) de MM. **Christian Laurence** et **Bruno Wojtkowiak**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous proposons une relation du type Hammett pour caractériser l'effet des substituants sur les associations moléculaires entre donneurs et accepteurs de protons lorsque l'un des partenaires renferme un noyau aromatique différemment substitué. L'emploi d'un facteur caractérisant au mieux les effets électroniques d'un substituant est discuté.

Le pouvoir donneur ou accepteur de protons de vibrateurs fixés sur un noyau aromatique est sensblement perturbé par la présence de substituants situés en ortho, méta ou para de celui-ci. Cette modification se prévoit quantitativement par la relation

$$\Delta\nu - \Delta\nu_0 = \rho\sigma,$$

$\Delta\nu - \Delta\nu_0 = (\nu_l - \nu_a) - (\nu_{0l} - \nu_{0a})$ est la différence entre les déplacements de fréquence des vibrateurs de la molécule substituée et ceux de la molécule non substituée, par formation de liaison hydrogène. Le paramètre σ défini pour la première fois par Hammett ([1]) traduit l'effet électronique du substituant; le facteur de proportionnalité ρ mesure la sensibilité de l'association moléculaire à la substitution d'un des partenaires dans des conditions de température et de milieu données. Comme le montrent les tableaux I et II, ce facteur ρ permet de caractériser un type d'association moléculaire.

Le choix d'un facteur σ adéquat nécessite cependant une analyse critique.

1. Substitution en positions méta et para. — 1.1. La corrélation fournie par le facteur de Hammett σ est satisfaisante pour l'ensemble des associations étudiées. Les déviations aux droites de régression observées pour certains substituants dans un type d'associations proviennent des variations dans l'importance relative des divers effets électroniques (selon Dewar ([2]) : effets de champ, inductif σ, inductif π, mésomère et électromère) par rapport au système de référence arbitraire proposé par Hammett pour définir σ.

Nous avons donc utilisé une référence plus rationnelle avec des facteurs tels que σ^0, σ^+ ou σ^- ([3]).

1.2. Pour toutes les associations, et pour tous les substituants à pouvoir électromère faible (méta et para-CH_3, Cl, Br, I, méta-OCH_3 et NO_2) le facteur $\sigma^0 = \sigma_I + \sigma_R^0$ améliore les corrélations. L'effet inductif σ étant négligeable pour les substituants en méta et en para, du fait de leur éloi-

TABLEAU I.

Substituants en méta et para ([a]).

N°.	Associations moléculaires.	Vibrateur étudié.	$\Delta\nu_0$ (cm^{-1}) ([b]).	Corrélation obtenue avec le facteur de Hammett σ ([c]). ρ (cm^{-1}).	r.	s (cm^{-1}).	N.	Corrélation obtenue avec σ^0. r.
1.	Phénols-*p*-xylène	ν (OH)	66 ± 3	24	0,962	2	13	0,975
2.	Phénols-anisole ([d])	»	57 ± 5	22	0,959	8	12	0,980
3.	Id.	»	162 ± 5	67	0,980	4	13	0,995
4.	Phénols-acétophénone	»	202 ± 15	72	0,938	16	13	0,949
5.	Phénols-dioxanne	»	241 ± 10	83	0,954	9	11	0,985
6.	Phénols-éther éthylique	»	275 ± 10	97	0,968	9	12	0,982
7.	Phénols-diphénylsulfoxyde	»	299 ± 10	126	0,980	30	7	0,997
8.	Phénols-chloro-3-pyridine	»	422 ± 15	93	0,950	10	13	0,990
9.	Phénol-benzènes ([e])	»	49 ± 3	— 37	0,991	7	10	–
10.	Phénol-anisoles ([d])	»	162 ± 5	— 63	0,971	3	8	0,975
11.	Phénol-acétophénones	»	202 ± 15	— 72	0,962	5	8	0,970
		ν (C=O)	12,5 ± 1	— 4,5	0,942	1	7	0,966
		δ (OH)	41,5 ± 1	— 8	0,995	2	9	0,996
12.	Pyrrole-acétophénones	ν (NH)	77 ± 5	— 38	0,975	10	7	0,984
13.	Phénol-pyridines	ν (OH)	473 ± 15	—140	0,990	5	6	0,994
14.	Pyrrole-pyridines	ν (NH)	241 ± 10	— 97	0,930	10	6	0,993
15.	Phénylacétylène-pyridines	ν (CH)	101 ± 10	— 68	0,990	3	6	0,990

([a]) Substituants méta et para $-CH_3$, Cl, Br, OCH_3, NO_2; para $-C(CH_3)_3$ et I.

([b]) Les valeurs de $\Delta\nu$ ont été mesurées dans notre laboratoire, sauf celles des associations n°s 5, 6, 7 et 9 tirées de la littérature. La température est voisine de 30°C. Nous avons opéré en solution diluée tétrachlorocarbonique, sauf pour δ (OH) étudié dans CS_2.

([c]) ρ est déterminé par la méthode des moindres carrés; r, coefficient de corrélation; *s*, écart-type; N, nombre de points.

([d]) Dans les associations n°s 3 et 10 le site accepteur est l'oxygène et dans l'association n° 2 les électrons π du noyau.

([e]) σ para traduit l'effet d'un substituant unique sur les électrons π du benzène.

gnement du site à perturber, σ^0 mesure l'effet de champ (σ_I) et les effets inductif π et mésomère (σ_R^0). Nous avons séparé les effets mesurés par σ_I et σ_R^0 en adaptant les formules de Taft et Lewis (³) à nos données spectroscopiques. Pour l'association phénols-anisole on trouve

$$\Delta\nu - \Delta\nu_0 = 75\sigma_I + 41\sigma_R^0.$$

1.3. Pour les substituants susceptibles de se conjuguer directement avec un atome chargé négativement ou positivement du site réagissant, adjacent au noyau aromatique, les facteurs $\sigma^0 + A\ (\sigma^- - \sigma^0)$ ou $\sigma^0 + A\ (\sigma^+ - \sigma^0)$, donnent une meilleure corrélation. C'est le cas du substituant para-NO_2 des phénols et des anisoles (conjugaison de NO_2 avec les orbitales p de l'oxygène) et du substituant para-OCH_3 des acétophénones (conjugaison de OCH_3 avec le carbone positif du groupe carbonyle). A varie de la valeur o (conjugaison nulle) à la valeur 1 (déplacement d'électrons du donneur vers l'accepteur égal à celui des phénomènes de référence qui ont défini σ^- et σ^+). A se détermine selon la méthode de Yukawa et Tsuno (⁴). Ne possédant pas un nombre suffisant de substituants à fort pouvoir électromère, nous n'avons pu apprécier qu'une valeur approchée de A, égale à 0,5 pour le substituant p-NO_2 des phénols et à 0,4 pour le substituant p-OCH_3 des acétophénones.

2. Substitution en position ortho. — 2.1. D'un groupe donneur de protons : orthophénols. La relation $\Delta\nu - \Delta\nu_0 = \rho\sigma_p$ aligne les points représentatifs des phénols substitués en ortho par un groupement alcoyle ou un atome d'halogène avec celui du phénol (tableau II). Les effets stériques de ces substituants sont donc faibles et leurs effets électroniques proportionnels à ceux des substituants en position para.

Tableau II.

Substituants en ortho.

N°	Associations moléculaires.	ρ (cm⁻¹).	r.	s (cm⁻¹).	N.
		Corrélation obtenue avec σ_p.			
3.	Phénols-anisole	21	0,987	4	5
4.	Phénols-acétophénone	105	0,985	1	5
16.	Phénols-pyridine	154	0,971	7	5
		Corrélation obtenue avec σ_m.			
15.	Phénylacétylène-pyridines	—118	0,997	2	6
14.	Pyrrole-pyridines	—213	0,988	7	6
13.	Phénol-pyridines	—394	0,986	15	6

2.2. D'un site accepteur de protons : pyridines 2-substitués. L'étude des associations moléculaires des pyridines 2-substituées avec le phénol, le pyrrole et le phénylacétylène montre que les effets stériques des substituants tels que 2-OCH_3, 2-CH_3, 2-Cl et 2.6-CH_3 sont négligeables car ces associations suivent au mieux la relation $\Delta\nu - \Delta\nu_0 = \rho\sigma_m$. Ceci permet d'invoquer un accroissement de l'effet inductif et de l'effet de champ dû à la proximité du substituant de l'atome d'azote du cycle pyridinique.

Note. — Pour l'interprétation des différents symboles σ, il est recommandé de se rapporter à la mise au point de Wells (3).

(*) Séance du 29 mars 1967.

(1) L. P. Hammett, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 96.
(2) M. J. S. Dewar et P. J. Grisdale, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 3539.
(3) P. R. Wells, *Chem. Rev.*, 63, 1963, p. 171.
(4) Y. Yukawa et Y. Tsuno, *Bull. Chem. Soc. Japon*, 32, 1959, p. 965 et 971.

(*Laboratoire de Spectrochimie moléculaire,*
Faculté des Sciences de Nantes,
38, *boulevard Michelet, Nantes, Loire-Atlantique.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Activité catalytique et temps de relaxation des centres paramagnétiques dans les polymères conjugués.* Note (*) de M. Maxime Nechtschein et Mme Angeline Reboul, transmise par M. Louis Néel.

Les polymères conjugués présentent un pouvoir catalytique vis-à-vis de la décomposition du protoxyde d'azote dont il a été montré que des centres paramagnétiques étaient responsables ([1]). Nous constatons dans cette Note qu'il existe une relation statistique entre l'activité catalytique et le temps de relaxation spin-réseau des centres paramagnétiques.

1. Introduction. — Au cours de travaux antérieurs, il a été montré que les centres paramagnétiques observés par résonance paramagnétique électronique (R. P. E.) dans les polymères conjugués jouaient un rôle essentiel dans l'activité catalytique que manifestent ces composés vis-à-vis de certaines réactions ([1]).

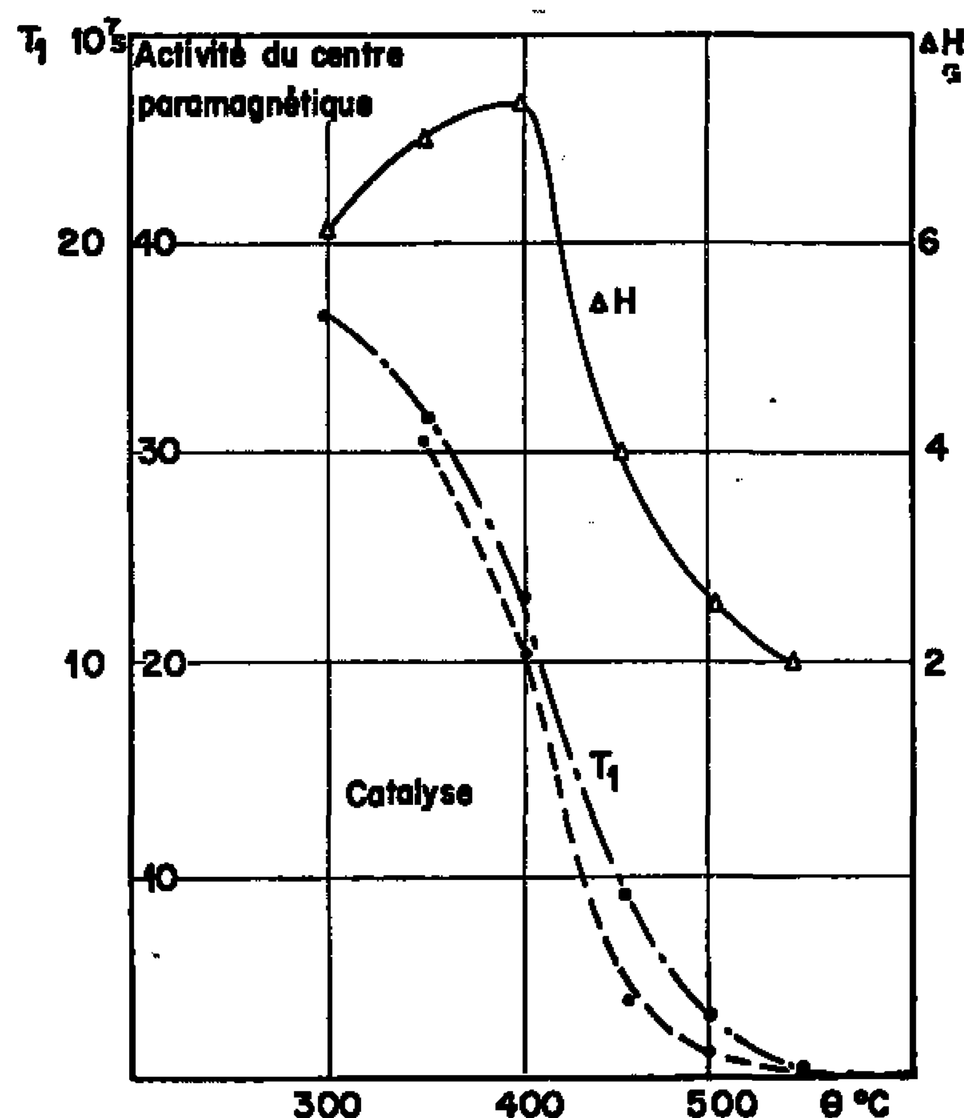


Fig. 1.

Une partie de l'étude avait été réalisée en suivant de manière concomitante les variations, d'une part de l'activité catalytique et d'autre part, de la concentration en centres paramagnétiques d'échantillons d'un même polymère traités à des températures croissantes. On avait constaté un parallélisme dans l'évolution de ces deux grandeurs mais il n'avait pu être établi entre elles de relation de proportionnalité; ce fait indiquait que les propriétés catalytiques des centres paramagnétiques n'étaient pas indépendantes du traitement thermique de l'échantillon. Plus précisément, le rapport A/N, où A est l'activité catalytique par unité de surface d'un polymère et N le nombre de centres paramagnétiques par gramme, qui est une mesure de l'activité d'un centre paramagnétique, n'est pas constant.

Cette quantité dépend de la température du traitement thermique θ et, ainsi qu'en témoignent d'autres résultats ([1]), de la nature du polymère conjugué. On a tenté de relier l'activité du centre paramagnétique à des facteurs structuraux spécifiques du motif des chaînes polymériques ([2]).

Dans cette Note, nous présentons les résultats d'une étude comparative des propriétés catalytiques et des temps de relaxation spin-réseau T_1 des centres paramagnétiques des polymères conjugués.

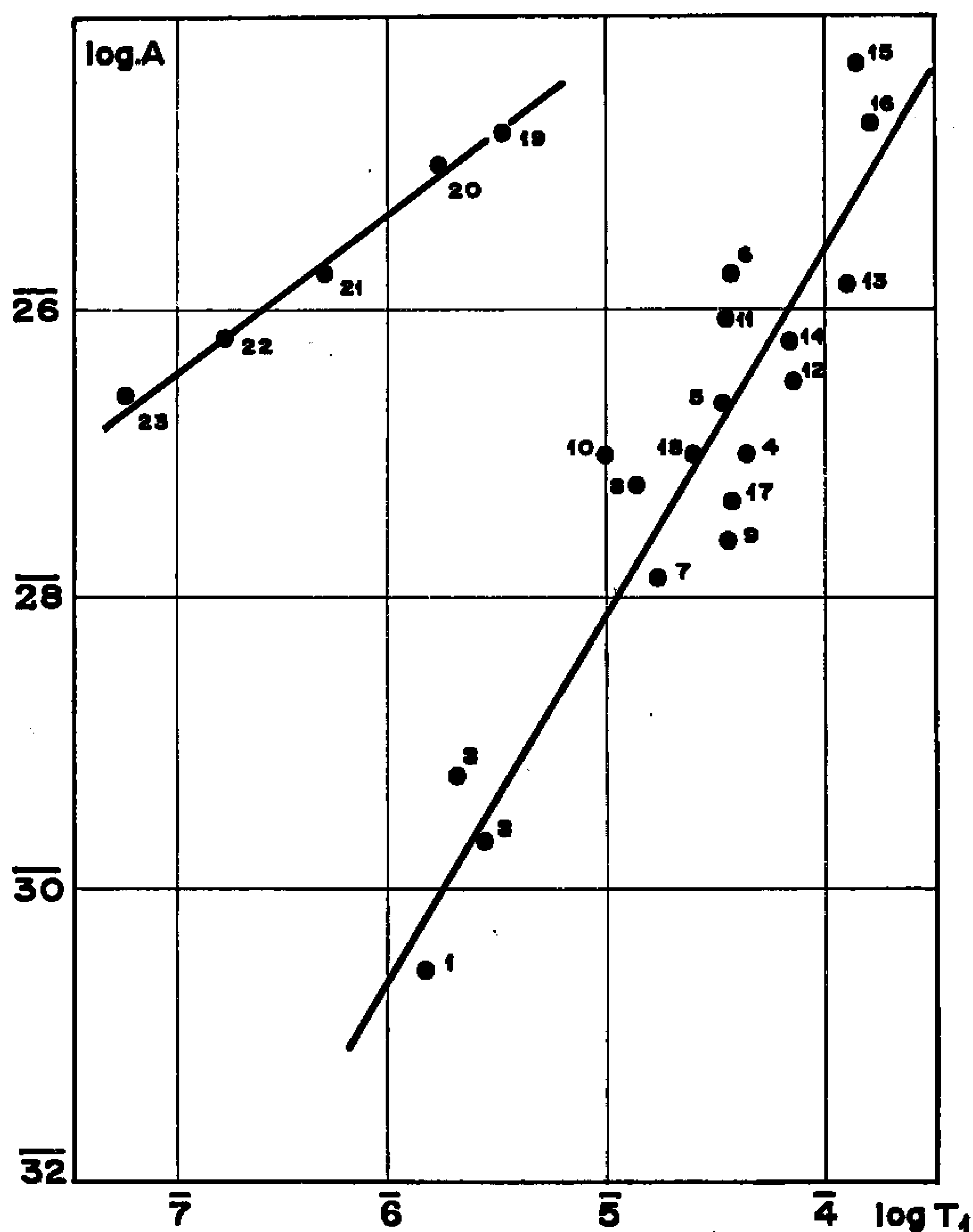


Fig. 2.

2. Conditions expérimentales. — *a. Polymères étudiés.* — Cette étude porte, d'une part sur une série d'échantillons de polyacrylonitrile traités sous argon par la méthode des paliers successifs, d'autre part sur une certain nombre de polymères préparés par polycondensation puis traités à 400°C. La liste en est donnée dans le tableau ci-après.

b. Mesures effectuées. — L'activité catalytique est celle de la décomposition du protoxyde d'azote ; l'appareil et la méthode utilisés ont été décrits dans ([3]) : on considère la vitesse initiale de la réaction à 360°C, sous une pression de 635 mm de mercure. Étant donné l'imprécision sur les valeurs de l'énergie d'activation il n'a pas été possible de distinguer entre l'influence de cette grandeur et celle du facteur de fréquence. Les temps de relaxation

Nº	Polymères.	Réf.
1.......	Polyacènequinone : condensat d'anhydride pyromellitique et d'anthracène	(4)
2.......	Polyacènequinone : condensat d'anhydride pyromellitique et de chrysène	(4)
3.......	Polyindoloimidazole : condensat d'anhydride pérylène-3.4.9.10 tétracarboxylique et de diamino-3.3′ benzidine	(5)
4.......	Polyindoloimidazole : condensat d'anhydride pyromellitique et de diamino-3.3′ benzidine	(5)
5.......	Polyindoloimidazole : condensat d'anhydride du tétracarboxy-3.3′.4.4′ benzophénone et de diamino-3.3′ benzidine	(5)
6.......	Polyindoloimidazole : condensat d'anhydride pyromellitique et de tétramino-1.2.4.5 benzène	(6)
7.......	Polyindoloimidazole : condensat d'anhydride pyromellitique et de tétramino-3.3′.4.4′ diphényléther	(7)
8.......	Polyindoloimidazole : condensat d'anhydride du tétracarboxy-3.3′.4.4′ diphényléther et de tétramino diphényléther	(4)
9.......	Polyindoloimidazole : condensat d'anhydride pérylène-3.4.9.10 tétracarboxylique et de tétramino-3.3′.4.4′ diphényléther	(4)
10.......	Polyindoloimidazole réticulé : condensat d'anhydride mellitique et de diamino-3.3′ benzidine	(4)
11.......	Polyimide réticulé : condensat d'anhydride mellitique et de diamino-4.4′ diphényléther	(4)
12.......	Polypyromellitimide : condensat d'anhydride pyromellitique et de métaphénylènediamine	(8)
13.......	Polypyromellitimide : condensat d'anhydride pyromellitique et de diamino-4.4′ diphénylméthane	(8)
14.......	Polypyromellitimide : condensat d'anhydride pyromellitique et d'oxydianiline	(8)
15.......	Polypyromellitimide : condensat d'anhydride pyromellitique et de benzidine	(8)
16.......	Polyquinoxaline : condensat de diglyoxalyl-1.4 benzène et de diamino-3.3′ benzidine	(9)
17.......	Polyquinazolone : condensat de bisbenzoxozinone et de diamino-4.4′ diphényléther	(10)
18.......	Polybenzimidazole réticulé : condensat d'acide trimésique et de diamino-4.4′ diphényléther	(4)
19 à 23...	Polyacrylonitriles traités à 350, 400, 450, 500 et 540°C	(1)

spin-réseau (T_1) sont évalués par la méthode de saturation, les spectres R. P. E. étant enregistrés sur un spectromètre « Varian V-4500 ».

3. Résultats. — Sur la figure 1 sont portées les variations de l'activité catalytique par centre paramagnétique, de la largeur de raie de R. P. E. ΔH et du temps de relaxation T_1 d'échantillons de polyacrylonitrile en fonction de la température de traitement θ. Il apparaît que, à mesure que θ augmente, l'activité catalytique et le temps de relaxation diminuent de manière semblable. Notons que le raccourcissement du temps de relaxation peut être expliqué par l'apparition d'interactions d'échange entre spins électroniques dont un autre effet est le rétrécissement de la raie.

Dans le but de vérifier si le parallélisme entre l'évolution de l'activité catalytique et celle du temps de relaxation avait une signification physique indépendante de la nature du polymère considéré, nous avons porté sur la figure 2 les logarithmes de ces deux grandeurs mesurées dans une vingtaine de polymères différents.

Il apparaît que :

a. la corrélation suggérée par la figure 1 entre l'activité catalytique et le temps de relaxation semble généralisable à l'ensemble des polymères conjugués ;

b. les échantillons de polyacrylonitrile traités à différentes températures se distinguent des autres polymères. Notons que ces derniers sont issus d'une méthode de préparation commune : la polycondensation.

4. Conclusion. — Nous avons constaté que l'activité catalytique des polymères conjugués vis-à-vis de la décomposition du protoxyde d'azote est statistiquement une fonction croissante du temps de relaxation spin-réseau.

Si l'on se réfère à l'énorme disproportion entre l'énergie mise en jeu au cours de la relaxation des spins électroniques d'une part ($\simeq 10^{-8}$ eV) et l'énergie d'activation de la réaction catalysée d'autre part ($\simeq 1$ eV), il est difficilement concevable que la relaxation des spins puisse avoir une influence directe sur le processus catalytique. Cependant il existe une grandeur qui dépend directement du temps de relaxation : le temps moyen pendant lequel le champ magnétique local créé par un spin conserve une valeur constante. La corrélation observée expérimentalement suggère que l'une des étapes de la réaction catalytique de décomposition du protoxyde d'azote en présence des polymères conjugués pourrait être un processus de nature physique lié au champ magnétique régnant autour des centres paramagnétiques.

(*) Séance du 20 mars 1967.

(1) J. Gallard, M. Nechtschein, M. Soutif et Ph. Traynard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2209.

(2) J. Nechtschein, A. Reboul et Ph. Traynard, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse.)

(3) J. Gallard, T. Laederich, R. Salle et Ph. Traynard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2204.

(4) A. Reboul (à paraître).

(5) B. Sillion et A. Reboul, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 471.

(6) J. G. Colson, R. H. Michel et R. M. Paufler, *J. Pol. Se.*, A, 1, 1966, p. 59.

(7) F. Dawans et C. S. Marvel, *J. Pol. Se.*, 3, 1965, p. 3549.

(8) Pour la préparation des polypyromellitimides, *voir* par exemple : H. Vogel et C. S. Marvel, *J. Pol. Sc.*, 50, 1961, p. 511.

(9) G. de Gaudemaris et B. Sillion, *J. Pol. Se.*, 2 B, 1964, p. 203.

(10) G. de Gaudemaris, B. Sillion et J. Preve, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 171.

(*Laboratoire de Résonance magnétique et Institut Français du Pétrole, Centre d'Études nucléaires de Grenoble* B. P. n° 269, *Grenoble, Isère.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par résonance paramagnétique électronique de charbons actifs oxydés.* Note (*) de Mlle **Marie-France Deschler** et M. **Alphonse Charlier**, transmise par M. Adolphe Pacault.

La largeur de raie et le facteur de décomposition spectroscopique du charbon actif Darco G 60 varient avec le temps d'oxydation. Il semble que l'oxygène atomique de l'oxydant provoque la création de nouveaux centres paramagnétiques.

1. Introduction. — L'étude R. P. E. de noirs de carbones oxydés, soit par HNO_3 soit par O_3, nous a permis de montrer que l'oxydation fait apparaître de nouveaux centres paramagnétiques [1]. Afin de déterminer l'origine de ces centres nouveaux et en vue de généraliser les résultats nous avons été amenés à ozoniser un charbon actif (Darco G 60). Une étude sommaire d'échantillons, oxydés ou non, montre que la largeur de raie de la courbe d'absorption varie avec la durée de l'oxydation et passe de 30 Gs (Darco non oxydé) à 4,8 Gs (Darco oxydé 10 mn). Ceci nous a incités à entreprendre une étude systématique de divers échantillons de Darco oxydés pendant des durées croissantes.

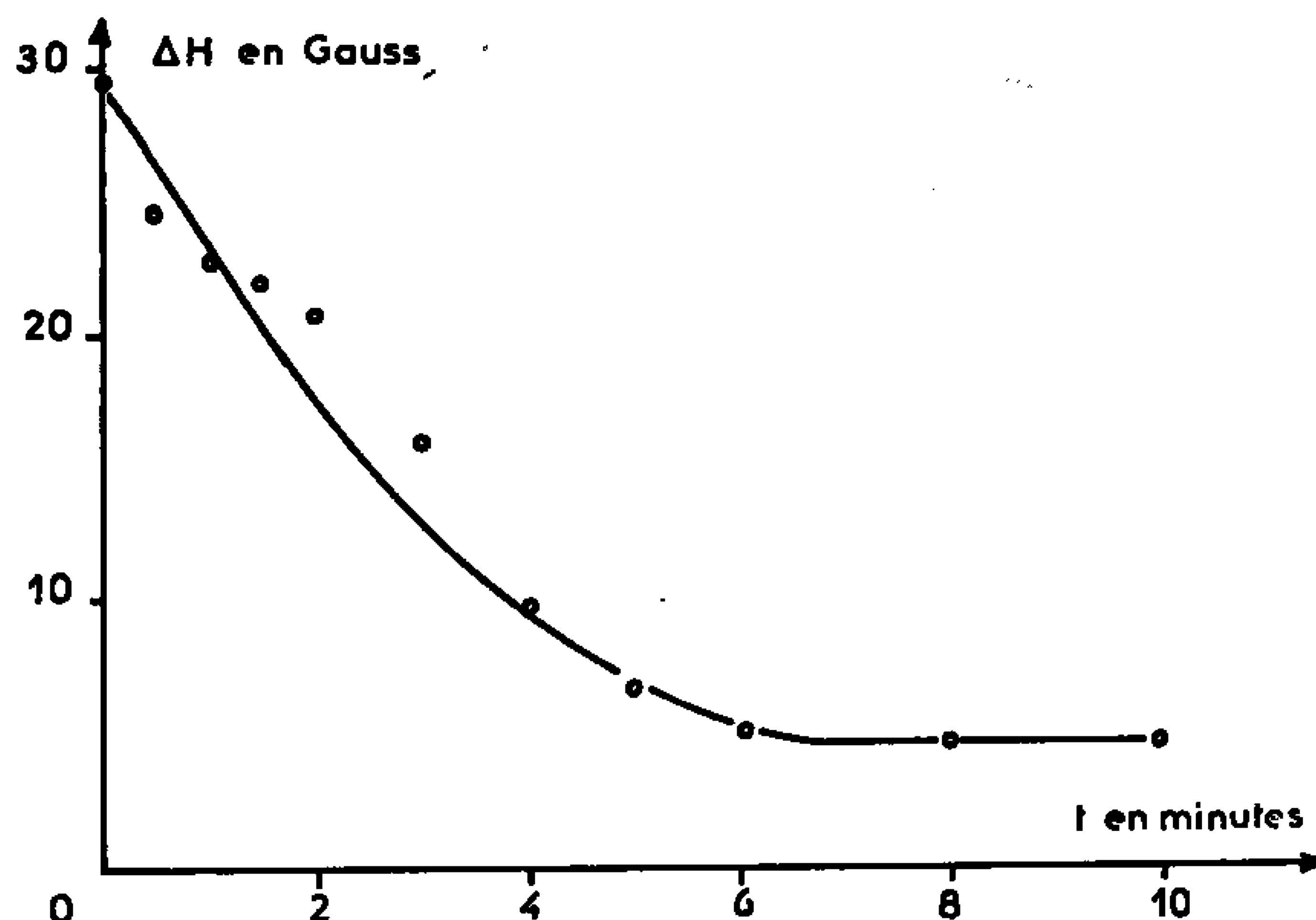


Fig. 1. — Variation de la largeur de raie.

2. Les charbons actifs. — Les charbons actifs [2] sont des substances à teneur en carbone élevée et douées d'un grand pouvoir adsorbant. La matière première est une substance (tourbe, lignite, houille, sucre, polymères) qui par pyrolyse donne un résidu de carbone non graphitable. Selon les conditions opératoires on prépare industriellement des types variés de charbons actifs. La nature de la matière première conditionne la texture poreuse. Les textures obtenues sont mal connues. Le rôle de l'activation est de développer la surface et la porosité des échantillons. L'activation est réalisée en phase gazeuse. Le produit est partiellement

gazéifié en atmosphère oxydante à une température voisine de 900°C. Généralement les dimensions des pores des charbons actifs ne sont pas réparties uniformément. Dans un échantillon donné il existe une ou plusieurs dimensions privilégiées. L'étude de la structure ultra-fine à l'aide du microscope électronique est très délicate, voire impossible [(3), (4)].

3. Oxydation du Darco G 60. — L'oxydant que nous avons utilisé est un mélange d'ozone et de fréon (Alzone 12 Air liquide). Le charbon actif est oxydé par un courant gazeux. Le débit du mélange a été maintenu constant et égal à 2 l/mn pendant toute la durée de l'oxydation. La réaction chimique est accompagnée d'un fort dégagement de chaleur. Nous avons fait varier le temps d'oxydation de 30 s à 10 mn. Le noir de carbone Philblack 0 nous a servi de témoin d'oxydation.

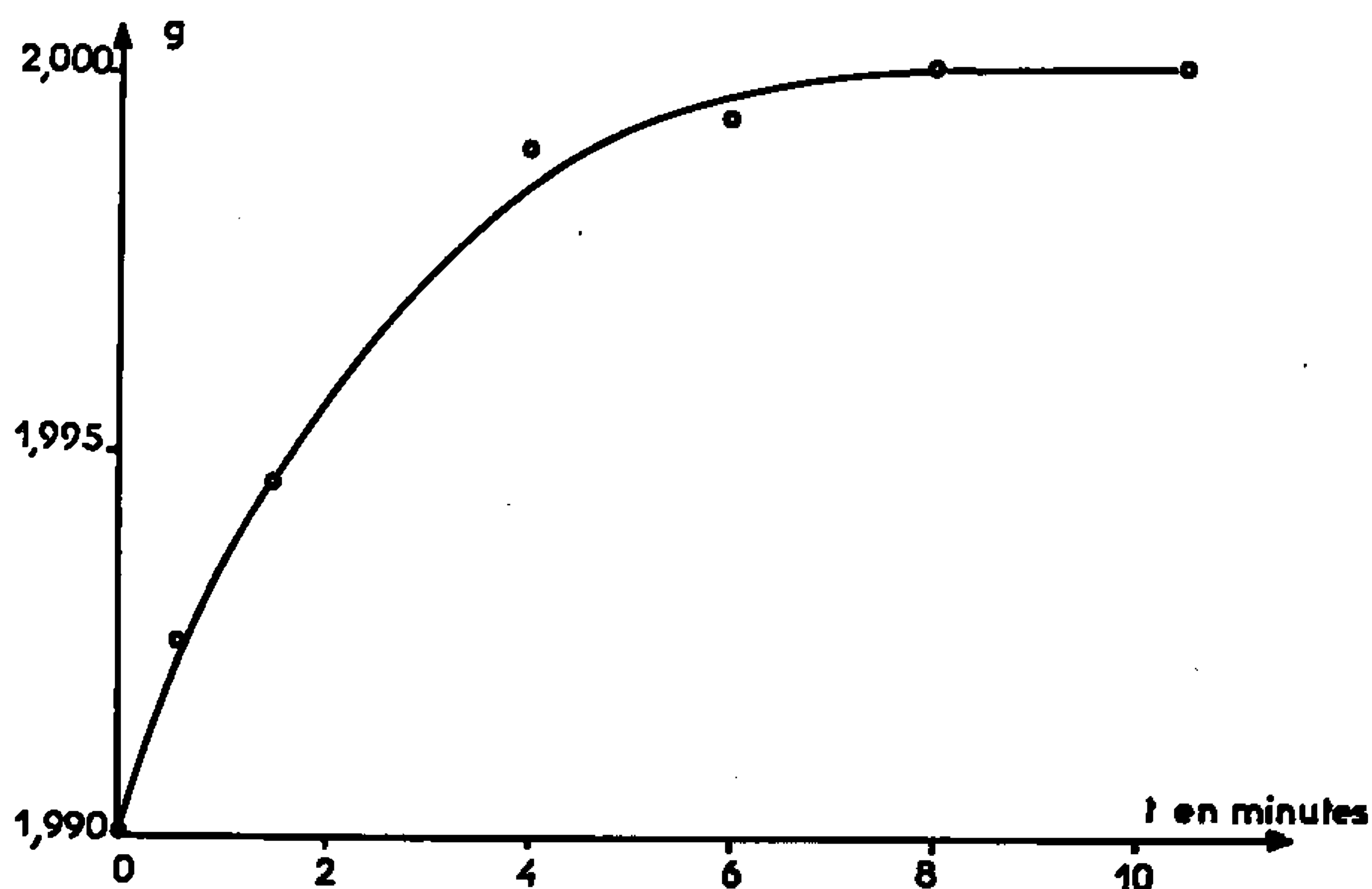


Fig. 2. — Variation du facteur *g*.

4. Étude R. P. E. du Darco G 60. — Nous avons successivement étudié l'influence de l'oxydation sur :

— la largeur de raie ΔH de la courbe d'absorption;

— le facteur de décomposition spectroscopique *g*;

— la susceptibilité paramagnétique X.

A. *Variation de la largeur de raie en fonction du temps d'oxydation.* — Nous avons déterminé successivement les largeurs de raie des échantillons, oxydés ou non, par rapport à la largeur de raie du D. P. P. H. prise comme étalon. Les différentes courbes d'absorption ont été réalisées pour des conditions opératoires identiques. La figure 1 montre les variations de la largeur de raie en fonction du temps d'oxydation. On constate que ΔH diminue très rapidement vers une valeur limite atteinte après 7 mn d'oxydation environ. Le changement de largeur de raie (30 à 4,8 Gs) de la courbe d'absorption n'est pas accompagné de transformation de forme : la courbe reste lorentzienne en première approximation. Ceci permet de

supposer que le rétrécissement de la raie n'est pas dû au phénomène d'échange.

B. *Variation du facteur g en fonction du temps d'oxydation.* — Pour déterminer avec précision les variations de g nous avons placé dans le tube de mesure contenant le charbon actif à étudier, un capillaire rempli de charbon de sucre sensible à l'air. Ce corps dont le facteur g vaut 2,0023, a été obtenu en chauffant du sucre commercial. L'écart Δg du facteur de décomposition spectroscopique du Darco par rapport à celui du sucre (g_0) est déterminé à l'aide de la relation $\Delta g = - g_0 (\Delta H/H)$.

La figure 2 indique les variations de g en fonction du temps d'oxydation. On constate que g augmente depuis la valeur initiale $g = 1{,}990$ jusqu'à $g = 2{,}000$. Nous pouvons donc affirmer que les contributions

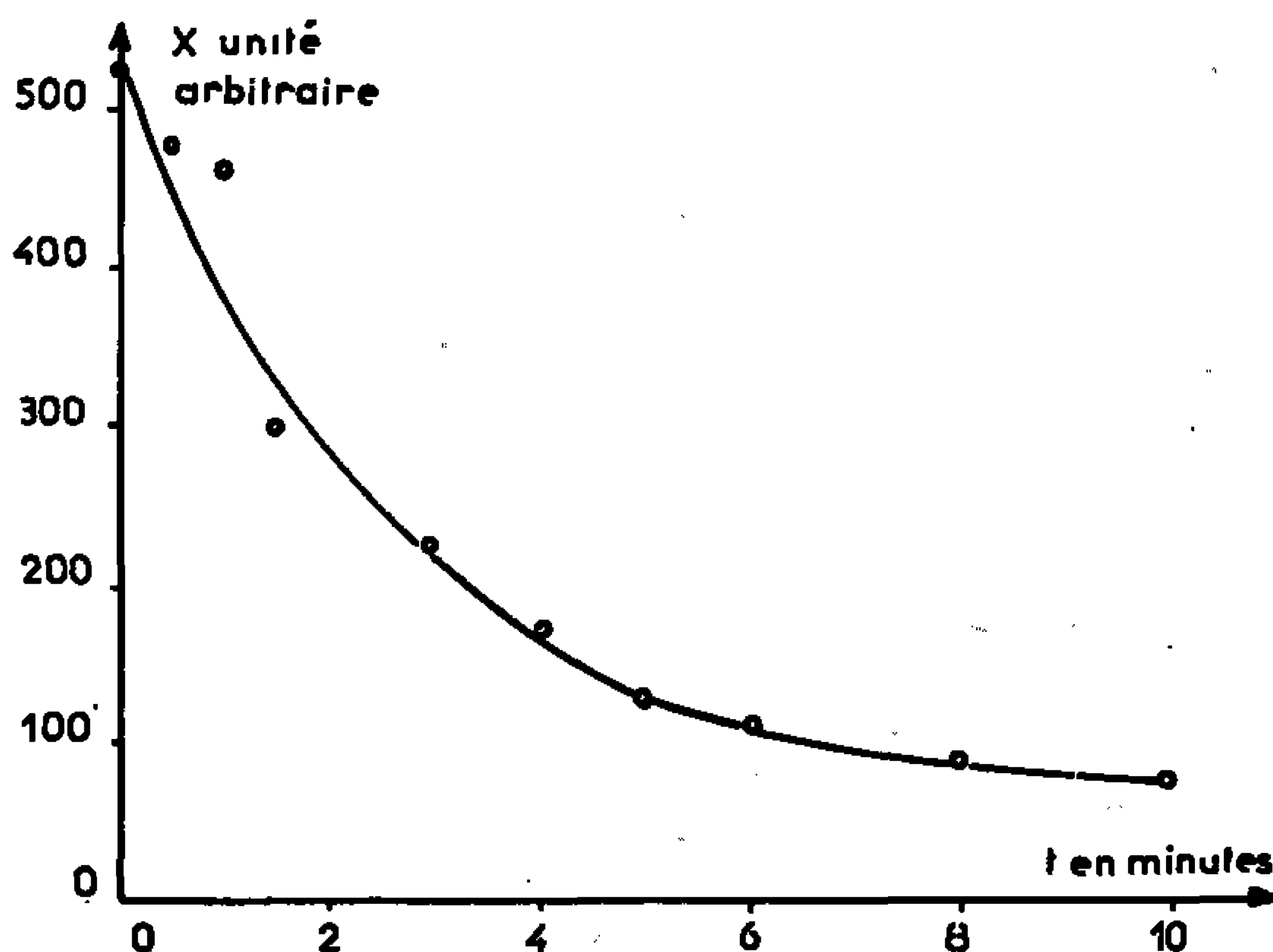


Fig. 3. — Variation de la susceptibilité.

orbitales au paramagnétisme des spins non appariés du Darco augmentent avec la durée du traitement d'oxydation. De plus, nous pouvons supposer ([5]) que l'ozone agit, non par son oxygène moléculaire mais par son oxygène atomique.

C. *Variation de la susceptibilité en fonction du temps d'oxydation.* — La figure 3 montre les variations de la susceptibilité du Darco G 60 en fonction du temps d'oxydation. Les valeurs de X ont été déterminées par le calcul ([6]) des premiers moments des courbes d'absorption. La susceptibilité diminue régulièrement en fonction du temps d'oxydation. Il semble que l'oxydation transforme complètement les centres paramagnétiques du Darco en de nouveaux porteurs de spins non appariés. Ces derniers ont un temps de relaxation très différent de celui des centres initiaux.

5. Conclusion. — Lors de l'étude de noirs de carbone oxydés nous avons constaté que l'oxydation fait apparaître sur le spectre R. P. E. une courbe d'absorption supplémentaire de largeur de raie $\Delta H = 4$ Gs. Il n'en est pas de même pour le charbon actif Darco G 60. Nous constatons que

l'oxydation transforme la courbe d'absorption initiale ($\Delta H = 30$ Gs) en une raie unique plus fine $\Delta H = 4,8$ Gs). Comme pour la raie fine des noirs de carbone, le facteur de décomposition spectroscopique du Darco augmente avec le temps d'oxydation. Ceci nous permet de supposer que l'ozone agit sur le charbon actif par son oxygène atomique. Les phénomènes observés ont donc la même origine. L'étude des variations de la susceptibilité des divers échantillons de charbon actif en fonction de la température et des traitements thermiques doit nous permettre de préciser si au cours de l'oxydation nous avons :

— transformation des mêmes centres (variation du temps de relaxation) ;
— ou création de nouveaux centres paramagnétiques.

(*) Séance du 6 mars 1967.

(1) A. Charlier, *Thèse*, Strasbourg, 1965.
(2) *Les carbones par le Groupe Français des Carbones*, Masson, Paris, II, p. 210.
(3) P. H. Emmett, *Chem. Rev.*, 43, 1948, p. 69.
(4) D. A. Cadenhead et D. H. Everett, *Ind. Carbon and Graphite*, 1958, p. 272.
(5) A. Charlier et P. Taglang, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 141.
(6) A. Charlier, H. Danan et P. Taglang, *J. Phys. Rad.*, 25, 1964, p. 183 A.

(*Collège Scientifique Universitaire, rue des Frères-Lumière, Mulhouse-Dornach, Haut-Rhin.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Polarisabilités optiques moyennes d'alcanes ramifiés et substitués en solution dans différents solvants.* Note (*) de M. **Claude Clément**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Les réfractions moléculaires ou polarisabilités optiques moyennes d'un certain nombre d'alcanes ramifiés et substitués ont été mesurées à 25°C et pour la longueur d'onde 5 460 Å. Les modules des polarisabilités optiques moyennes des liaisons atomiques carbone-substituant sont calculés à partir des valeurs précédentes. On montre de plus que la réfraction moléculaire des composés étudiés ne dépend pas du milieu d'étude.

Dans le cadre de l'étude des polarisabilités optiques principales $\alpha_{xx}\alpha_{yy}\alpha_{zz}$ des liaisons atomiques il est parfois intéressant de connaître la polarisabilité optique moyenne $\overline{\alpha} = (1/3)(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$ et donc le module de réfraction moléculaire R_M de la liaison considérée. Rappelons que dans le cas d'un liquide pur :

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi \mathcal{N} \overline{\alpha},$$

n est l'indice de réfraction du liquide, d sa masse volumique, M sa masse molaire, $\mathcal{N}$ le nombre d'Avogadro.

Or les études précédentes [1] de l'anisotropie optique

$$\gamma^2 = \frac{1}{2}[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2]$$

ont mis en évidence l'influence importante des interactions moléculaires sur les valeurs des anisotropies optiques des liaisons atomiques. Les composés doivent être étudiés dans le même milieu afin que les résultats soient directement comparables. Dès lors il est nécessaire de connaître l'influence du milieu (solvant) sur la polarisabilité optique moyenne de la liaison envisagée et donc d'entreprendre l'étude de la réfraction moléculaire R_M des composés étudiés en solution.

Remarquons que jusqu'à présent les calculs des polarisabilités optiques moyennes sont généralement effectués à l'aide de la polarisabilité optique moyenne déterminée à l'état liquide pur [2].

C'est pourquoi nous avons déterminé la réfraction moléculaire d'un certain nombre d'alcanes normaux et halogénés en solution dans le cyclohexane et le tétrachlorure de carbone. L'expérience a montré que les interactions soluté soluté sont négligeables dans les solutions diluées; en effet, on a vérifié que la réfraction moléculaire de la solution est une fonction linéaire de la fraction molaire de soluté aux erreurs d'expérience près, obéissant bien à la relation

$$R_{M\,\text{solution}} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{x_1 M_1 + x_0 M_0}{d} = (R_{M_1} - R_{M_0}) x_1 + R_{M_0} \quad [3],$$

TABLEAU I.

Composés.	R_M (cm^3). Liquide pur.	Sol. cyclohexane.	Sol. CCl_4.
Heptane	34,74 ± 0,02	34,9 ± 0,3	34,7 ± 0,2
Décane	48,67 ± 0,02	48,8 ± 0,3	48,6 ± 0,3
Chloro-1 butane	25,50 ± 0,01	25,6 ± 0,3	25,4 ± 0,3
Dichloro-1.2 éthane	21,13 ± 0,01	21,4 ± 0,4	20,9 ± 0,4
Trichloro-1.1.1 éthane	26,56 ± 0,01	26,7 ± 0,2	26,5 ± 0,2

TABLEAU II.

Composés.	R_M exp.	R_M calc.	$\frac{R_M \text{ calc} - R_M \text{ exp}}{R_M \text{ calc.}}$ (%).
Alcanes monohalogénés à l'intérieur de la chaîne carbonée.			
Chloro-2 octane	44,25	44,33	+0,18
Bromo-2 hexane	37,92	37,87	—0,13
» -2 heptane	42,47	42,54	+0,16
» -2 octane	47,35	47,21	—0,30
» -3 hexane	37,97	37,87	—0,26
» -3 heptane	42,45	42,54	+0,17
» -3 octane	47,19	47,21	+0,04
» -4 heptane	42,55	42,54	+0,02
» -4 octane	47,37	47,21	—0,34
Iodo-2 octane	53,06	52,48	+0,80
Alcanes ramifiés halogénés.			
Chloro-1 méthyl-2 propane	25,61	25,65	+0,15
» -1 » -3 butane	30,22	30,32	+0,32
Bromo-1 » -2 propane	28,49	28,53	+0,14
» -1 » -3 butane	33,24	33,20	—0,12
α, ω-dihalogénoalcanes.			
Dichloro-1. 2 éthane	21,13	21,19	+0,28
» -1. 3 propane	25,82	25,79	—0,12
» -1. 4 butane	30,58	30,45	—0,43
» -1. 5 pentane	35,06	35,11	+0,14
» -1. 6 hexane	39,77	39,77	0
» -1. 9 nonane	53,69	53,75	+0,11
» -1.10 décane	58,39	58,41	+0;03
Dibromo-1. 2 éthane	27,16	26,95	—0,77
» -1. 3 propane	31,60	31,51	—0,28
» -1. 4 butane	36,24	36,17	—0,20
» -1. 5 pentane	40,79	40,83	+0,09
» -1. 6 hexane	45,34	45,49	+0,33
» -1. 7 heptane	50,11	50,15	+0,08
» -1. 8 octane	54,74	54,81	+0,13
» -1.10 décane	64,10	64,13	+0,03
Diiodo-1. 3 propane	41,97	42,00	+0,07
» -1. 4 butane	46,61	46,67	+0,10
» -1. 5 pentane	51,36	51,34	—0,04
» -1. 6 hexane	55,97	56,01	+0,07
» -1.10 décane	74,80	74,09	—0,14

n est l'indice de réfraction de la solution, d sa masse volumique; x_1 et x_0 sont respectivement les fractions molaires du soluté et du solvant, R_{M_1} et R_{M_0} les réfractions moléculaires correspondantes des composés à l'état liquide pur. Chaque solution étudiée présente donc les caractéristiques d'une solution parfaite. Dans ce cas l'extrapolation à fraction molaire x_1 nulle de la fonction $R_{M_1} = f(x_1)$ conduit facilement à la valeur de la réfraction moléculaire du soluté en solution infiniment diluée. Les mesures de masse volumique sont effectuées par pycnométrie de précision (pycnomètre type Lipkin) [4] et les différences d'indice de réfraction entre les solutions et le solvant sont mesurées à l'aide d'un interféromètre interférentiel type Lord Rayleigh avec une très bonne précision ($\simeq 10^{-7}$). Quelques résultats sont donnés à titre d'exemple dans le tableau I (T = 25°C; $\lambda = 5\,460$ Å).

Les valeurs des réfractions moléculaires d'un composé en solution dans les deux solvants sont identiques aux erreurs expérimentales près et montrent que les polarisabilités optiques moyennes correspondantes ne dépendent donc pas de l'environnement moléculaire. On connaît par ailleurs l'additivité des polarisabilités optiques moyennes des liaisons atomiques des composés étudiés à l'état liquide pur. Cette additivité a fait l'objet de plusieurs systématiques de polarisabilités optiques moyennes [5]. Nous avons complété les résultats obtenus précédemment [6] pour la longueur d'onde 5 460 Å par l'étude d'alcanes ramifiés et halogénés et des α, ω-dihalogénés-alcanes. La réfraction moléculaire est mesurée à 25°C. La pureté de chaque composé est testée par chromatographie en phase vapeur. Les indices de réfraction sont mesurés à l'aide d'un réfractomètre thermostaté type Pulfrich avec une précision relative de 10^{-4}, la masse volumique mesurée par pycnométrie dans le même bain thermostaté avec une précision relative de 4.10^{-4}. Les résultats obtenus sont portés dans le tableau II. On a également porté les valeurs calculées à partir des modules de réfraction moléculaire du tableau III précédemment déterminées; sur ce tableau figurent également les polarisabilités optiques moyennes correspondantes.

L'écart entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées est toujours faible, de l'ordre de quelques millièmes. Ces résultats complémentaires confirment donc l'additivité des polarisabilités optiques moyennes des liaisons atomiques.

TABLEAU III.

Liaisons.	Modules de R_M (cm³).	$\bar{\alpha}$ (Å³).
C—C	1,29 ± 0,02	0,51₂
C—H	1,69 ± 0,02	0,67₀
C—F	1,57 ± 0,04	0,62₃
C—Cl	6,57 ± 0,04	2,60₅
C—Br	9,45 ± 0,04	3,74₇
C—I	14,72 ± 0,04	5,83₇

En résumé, il est donc permis de calculer en général ([7]) la polarisabilité optique moyenne d'un composé en solution dans un solvant de faible interaction moléculaire à l'aide de la systématique des modules de réfraction moléculaire issue de l'étude expérimentale des liquides purs.

(*) Séance du 13 mars 1967.

([1]) C. Clément et P. Bothorel, *J. Chim. Phys.*, 1964, p. 878-883.

([2]) M. F. Vuks, *Optika y Spektroskopya*, II, vol. 4, 1957, p. 494-501; C. G. Lefèvre et R. J. W. Lefèvre, *Rev. Pure and Applied Chem.*, 4, 1955, p. 261-318.

([3]) J. W. Smith, *Electric Dipole moments*, Butterworth Scientific Publication, London, 1955; C. P. Smyth, *Dielectric behaviour and Structure*, Me Graw Hill, New York, 1955.

([4]) M. R. Lipkin, J. A. Davison, W. T. Harwey et S. S. Kurtz, *J. R. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 16, 1944, p. 55.

([5]) K. G. Denbigh, *Trans. Faraday Soc.*, 1940, p. 936-948; K. G. Denbigh et B. C. Vickery, *Trans. Faraday Soc.*, 1949, p. 61-81; J. Grange et H. Fousse, *Cahier de Physique*, 128, 1961, p. 183-188 et 137, 1962, p. 35-44.

([6]) C. Clément, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 863.

([7]) C. Clément et P. Bothorel, *J. Chim. Phys.*, 1964, p. 1262-1270 et 1282-1288.

(*Institut de Magnétochimie, « Brivazac », Pessac, Gironde.*)

CATALYSE. — *Propriétés catalytiques de produits d'oxydation de polyphénylaluminosiloxanes.* Note (*) de MM. **Alain Guyot** et **Michel Bartholin**, transmise par M. Marcel Prettre.

La présente Note expose les résultats de quelques études de texture et d'activité catalytique (déshydratation de l'alcool isopropylique, craquage du cumène, oligomérisation du propène) sur des produits de type silice-alumine obtenus par oxydation de polyphénylaluminosiloxanes.

La préparation de composés polyorganoaluminosiloxanes est possible à partir de divers types de réactions ([1]) dont les plus importantes sont :

— les réactions de condensation ([2]), par exemple : condensation d'un produit d'hydrolyse d'un organochlorosilane riche en groupes OH sur un alcoolate d'aluminium;

— les réactions de double décomposition ([3]), par exemple : réaction d'un produit silicié possédant des fonctions silanolates de sodium ou de potassium avec un sel d'aluminium (sulfate, chlorure ou nitrate).

Au cours de l'étude de la réaction de condensation d'un produit d'hydrolyse du phényltrichlorosilane avec l'isopropylate d'aluminium, il a été remarqué que le troisième groupe isopropylate ne réagit qu'à une certaine température et dans des conditions convenables de concentration : sa réaction entraîne la prise en gel alors qu'il se forme de l'alcool isopropylique. La quantité d'alcool isopropylique dégagé, mesurée par chromatographie en phase gazeuse, qui devrait rendre compte de l'état d'avancement de la condensation, passe par un maximum lorsque la température augmente. Il est probable que ceci est le fait d'une activité catalytique du produit sur la transformation de l'alcool isopropylique libéré. Cette observation a été le point de départ des études de texture et d'activité catalytique relatives aux polyphénylaluminosiloxanes préparés selon l'un ou l'autre principe de synthèse et à leurs produits d'oxydation ménagée ou complète.

1. Études de textures. — Elles concernent exclusivement les produits d'oxydation de polyphénylaluminosiloxanes obtenus par la méthode de double décomposition. Les surfaces ont été mesurées par adsorption d'azote (méthode BET).

Les polycondensats ont été traités sous air ou sous courant d'air à des températures comprises entre 250 et 700°C pendant des durées allant de 15 mn à plusieurs heures. Les produits obtenus sont en général très colorés (noir à brun rouge) sauf si le traitement est effectué à 700°C. Laissés ensuite à l'air, ils adsorbent l'eau atmosphérique jusqu'à une teneur variant entre 0 et 8 % qui est essentiellement fonction de leur surface spécifique. Celle-ci peut être très variable. Pour les produits traités à 250°C, elle atteint rapidement une valeur double de celle du polymère et s'y maintient si la durée du traitement est prolongée. Lorsque le chauf-

fage est effectué aux environs de 420°C, il semble que la surface passe par une valeur maximale, qui peut être élevée, puis chute à une valeur très faible si le traitement est prolongé trop longtemps. De plus la valeur obtenue dépend de la teneur du polymère en sodium : celle-ci peut être abaissée par un lavage à l'acide chlorhydrique dilué, traitement qui provoque en outre une diminution de la teneur en aluminium analogue à celle qui est constatée pour les silices-alumines industrielles.

Les résultats de ces mesures sont consignés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Caractéristiques et activité déshydratante des catalyseurs.

Référence.	Composition polycondensat (%).	Condition d'oxydation.	Composition finale (%).	Perte de poids (%).	Surface (m^2/g).	(*).	(**).
a	–	Courant d'air 450°C, 1 h 30	–	–	–	58	–
b	Si 20,7 Al 4,6 C 53,2 H 3,7 Na 0,3	25°C	–	0	24	7,6	–
c		Air 250°C, 32 mn	–	22	49	26	–
d		Air 250°C, 1 h	–	25	54	–	–
e		Air 250°C, 3 h	–	33	54	–	–
f		Air 250°C, 16 h	–	45	52	104	–
g		Air 400°C, 5 h	–	48	370	98	–
h		Courant d'air 400°C, 1 h 30	–	–	–	230	–
i		Courant d'air 420°C, 3 h	–	–	5	227	–
j		Air 550°C, 15 mn	–	50	103	48	–
k	Produit *i* traité à 700° pendant 6 h			–	27	3	–
l	Si 18,15 Al 8,7 C 46,7 H 3,24 Na 0,8	Courant d'air 420°C, 1 h 30	–	–	56,5	79	0,44
m (*l* lavé à HCl N/10)	Si 19,2 Al 6,1 O 49,4 H 3,43 Na 0,03	Courant d'air 420°C, 1 h 30	Si 30,4 Al 11,4	–	88	480	0,83
n	Silice-alumine Ketjen 13,5 % Al_2O_3			–	620	430	0,80
o	Silice-alumine Ketjen 25 % Al_2O_3			–	505	19,5	0,20

(*) Activité déshydratante à 144°C (mole/g/s $\times 10^8$).
(**) Acidité (méquiv/g).

2. ACTIVITÉS CATALYTIQUES. — Les activités catalytiques des différents produits obtenus ont été mesurées dans des tests d'oligomérisation du propylène ([4]), de craquage du cumène ([5]) et surtout de déshydratation de l'alcool isopropylique ([6]). Le test d'oligomérisation a été négatif pour tous les produits. Le test de craquage n'a été positif que pour le seul produit *m* provenant d'un polycondensat débarrassé de son sodium résiduel par lavage acide, tandis que tous les produits présentent une activité déshydratante plus ou moins importante.

L'activité du produit *m* dans le craquage de l'isopropylbenzène a été comparée à celle d'une silice-alumine commerciale *n*. Si l'activité initiale de *m* rapportée à un gramme est égale aux deux tiers de celle du produit industriel, l'activité rapportée à une même surface est cinq fois supérieure. En revanche, la baisse d'activité dans le temps est plus rapide probablement du fait de l'encrassement de la surface qui est plus faible. Enfin, le rendement en benzène par rapport au cumène transformé est de l'ordre de 90 % et donc un peu inférieur à celui obtenu pour une silice-alumine industrielle n'ayant subi aucun traitement de désalumination.

Les résultats relatifs à l'activité catalytique dans la déshydratation de l'alcool isopropylique à 144°C, exprimés en moles d'isopropanol déshydratées par gramme de catalyseur et par seconde sont reportés dans le tableau I. L'activité des divers produits d'oxydation est toujours assez grande (sauf si l'oxydation a été effectuée à 700°C), comparable, voire même supérieure à celle des catalyseurs industriels. Les polyphénylaluminosiloxanes obtenus par condensation ont une activité très faible, à l'égal des polyphénylsiloxanes. Toutefois, l'oxydation ne modifie pratiquement pas l'activité de ces derniers, tandis qu'elle multiplie par 1000 celle des premiers (produits *a*). Les polyphénylaluminosiloxanes obtenus par double décomposition présentent déjà une activité assez importante.

Les résultats décrits ici sont insuffisants pour déterminer le rôle des divers paramètres en jeu : teneur en aluminium, teneur en sodium, acidité de Brönsted [protons échangeables avec l'ammonium ([7])], étendue de la surface. On peut noter cependant que l'élimination du sodium contenu dans le polycondensat permet d'augmenter considérablement l'activité. Mais surtout, il est remarquable de constater qu'une valeur importante de l'activité est observée avec un catalyseur dont la surface est aussi faible que 5 m^2/g (produit *i*). Ce catalyseur n'est pratiquement pas hygroscopique : dans ces conditions il est possible que l'activité des sites de ce catalyseur, dont le nombre ne peut pas être très élevé, soit très grande parce que l'eau formée par la réaction est très rapidement désorbée et ne peut plus jouer son rôle d'inhibiteur. Une telle explication est en accord avec les observations de Barthomeuf ([8]) qui a récemment montré que les silice-alumines partiellement désaluminées sont plus aisément déshydratées que leurs ascendants, et de Revillon ([4]) et de De Mourgues ([6]) qui ont observé l'exaltation de l'activité déshydratante par une désalumination partielle.

Enfin il semble que l'activité catalytique des silices-alumines dans les différents tests soit due à des sites de type ou d'énergie différente. L'activité déshydratante correspondrait aux sites de plus faible énergie. Le craquage serait catalysé par des sites plus forts qui n'existent que si le solide ne contient pratiquement pas de sodium tandis que l'oligomérisation des oléfines nécessiterait des sites encore plus forts qui n'ont pas été développés par les traitements d'oxydation pratiqués ici.

Ce travail a bénéficié de l'aide de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique. Le personnel du Département de Chimie de l'Institut de Recherches sur la Catalyse a effectué de nombreuses mesures.

(*) Séance du 29 mars 1967.

(1) F. G. A. Stone et W. A. G. Graham, *Inorganic Polymers*, Academic Press, New York, 1962, p. 305.

(2) K. A. Andrianov et A. A. Zhdanov, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 138, 1961, p. 361.

(3) K. A. Andrianov, A. A. Zhdanov et E. Z. Asnovich, *Izvest. Akad. Nauk, S. S. S. R. otd Khim. Nauk*, n° 10, 1959, p. 1760.

(4) A. Revillon, *Thèse*, Lyon, 1967.

(5) M. Perrin, Résultats non publiés.

(6) L. de Mourgues, F. Peyron, Y. Trambouze et M. Prettre, *J. Catalysis* (sous presse).

(7) L. de Mourgues, *Thèse*, Lyon, 1957.

(8) D. Barthomeuf et R. Devaux, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 659.

(*Institut de Recherches sur la Catalyse, C. N. R. S.*,
39, *boulevard du Onze-Novembre* 1918, *Villeurbanne, Rhône.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude de la corrosion d'alliages fer-nickel-chrome dans une cellule tubulaire parcourue par une solution sulfurique.* Note (*) de MM. LUCIEN ARIÈS et HENRI TRICHÉ, présentée par M. Paul Pascal.

A l'aide d'un potentiostat, les auteurs ont montré que le produit de la densité de courant critique i_c par la différence entre le potentiel de Flade E_f et le potentiel de corrosion E_{0c}, est indépendant de la position de la prise de potentiel; et que son logarithme est proportionnel à la température de la solution. En présence de sulfure, log i_c et log (E_f-E_{0c}) sont proportionnels au logarithme de la vitesse de circulation.

Lorsqu'un alliage est attaqué par un réactif, la solution au voisinage de la surface n'a plus la composition initiale. Pour étudier la corrosion avec une solution bien déterminée et dans des conditions bien définies, il est nécessaire soit de procéder à une agitation intense, le volume de réactif étant très grand, soit d'utiliser une cellule dans laquelle le réactif circule à grande vitesse. Ce dernier dispositif a été retenu pour étudier avec précision l'influence de la vitesse de circulation et de divers autres facteurs. Parmi les auteurs ayant utilisé une cellule tubulaire, citons T. P. Hoar et J. C. Scully ([1]) qui ont étudié la dissolution mécano-chimique d'un acier inoxydable austénitique à potentiel d'électrode contrôlé.

Les courbes potentiodynamiques ont été tracées automatiquement au moyen du Corrographe Amel qui permet d'alimenter une cellule à trois électrodes. La tension de l'électrode de travail mesurée par rapport à l'électrode au calomel saturé, croît linéairement en fonction du temps à la vitesse de 100 mV/mn. On effectue l'enregistrement logarithmique de l'intensité qui circule entre l'électrode de travail et une contre-électrode de platine. La tension peut varier entre — 3 et + 3 V et l'intensité entre — 1 et + 1 A.

L'électrode de travail est un fil (0,4 mm de diamètre) qui coïncide avec l'axe d'un tube (2,9 mm de diamètre) parcouru par la solution corrosive. Un pont de chlorure de potassium relie l'électrode de référence à la solution au voisinage du fil étudié. Cette cellule permet de faire les expériences avec un électrolyte constamment et très rapidement renouvelé, d'étudier séparément l'influence du débit de la solution et de la position du pont de chlorure de potassium sur la forme de la courbe potentiel-intensité. Sur ces courbes on distingue les zones d'activité, de passivité, de transpassivité et de passivité secondaire.

La zone d'activité est caractérisée par une intensité maximale ou intensité critique I_c à laquelle on associe le potentiel de Flade E_f correspondant à l'apparition de l'état passif. Lorsque l'état actif apparaît la courbe potentiel-intensité coupe l'axe des potentiels, l'intensité qui circule dans

la cellule change de signe et prend la valeur zéro pour le potentiel de corrosion E_{0c}.

INFLUENCE DE L'ÉTAT DE SURFACE. — Nous avons comparé les courbes potentiodynamiques obtenues en utilisant deux états de surface différents : 1° l'échantillon pris sous forme de fil est dégraissé à l'acétone et à l'alcool, puis lavé à l'eau distillée et séché; 2° l'échantillon est enrobé dans un cylindre de matière plastique, poli en bout sur papier émeri, le polissage étant terminé avec de l'alumine 24 h.

L'alliage utilisé est le 304 L Imphy (10 % Ni, 18 % Cr, 72 % Fe, C < 0,04 %). Pour ces deux échantillons le potentiel de corrosion et le potentiel de Flade sont respectivement les mêmes; la densité de courant anodique critique i_c est obtenue en divisant l'intensité critique par la surface de l'électrode; on trouve respectivement 18 et 16 mA/cm² pour une solution sulfurique à 4 % en volume. Compte tenu de l'erreur commise sur la détermination de la surface corrodée, l'écart entre les deux résultats peut être négligé. La parfaite reproductibilité des expériences effectuées sur des alliages dégraissés avec état de surface d'origine nous a fait adopter ce mode de préparation des échantillons.

INFLUENCE DE LA POSITION DU PONT DE CHLORURE DE POTASSIUM LE LONG DU FIL ÉTUDIÉ. — Les différentes courbes potentiodynamiques montrent que le potentiel de Flade et la densité anodique critique varient lorsqu'on déplace le siphon. On constate que le produit $(E_f - E_{0c})\, i_c$ est indépendant de la position de la prise de potentiel; il caractérise l'alliage plongé dans une solution sulfurique déterminée.

Ces expériences ont été effectuées dans une solution sulfurique à 2 % en volume, à la température ambiante de 19°C, la vitesse de la solution était de 20 cm/s. L'alliage expérimenté était le RNC 1 Imphy de structure austénitique (33 % Ni, 20 % Cr, C < 0,08 %).

Pour cet alliage le produit $(E_f - E_{0c})\, i_c$ a pour valeur 104.10^{-6} VA cette valeur est la moyenne des valeurs obtenues pour différentes positions du siphon. La longueur du fil était de 60 mm.

Distance du siphon à l'extrémité libre du fil (mm).	i_c (mA).	$(E_f - E_{0c})$ (mV).	$(E_f - E_{0c})\, i_c$
45	0,82	125	103
25	0,65	160	104
0	0,47	220	104

Pour un alliage déterminé et pour une longueur donnée du fil le produit $(E_f - E_{0c})\, i_c$ est constant quelle que soit la position de la prise de potentiel. On constate également que ce produit est constant si l'on opère sur des fils de longueurs différentes du même alliage :

L (mm)	35	60	80	95
$(E_f - E_{0c})\, i_c$	102	104	105	101

Nous avons comparé ce résultat à celui qu'on obtient en utilisant un bécher de 250 cm^3, la solution étant agitée mécaniquement. Dans ce cas la position du pont de chlorure de potassium n'a pas d'importance, on trouve le même résultat que dans le cas d'une cellule tubulaire.

En outre nous avons vérifié que l'intensité critique est proportionnelle à la longueur du fil; le coefficient de proportionnalité k est égal à 0,1; I_c étant exprimé en milliampères et la longueur L en centimètres. Si d est le diamètre du fil $i_c = k/\pi d$; la densité anodique critique est alors indépendante de la surface de l'échantillon.

Les expériences effectuées sur les alliages RNC 0, RNC 30, RNC-Super Imphy ont confirmé les résultats précédents. Pour ces différents alliages le produit $(E_f - E_{0c})\, i_c$ a respectivement pour valeur 11,77, 61 mV/mA. Tous ces alliages ont une structure austénitique.

Influence de la température. — Nous avons étudié les variations de i_c, de E_f et du produit $(E_f - E_{0c})\, i_c$ en fonction de la température de la solution sulfurique pure; la température variait de 3 à 50°C. Avant d'être utilisée dans la cellule tubulaire; la solution corrosive parcourt 10 m de Klégétube plongés dans un thermostat à circulation d'eau; l'extrémité du pont de chlorure de potassium est placée au voisinage du fil à 10 mm de l'extrémité; la longueur du fil est de 70 mm. Nous avons trouvé les relations expérimentales suivantes :

$$\log E_f = at + b \qquad (E_f \text{ en mV/e. c. s.}),$$
$$i_c = a't + b' \qquad (i_c \text{ en mA/cm}^2),$$
$$\log (E_f - E_{0c})\, i_c = a''t + b''$$

a, a' et a'' sont des constantes indépendantes du débit de la solution, les droites obtenues pour différentes vitesses sont parallèles :

$$a = 2{,}26.10^{-2}, \qquad a' = 1{,}4.10^{-2}, \qquad a'' = 1{,}75.10^{-2},$$

b, b' et b'' sont des fonctions croissantes de la vitesse de la solution

$v = 3{,}5$ cm/s,	$v = 16{,}5$ cm/s,
$b = 1{,}08$,	$b = 1{,}3$,
$b' = 0{,}155$,	$b' = 0{,}20$,
$b'' = 1{,}64$,	$b'' = 1{,}69$.

Influence de la vitesse de circulation de la solution. — *a. Solution sulfurique pure.* — Nous opérons à température constante 19°C la position du pont de chlorure de potassium reste fixe (à 10 mm de l'extrémité). Les variations de $(E_f - E_{0c})\, i_c$ sont faibles; pour l'alliage RNC 1 nous obtenons les valeurs suivantes :

v (cm/s)	3	17,5	65	120
i_c (mA)	0,455	0,470	0,535	0,580
$(E_f$-$E_{0c})$ mV....	225	220	180	200
$(E_f$-$E_{0c})\, i_c$......	102	103	97	115

On peut conclure que lorsque la passivation apparaît, le produit $(E_f - E_{0c})\, i_c$ atteint une valeur caractéristique de l'échantillon de l'électrolyte, indépendante de la cellule utilisée et peu modifiée par les variations du débit de l'électrolyte.

b. Solution sulfurique en présence de sulfure. — Les solutions sulfuriques étant ni fortement réductrices, ni fortement oxydantes, il suffit de très petites quantités de substances réductrices en solution pour rendre actifs les aciers inoxydables; la présence d'un sulfure soluble favorisera une corrosion rapide en catalysant la réaction anodique. Nous avons opéré avec une solution sulfurique contenant des traces de sulfure alcalin (Na_2S, 9 H_2O). Nous avons étudié l'influence du débit pour différentes concentrations de sulfure; la longueur du fil était de 70 mm. L'extrémité du pont de chlorure de potassium était située à 5 mm de l'extrémité du fil. Soit v la vitesse de la solution, on trouve les relations expérimentales

$$\log i_c = \alpha \log v + \beta,$$
$$\log (E_f - E_{0c}) = \alpha' \log v + \beta',$$
$$\log (E_f - E_{0c})\, i_c = \alpha'' \log v + \beta'',$$

α, α', α'' sont des constantes indépendantes de la concentration en sulfure, les droites obtenues sont parallèles entre elles

$$\alpha = 0{,}145, \qquad \alpha' = 0{,}145, \qquad \alpha'' = 0{,}290 \quad \text{à } 19^{\circ}\text{C},$$

β, β', β'' croissent avec la concentration en sulfure.

Remarque. — Toutes les expériences ont été réalisées avec des solutions non désaérées.

Conclusion. — Dans une cellule tubulaire, pour des aciers inoxydables austénitiques, le potentiel de Flade et l'intensité critique varient lorsqu'on déplace la position du pont de chlorure de potassium, mais le produit de la différence entre le potentiel de Flade et le potentiel de corrosion par la densité de courant anodique critique ne dépend que de la nature de l'alliage et de celle de la solution; si l'on opère dans un bécher, la solution étant agitée mécaniquement, on obtient le même résultat. En solution sulfurique pure, la densité critique et le logarithme du potentiel de Flade varient linéairement en fonction de la température. La vitesse de circulation a relativement peu d'influence sur i_c, $E_f - E_{0c}$ si l'on opère avec une solution sulfurique pure, mais en présence d'un sulfure le logarithme de la densité critique, le logarithme de $E_f - E_{0c}$ et le logarithme de leur produit sont proportionnels au logarithme du débit de l'électrolyte.

(*) Séance du 20 mars 1967.

(1) T. P. Hoar et J.-C. Scully, *J. Electrochem. Soc.*, 111, n° 3, 1964, p. 348-351.

(*Laboratoire de Spectrographie, Métallurgie, Faculté des Sciences,* 118, *route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur l'électroadsorption du picrate d'octadécyltriméthyl-ammonium.* Note (*) de Mmes **Monique Dupeyrat** et **Jacqueline Michel**, présentée par M. Georges Champetier.

Le phénomène d'électroadsorption devrait, suivant l'hypothèse de Blank, être minime si les nombres de transport des ions dissous étaient les mêmes dans les deux solvants. Or le picrate d'octadécyltriméthylammonium, dont les nombres de transport sont pratiquement les mêmes dans l'eau et le nitrobenzène, présente entre ces deux phases, un effet d'électroadsorption très important, ce qui infirme l'hypothèse de Blank.

Lorsqu'on applique une différence de potentiel entre des électrodes respectivement plongées dans deux phases non miscibles suffisamment conductrices contenant une substance tensioactive ionisée, initialement à l'équilibre de partage, on observe généralement des modifications de la tension interfaciale variables avec le temps.

Ce phénomène a été signalé par Guastalla [(1), (2)], qui lui a donné le nom d'électroadsorption. Blank (3), étudiant le comportement du bromure de cétyltriméthylammonium à l'interface eau-nitrobenzène, a tenté d'expliquer le phénomène observé par une accumulation d'ions à l'interface provoquée par la différence des nombres de transport de ces ions dans chaque milieu. Lorsque le système est parcouru par un courant constant, cet auteur admet que l'excès d'ions à l'interface varie en fonction du temps suivant une loi simple de la forme

$$\Delta\Gamma = kq\sqrt{t},$$

dans laquelle $\Delta\Gamma$ est la différence entre les densités interfaciales à l'instant considéré et à l'instant initial, q la différence des nombres de transport du cation ou de l'anion dans chaque phase, t le temps et k un facteur de proportionnalité qui dépend du coefficient de partage, de la constante de diffusion des ions et de la différence entre la densité interfaciale et les concentrations instantanées au sein des solutions adjacentes.

Dans le présent travail, on s'est proposé d'examiner le rôle joué par la différence des nombres de transport en utilisant une substance tensioactive dont les ions ont le même nombre de transport dans chacune des phases. On ne devrait alors observer aucune électroadsorption.

On a choisi pour ce contrôle le picrate d'octadécyltriméthylammonium ($C_{18}^{+}Pi^{-}$), étudié à l'interface eau-nitrobenzène. Les nombres de transport des ions qui le constituent ont été calculés à partir des conductibilités équivalentes ioniques limites à 25° indiquées dans la dernière édition des tables de Landolt-Bornstein. On trouve les résultats suivants : eau, $n_{Pi} = 0{,}348$, $n_{C_{18}} = 0{,}652$; nitrobenzène, $n_{Pi} = 0{,}346$, $n_{C_{18}} = 0{,}654$.

La différence des nombres de transport $|n_{eau} - n_{nitrobenzène}| = |\Delta n| = 0{,}002$ est très faible et l'on peut s'attendre à ce que l'effet observé soit petit si l'hypothèse de Blank est exacte.

MÉTHODE DE MESURE. — Dans l'intention de déterminer l'excès de sel tensioactif à l'interface on effectue comme Blank des mesures de tension interfaciale (γ). L'application de la relation de Gibbs :

$$\Gamma = \frac{1}{RT}\left(\frac{d\gamma}{d \ln c}\right)_T \qquad (1)$$

devrait permettre de déduire la densité interfaciale correspondante si l'on connaît la courbe représentant les variations de la tension interfaciale en

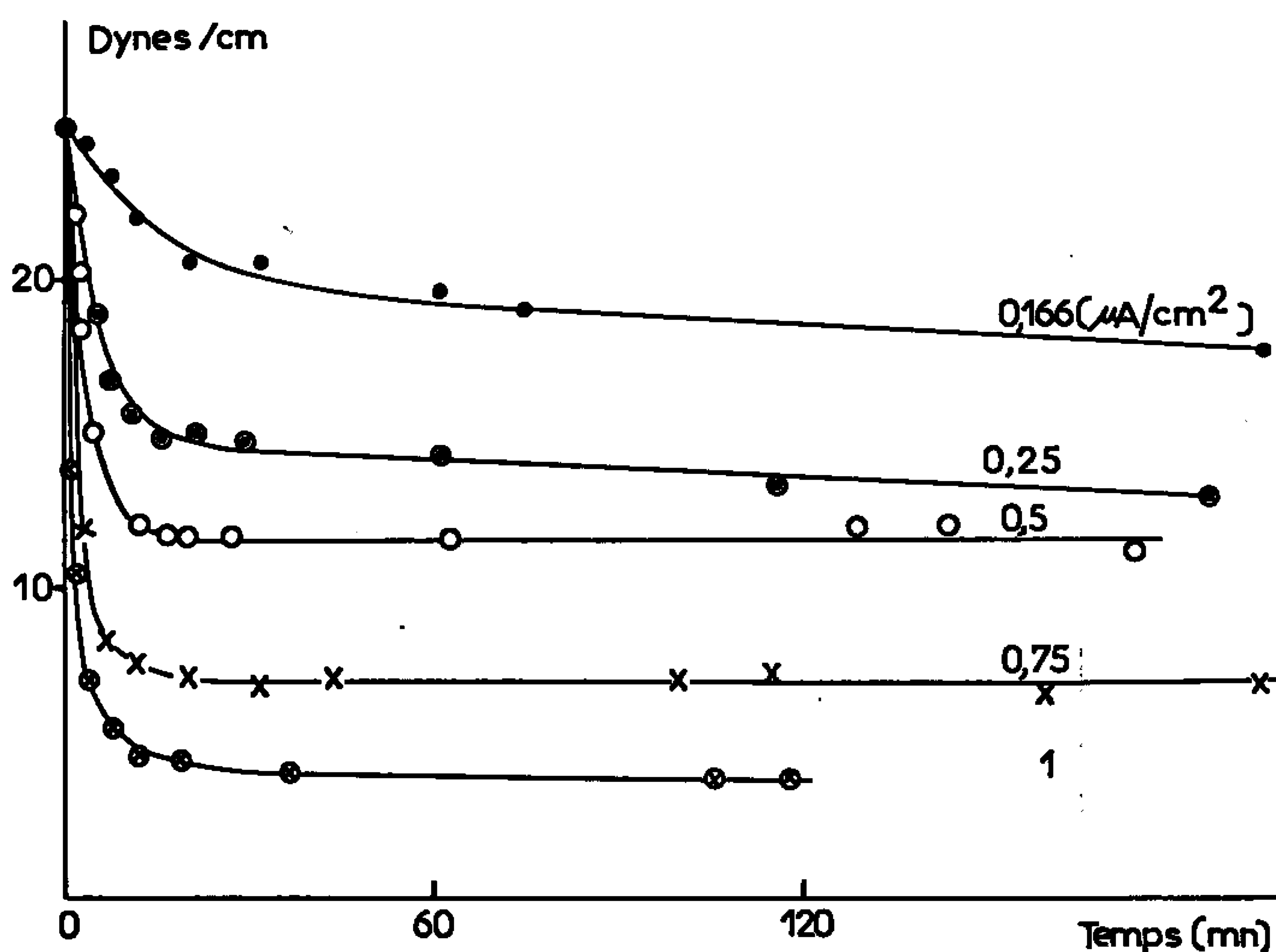


Fig. 1. — Variation de la tension interfaciale en fonction du temps pour diverses densités de courant. Picrate d'octadécyltriméthylammonium : 10^{-3} M.

fonction du logarithme de la concentration [4]. Mais cette relation n'est valable que dans un état d'équilibre. Or ce sont des états de régime qu'on étudie dans l'électroadsorption. Dans ces conditions, on admettra qu'on obtient un bon ordre de grandeur de Γ quand la densité de courant employée n'est pas trop forte.

On effectue la mesure de la tension interfaciale à l'aide d'un « étrier » paraffiné attaché à une balance de torsion. On a préféré cette technique à la méthode de la lame mouillable employée par Blank parce que cette dernière nécessite une mouillabilité préférentielle de la lame par une des phases, ce qui limite le domaine de concentrations dans lequel on peut l'utiliser [6].

On agite une solution de $C_{18}Pi$ dans le nitrobenzène avec un égal volume d'eau pour amener l'ensemble à l'équilibre de partage. Les concentrations indiquées dans la suite sont les concentrations des solutions dans le nitrobenzène avant mise en équilibre. On fait passer un courant d'intensité constante au moyen de deux électrodes de platine de dimensions presque égales à la section du bécher de mesure. L'électrode supérieure est percée d'un trou qui permet le passage de l'étrier.

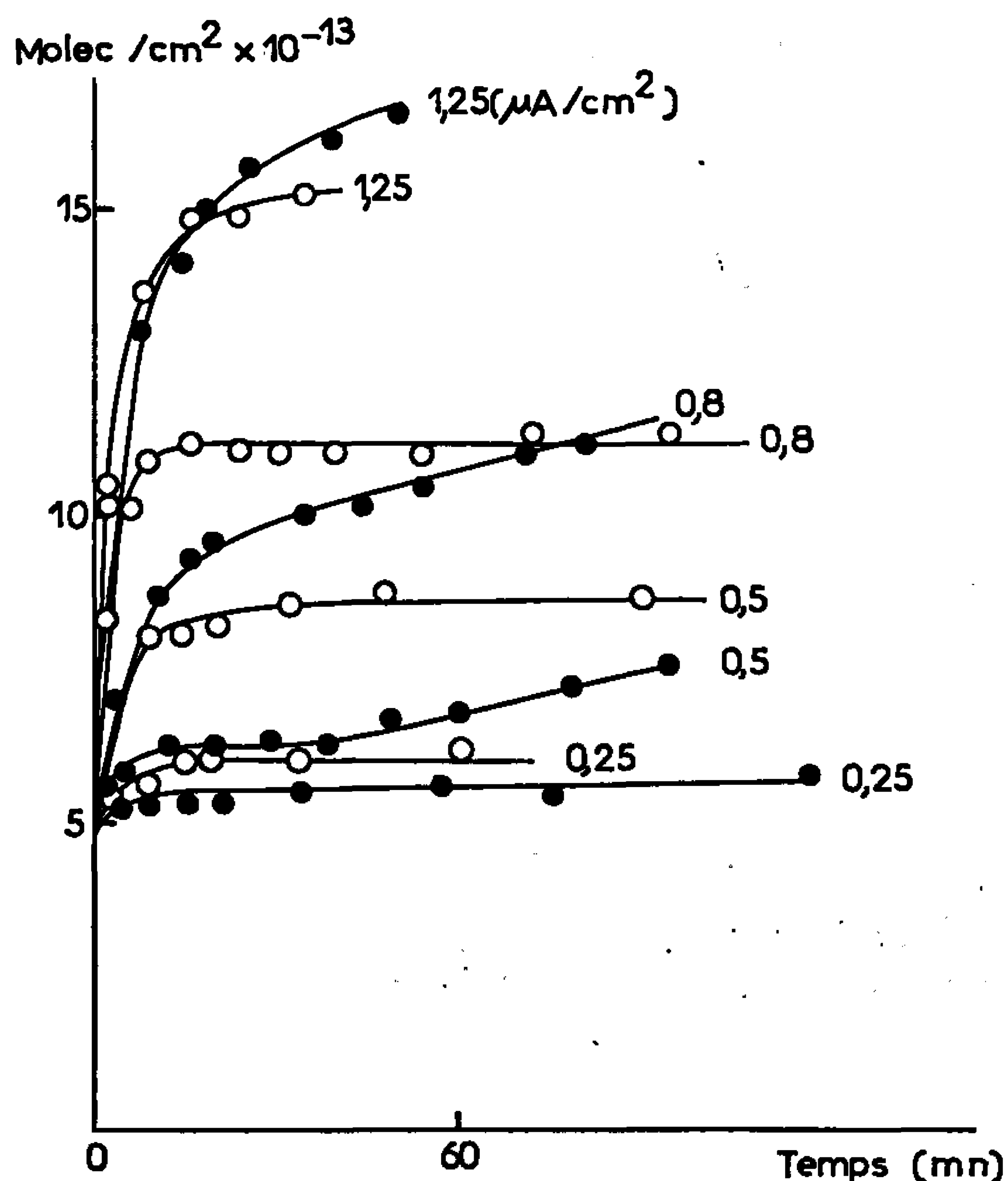


Fig. 2. — Variation de la densité interfaciale en fonction du temps pour diverses densités de courant. Bromure d'octadécyltriméthylammonium : $1,5.10^{-4}$ M (●). Picrate d'octadécyltriméthylammonium : $2 \quad .10^{-2}$ M (○).

Résultats expérimentaux. — L'électroadsorption obtenue avec le $C_{18}Pi$ est particulièrement intense et « brutale » (*fig.* 1) ce qui paraît exclure que l'hypothèse de Blank puisse rendre compte, à elle seule, de la totalité du phénomène.

On a alors comparé les variations de densité interfaciale observées, d'une part avec $C_{18}Pi$, d'autre part avec le bromure d'octadécyltriméthylammonium, $C_{18}Br$, pour lequel $|\Delta n| = 0,124$. Ces sels ont des coefficients de partage très différents : le coefficient de partage P (nitro-eau) est au moins 130 fois plus grand pour le picrate que pour le bromure. Pour que la comparaison soit valable, on a donc utilisé pour chacun des sels, des concentrations telles que les densités interfaciales initiales, calculées à

une constante près, à partir de la relation de Gibbs (1) appliquée aux courbes ($\gamma - \log c$), soient voisines. Les concentrations de sels dans l'eau sont alors, elles aussi, voisines. La figure 2 représente les résultats obtenus.

L'examen des courbes montre que, à densités de courant égales, la variation de densité interfaciale est plus importante pour le picrate que pour le bromure, alors que $\Delta n_{Br}/\Delta n_{Pi} \sim 60$. Si l'on compare des systèmes pour lesquels les concentrations en sel sont identiques, dans le nitrobenzène, la variation de densité interfaciale est beaucoup plus grande pour le picrate que pour le bromure. Il ne semble donc pas que la variation de densité interfaciale importante observée *au début* de l'électroadsorption soit en relation directe avec une accumulation due à la différence des nombres de transport des ions dans chaque phase.

On constate de plus qu'on arrive assez vite à un palier lorsqu'on utilise le picrate alors que la courbe continue à monter lorsqu'on étudie le bromure, phénomène qui, lui, pourrait s'expliquer par une accumulation de matière due au passage du courant. L'existence de ces paliers, à elle seule, infirme la validité de la loi proposée par Blank selon laquelle $\Delta\Gamma$ est proportionnel à $\sqrt{t}$.

En conclusion, si une accumulation de matière due à une différence des nombres de transport des ions joue un rôle dans l'électroadsorption, les expériences décrites semblent montrer que ce facteur n'est pas seul en cause.

(*) Séance du 20 mars 1967.

(1) J. Guastalla, *J. Chim. Phys.*, 53, 1956, p. 470.

(2) J. Guastalla, *Proc. 2nd Internat. Congr. Surface Activity*, III, Butterworths, London, 1957, p. 112.

(3) M. Blank, *Proc. 4th Internat. Congr. Surface Activity*, Bruxelles, 1964, Paper B II/10.

(4) D'après des considérations classiques (5), il semble qu'on devrait appliquer la relation de Gibbs en utilisant le coefficient 1/2RT. Toutefois, la validité de cette équation n'est pas certaine, aussi nous utiliserons dans la suite le coefficient 1/RT, en envisageant que les densités indiquées dans la suite puissent devoir être multipliées par un facteur constant.

(5) J. T. Davies et E. K. Rideal, *Interfacial Phenomena*, 2nd Edition, Academic Press, New York and London, p. 198.

(6) La mouillabilité de la lame par l'eau chargée de produits tensioactifs devient voisine de sa mouillabilité par le nitrobenzène.

(Laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

MAGNÉTOCHIMIE. — *Étude magnétique de polyacétylènes.*

Note (*) de M. SERGE FLANDROIS, transmise par M. Adolphe Pacault.

Le paramagnétisme des polyacétylènes, mesuré par R. P. E., suit la loi de Curie. Leur susceptibilité diamagnétique obéit à la loi d'additivité et ne varie pas avec la température. Par pyrolyse on obtient un carbone graphitable, mais une oxydation préalable du polymère, qui accroît le rendement en carbone, retarde la graphitation.

La polymérisation de l'acétylène en solides noirs insolubles est connue depuis de nombreuses années ([1]). Cependant ce n'est que récemment ([2]) qu'on a montré que ces polymères sont constitués de longues séquences linéaires de doubles liaisons conjuguées à configuration *trans*.

En raison de l'intérêt croissant suscité par les semi-conducteurs organiques, de nombreuses études ont été entreprises sur la préparation et les propriétés de ces produits dont les molécules devraient contenir un grand nombre d'électrons π délocalisés.

Les seules propriétés électroniques jusqu'à présent étudiées [([3]), ([4])] sont la résistivité (10^4 à $10^9 \Omega$.cm) et la résonance paramagnétique électronique à température ordinaire (nombre de centres : 10^{18} à 10^{19} par gramme). Nous avons donc mesuré la variation thermique du signal de résonance et de la susceptibilité diamagnétique en vue d'étudier la délocalisation électronique le long des chaînes du polymère.

PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS. — L'acétylène est envoyé sur des systèmes catalytiques du type Ziegler-Natta, plus précisément des mélanges de triéthylaluminium et de tétrachlorure de titane ou de titanate de butyle, en solution dans l'heptane. Quand l'absorption de l'acétylène est terminée, le produit de la réaction est lavé abondamment à l'heptane, au méthanol, à l'acide chlorhydrique dilué, à l'eau et à l'acétone, puis séché sous vide et conservé en atmosphère d'azote.

Nous avons ainsi préparé sept échantillons de polyacétylènes, trois avec $Ti(OBu)_4$ et quatre avec $TiCl_4$, en faisant varier la température de réaction de — 20 à + 70°C.

Des mesures de résistivité et de diffraction des rayons X ont montré que les polymères obtenus sont identiques à ceux de Natta ([2]) et Hatano ([3]). Les polyacétylènes préparés en employant $TiCl_4$ comme catalyseur sont amorphes, tandis que ceux qu'on obtient au moyen de $Ti(OBu)_4$ sont cristallins. Par ailleurs, il ne semble pas que la température de préparation des polymères ait une influence sur leur cristallinité.

RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE. — Nous avons vérifié que les raies obtenues sont de forme lorentzienne, avec une valeur du facteur de décomposition spectrale *g*, voisine de celle de l'électron libre.

TABLEAU I.

Catalyseur.	Température de préparation (°C).	ΔH (gauss).	$\chi_p.10^8$ (u. é. m./g).	Nombre de centres par gramme.	$-\chi.10^6$ (u. é. m./g).
$Al(C_2H_5)_3 + TiCl_4$	50	7,8	0,8	$3,8.10^{18}$	0,58
	25	7,8	1,3	6,2 »	0,59
	0	7,4	0,7	3,3 »	0,37
	—20	8,6	2,4	11,4 »	0,48
$Al(C_2H_5)_3 + Ti(OBu)_4$.	70	7,8	1,2	5,7 »	0,16
	25	3	4,0	19,0 »	0,48
	—20	3	2,8	13,3 »	0,41

Le tableau I rassemble les valeurs des largeurs de raie à mi-hauteur ΔH, des susceptibilités paramagnétiques et des nombres de centres correspondants.

Comme cela a déjà été observé [5] sur d'autres échantillons (polyacrylonitriles pyrolysés) contenant des doubles liaisons conjuguées, le signal de R. P. E. est saturé pour des puissances hyperfréquence relativement faibles (au-dessus de 10^{-3} W à température ordinaire et 10^{-4} W à 77°K). Cet effet, traduisant un temps de relaxation T_1 important, signifie que les spins sont faiblement couplés au réseau.

Par ailleurs, à la précision des mesures, la susceptibilité paramagnétique des polyacétylènes suit la loi de Curie de 77 à 300°K. Ils contiennent vraisemblablement des macroradicaux rendus stables par le haut degré de conjugaison et éloignés par empêchement stérique.

SUSCEPTIBILITÉ DIAMAGNÉTIQUE. — Les polyacétylènes, s'oxydant à l'air, sont introduits en atmosphère d'azote dans une coupelle de plexiglass munie d'un couvercle, l'étanchéité étant assurée par une mince couche de collodion. Le tableau I rassemble les valeurs de susceptibilités, calculées en tenant compte de la présence dans la coupelle de l'azote mélangé à la substance. La dispersion des valeurs obtenues (de — 0,1 à — 0,6. 10^{-6} u. é. m. C. G. S.) provient des impuretés minérales paramagnétiques que contiennent les polymères. La teneur en cendres des échantillons varie de 2 à 23 %. Par suite de leur insolubilité totale, les polyacétylènes ne peuvent être complètement débarrassés des oxydes de titane et d'aluminium provenant de l'hydrolyse des catalyseurs. Nous n'avons jamais pu abaisser les teneurs en cendres en dessous de 1 %.

Si l'on porte cependant les susceptibilités diamagnétiques (corrigées de χ_p) des polyacétylènes en fonction de leur teneur en cendres (*fig.* 1), on voit qu'ils se répartissent en deux groupes, à l'intérieur desquels $\bar{\chi}$ est proportionnelle à la teneur en cendres, avec une même valeur pour une teneur en cendres nulle (environ — 0,65. 10^{-6} u. é. m. C. G. S.). Cette valeur de la susceptibilité diamagnétique des polyacétylènes est en bon accord

avec celles qu'on peut calculer au moyen des systématiques magnétochimiques.

Par ailleurs, cette susceptibilité diamagnétique est invariante avec la température de 77 à 300°K. Il ne s'agit donc pas d'un diamagnétisme de porteurs de charge, lié à la délocalisation électronique.

Pyrolyse des polyacétylènes. — Nous avons pyrolysé sous argon, jusqu'à 2 500°C, un échantillon cristallin de polyacétylène [préparé à 25°C avec $Ti(OBu)_4$] et un échantillon du même polyacétylène préalablement oxydé par chauffage à l'air à 200°C pendant 1 h.

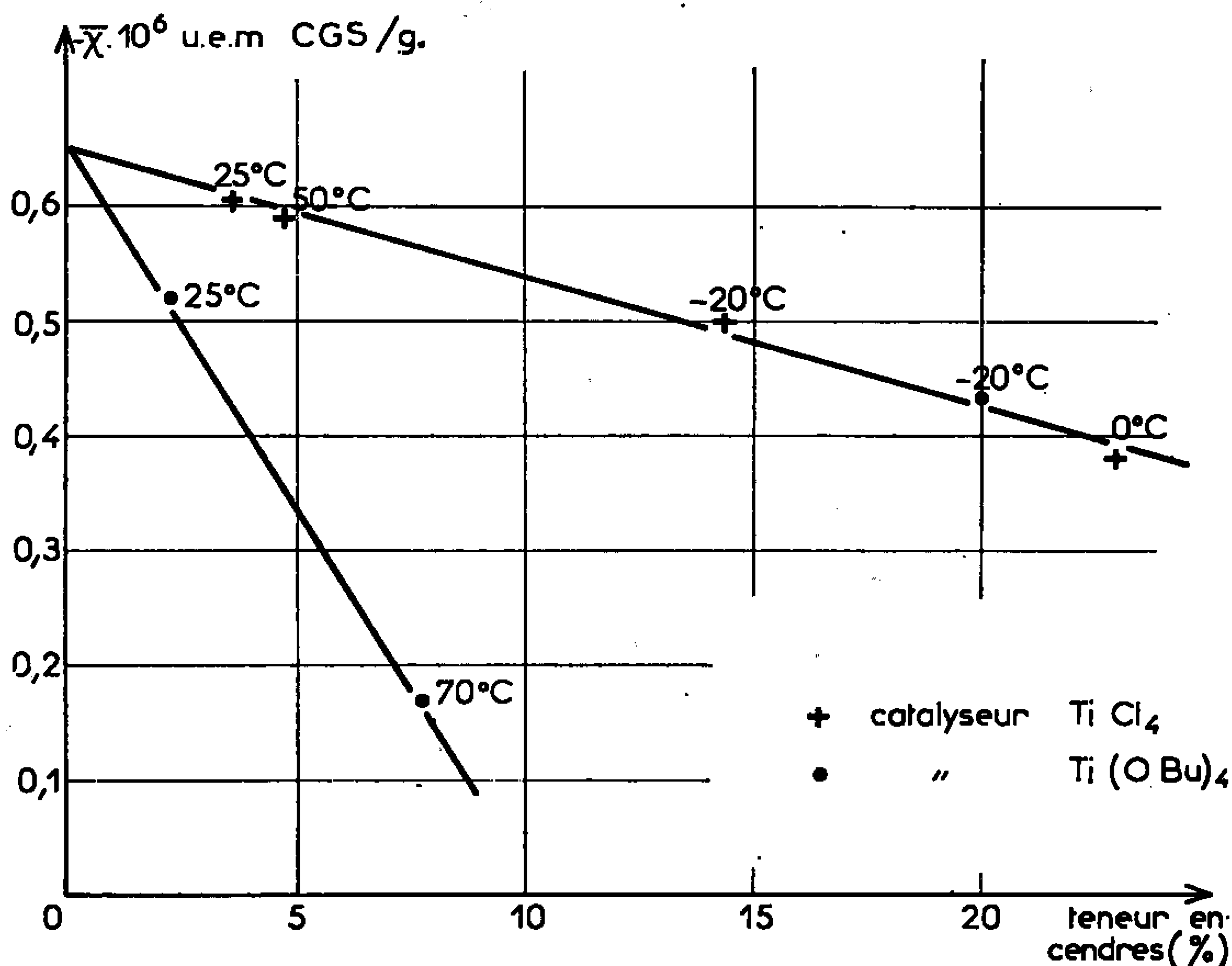


Fig. 1.

La figure 2 montre l'effet inhibiteur de l'oxygène sur la perte de poids. Cet effet, déjà observé (6) sur des copolymères de divinylbenzène et d'éthylvinylbenzène, peut être attribué à une réticulation plus importante, s'opposant à la dégradation thermique et aux scissions de chaînes qui provoquent le départ de produits volatils.

Les mesures magnétiques et cristallographiques semblent montrer que la tranformation par traitement thermique du polymère non oxydé s'effectue de la manière suivante. De 200 à 400°C se produirait une cyclisation aromatique des chaînes de polyacétylènes. La zone de fusion qu'on observe ensuite jusqu'à 500°C, permettrait une orientation appropriée de ces structures aromatiques, conformément à l'hypothèse de Kipling et Shooter (7) relative à la formation de carbones graphitables. Le produit carboné contiendrait alors des cristallites constitués de plans graphitiques

superposés, distants en moyenne de 3,44 Å. Par traitement thermique au-delà de 500°C on assiste au grossissement de ces cristallites et au rapprochement des plans graphitiques.

Le polymère oxydé se transforme en carbone sans fondre. La distance moyenne entre plans graphitiques n'est que de 3,42 Å à 2 500°C, au lieu

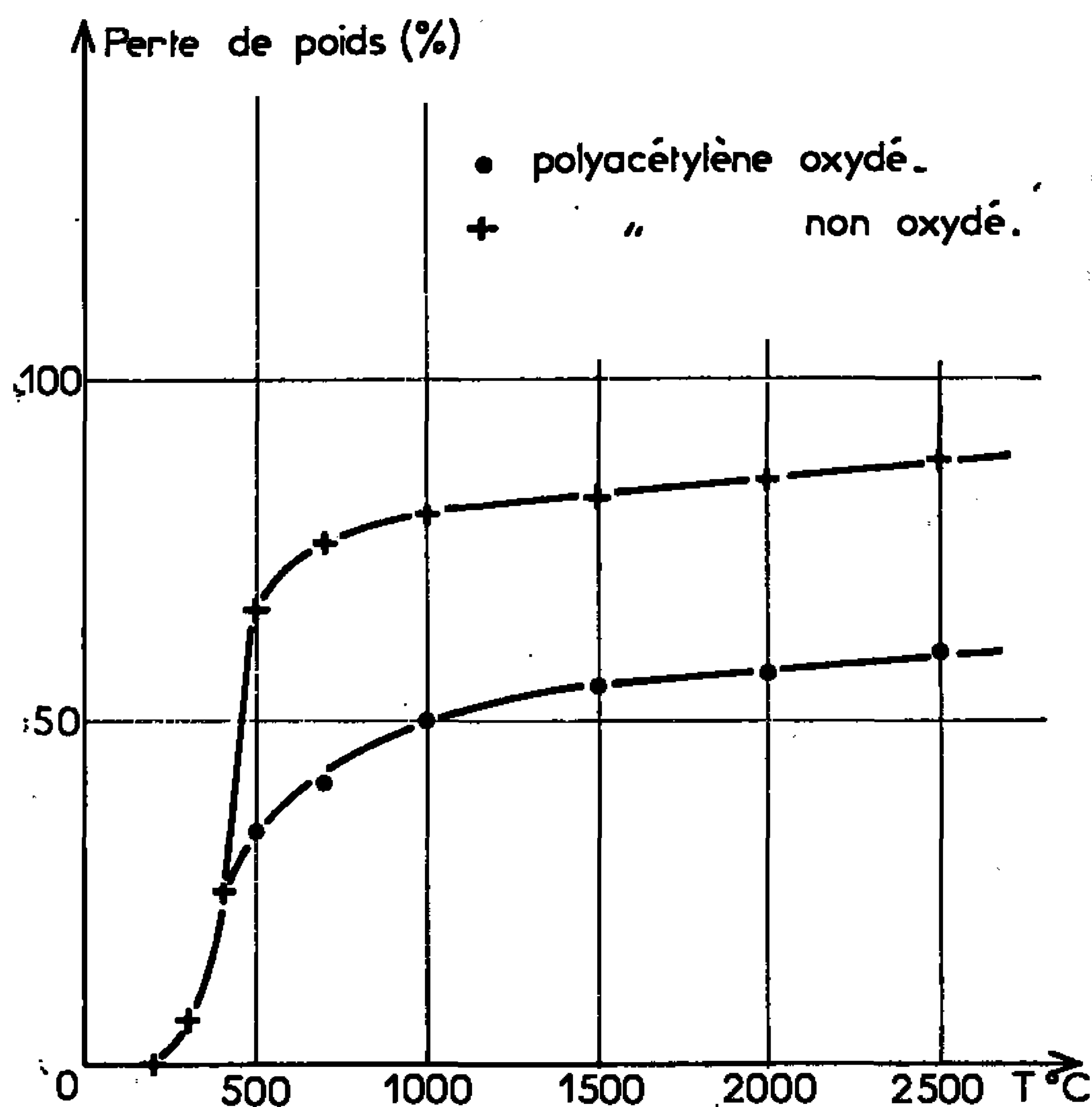


Fig. 2.

de 3,39 Å pour le polymère non oxydé. Ce résultat confirme la constatation générale ([8]) suivant laquelle des substances riches en oxygène fournissent des carbones non graphitables.

Cette Note constitue l'essentiel de résultats qui seront intégralement publiés dans ma thèse (n° 1258).

(*) Séance du 29 mars 1967.

([1]) A. Job et G. Champetier, *Comptes rendus*, 189, 1929, p. 1089; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 47, 1930, p. 279.

([2]) G. Natta, G. Mazzanti et P. Corradini, *Acti. Accad. Naz. Lincei Rendi*, Classe Sci. Fis. Mat. e Nat., 25, n° 3, 1958.

([3]) M. Hatano, S. Kambara et S. Okamoto, *J. Polymer Sc.*, 51, S 26, 1961.

([4]) W. H. Watson, W. C. Mc Mordie et L. G. Lands, *J. Polymer. Sc.*, 55, 1961, p. 137.

([5]) M. Nechtschein, *Proc. of the XIIth Colloque Ampère*, Bordeaux, 1963, p. 248; *J. Polymer Sc.*, Pt. C 4, 1964, p. 1367.

([6]) F. H. Winslow, W. O. Baker, N. R. Pape et W. Matreyer, *J. Polymer Sc.*, 16, 1955, p. 101.

([7]) J. J. Kipling et P. V. Shooter, *Second Conf. on Industrial Carbon and Graphite*, London, 1965, p. 15.

([8]) *Les Carbones*, I, Masson, Paris, 1965.

(*Institut de Magnétochimie, « Brivazac », Pessac, Gironde.*)

SPECTROCHIMIE. — *Étude de l'absorption du groupe* OH *libre dans la région de* 3 600 cm^{-1}. *Alcools aliphatiques primaires saturés.* Note (*) de Mme **Jacqueline Weinman** et M. **Serge Weinman**, présentée par M. Léon Velluz.

La bande ν(OH) libre des alcools aliphatiques primaires saturés est étudiée quantitativement. Les bandes composantes du doublet de l'éthanol, du *n*-propanol et du *n*-butanol ont un profil sensiblement lorentzien. L'intensité de la bande secondaire augmente de l'éthanol au *n*-butanol. Les résultats sont compatibles avec l'hypothèse d'une interaction intramoléculaire H—O...H.

Dans le cadre d'un travail portant sur l'absorption du groupe OH d'une centaine d'hydroxystéroïdes dans la région de 3 600 cm^{-1}, nous avons été amenés à reprendre l'étude des alcools aliphatiques primaires saturés. Depuis une trentaine d'années, bien des auteurs se sont attachés à préciser la fréquence au maximum d'absorption de la bande de vibration de valence ν(OH) libre de ces alcools, ainsi que la valeur du coefficient d'absorption intégré, calculé au moyen de différentes méthodes. Plus récemment, pour interpréter l'asymétrie de la bande ν(OH) libre des termes qui suivent le méthanol, un certain nombre d'hypothèses ont été proposées : isomérisme rotationnel (explication la plus fréquemment retenue) [([1]) à ([6])], bande de combinaison du groupe $—CH_2—O$ activé par la proximité du groupe OH ([7]), liaison intramoléculaire du type liaison hydrogène entre l'oxygène de l'hydroxyle et un hydrogène appartenant à un méthylène proche de l'hydroxyle ([8]).

Technique. — Les spectres sont enregistrés au moyen d'un spectrophotomètre « PEC 13 » (prisme en LiF, largeur spectrale de fente : 6 cm^{-1}, vitesse de rotation du miroir de Littrow : 20 cm^{-1}/mn, vitesse de déroulement du papier d'enregistrement : 4 cm^{-1}/cm). Les fréquences sont obtenues par interpolation du spectre de la vapeur d'eau ([9]); elles sont significatives à 1 cm^{-1} près. Les alcools (« Uvasole, Merck ») sont étudiés en solution dans le CCl_4 et dans le CS_2 (« Uvasole, Merck »), ces solvants étant préalablement déshydratés sur driérite. Les différentes concentrations ne s'écartent pas de plus de 0,4 % de la valeur 5.10^{-3} M choisie pour éviter toute association intermoléculaire.

Les mesures sont effectuées en plaçant une cuve de 20 mm d'épaisseur sur le faisceau de travail et une cuve de 5 mm d'épaisseur contenant le même liquide sur le faisceau de référence; ce procédé permet d'éliminer les pertes d'énergie dûes à la réflexion sur les interfaces. Les pertes d'énergie dues à la diffusion sont compensées en enregistrant d'abord le solvant pur entre 3 950 et 3 450 cm^{-1}, puis, ayant remplacé le solvant par la solution, en amenant les deux tracés en coïncidence en dehors des limites de l'absorption de l'eau et de la substance étudiée; cette manœuvre est effectuée en

TABLEAU I.

Fréquences et coefficients d'absorption intégrés des alcools aliphatiques primaires saturés.
(Concentration 5.10⁻³ M; trajet optique : 15 mm.)

	ν_a.	ν_{I}.	ν_{II}.	$\Delta\nu$.	$A^{\infty}_{0(t)}$.	$A^{\nu_2}_{\nu_1(t)}$.	$A^{\nu'_2}_{\nu'_1(\mathrm{I})}$.	$A^{\nu''_2}_{\nu''_1(\mathrm{II})}$.	$1-\dfrac{A^{\nu'_2}_{\nu'_1(\mathrm{I})}}{A^{\nu_2}_{\nu_1(t)}}$.
	(cm⁻¹).				(cm².mol⁻¹.s⁻¹.10⁷).				
CCl_4 :									
Méthanol....	3 645	–	–	–	1,82	1,78	–	–	0
Éthanol.....	3 632	3 637	3 634	–	2,24	1,98	1,72	0,26	0,13
n-propanol...	3 639	3 639,5	3 625,5	14	2,42	2,00	1,64	0,36	0,18
n-butanol....	3 639	3 639,5	3 625,5	14	2,42	2,03	1,61	0,42	0,21
CS_2 :									
Méthanol....	3 630,5	–	–	–	1,86	1,81	–	–	0
Éthanol.....	3 623,5	3 624,5	3 613	11,5	2,27	1,99	1,64	0,35	0,18
n-propanol...	3 626	3 626,3	3 611	15,3	2,43	2,03	1,61	0,42	0,21
n-butanol....	3 626	3 626,5	3 612	14,5	2,41	2,05	1,58	0,47	0,23

ν_a : fréquence apparente de la bande totale;
ν_{I} : fréquence de la bande I, bande située du côté des hautes fréquences;
ν_{II} : fréquence de la bande II, bande située du côté des basses fréquences;
$\Delta\nu$: intervalle $\nu_{\mathrm{I}}-\nu_{\mathrm{II}}$;
$A^{\infty}_{0(t)}$: coefficient d'absorption intégré de la bande totale calculé au moyen de la formule de Lorentz;
$A^{\nu_2}_{\nu_1(t)}$: coefficient d'absorption intégré donné par la mesure de l'aire totale;
$A^{\nu'_2}_{\nu'_1(\mathrm{I})}$ et $A^{\nu''_2}_{\nu''_1(\mathrm{II})}$: coefficients d'absorption intégrés donnés respectivement par la mesure de la bande I et de la bande II.

Chaque résultat est la moyenne de plusieurs mesures : 20 pour le méthanol (écart moyen : 5 %); 5 pour les autres alcools (écart moyen : 3 %).

augmentant le taux d'amplification du signal du spectrophotomètre. Les spectres sont reconstruits point par point en $\log(I_0/I) = f(\nu)$ cm⁻¹. La présence d'un faible pourcentage d'eau dans les solutions est difficilement évitable. La connaissance des intensités relatives des deux bandes de l'eau permet d'effectuer une correction par reconstruction et soustraction graphique. Le coefficient d'absorption intégré est obtenu par la mesure de l'aire des bandes entre les limites de l'absorption. Pour la bande totale, cette valeur $A^{\nu_2}_{\nu_1(t)}$ est comparée au coefficient d'absorption intégré $A^{\infty}_{0(t)}$ calculé au moyen de la formule

$$\mathrm{Log}\left(\frac{I_0}{I}\right)_\gamma = \frac{\mathrm{Log}\left(\frac{I_0}{I}\right)_{\nu_m}}{1+4(\nu-\nu_m)^2 g^{-2}},$$

où I_0 est l'énergie incidente; I, l'énergie transmise; ν_m, la fréquence au maximum d'absorption et g, la largeur à mi-hauteur.

RÉSULTATS. — En premier lieu, nous avons constaté, en nous limitant à l'étude du *n*-propanol, que la loi de Beer-Lambert est vérifiée pour les concentrations : 5, 2,5, 1,25 et 0,625.10⁻³ M et pour les trajets optiques : 15, 10, 8 et 5 mm.

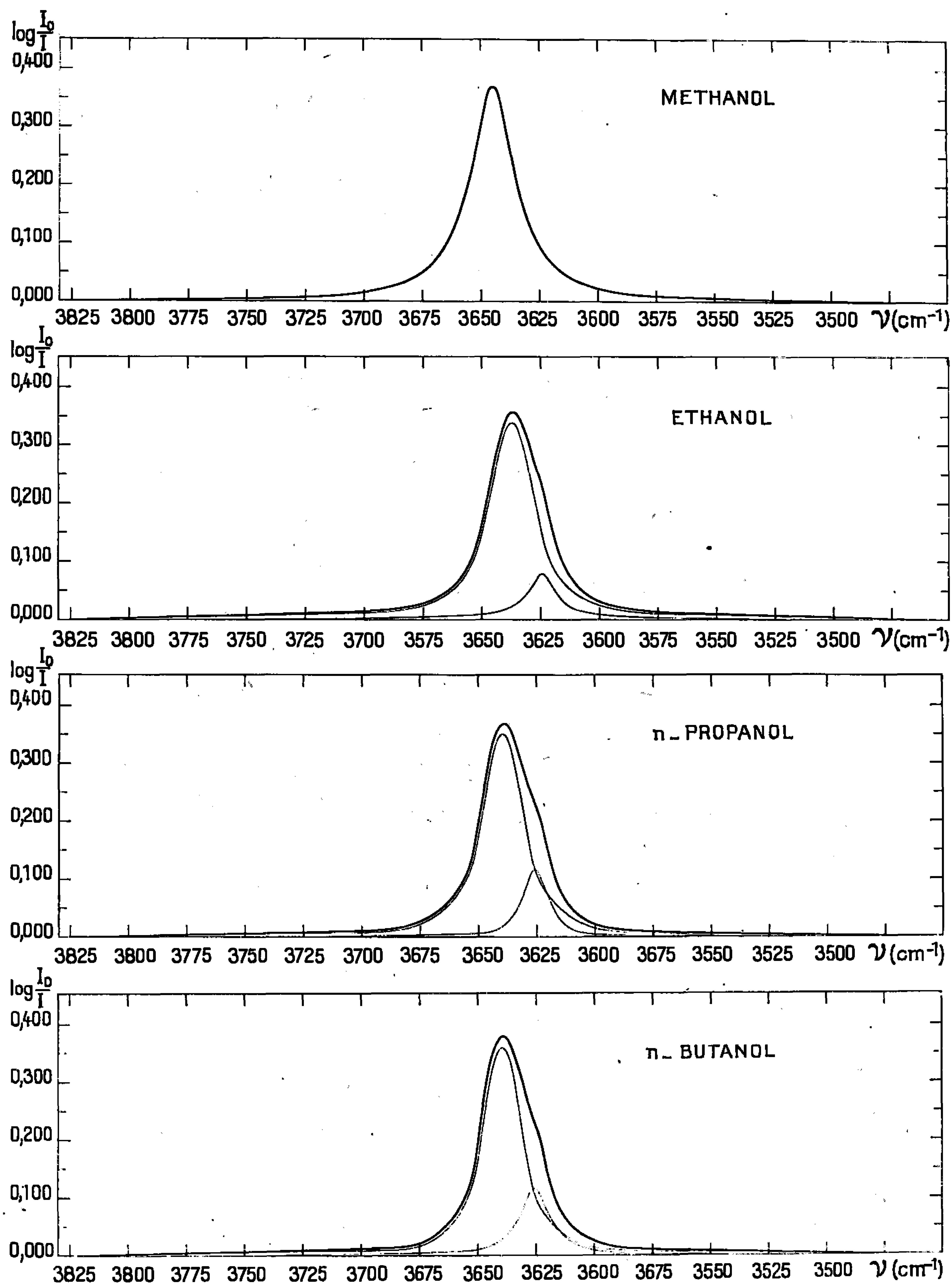


Fig. 1.

Bande de vibration de valence O—H libre des alcools aliphatiques primaires saturés (CCl_4).
En trait gras : contour expérimental; en traits fins : bandes composantes.

Les résultats de nos mesures sont groupés dans le tableau I. Le méthanol donne une bande symétrique presque parfaitement lorentzienne ; nous négligeons un épaulement à peine visible dans le CCl_4, plus net dans le CS_2, distant d'environ 6 à 8 cm^{-1} du ν_m, du côté des basses fréquences, pour la raison que cette observation se situe à la limite de la sensibilité de la technique utilisée ici. En ce qui concerne les trois alcools suivants, l'asymétrie de la bande fausse la valeur de $A^{\infty}_{0(l)}$. Par contre, les bandes composantes suivent sensiblement le profil lorentzien comme on peut le voir sur la figure 1. Il est intéressant de constater que, pour ces alcools, l'intensité de la bande II augmente régulièrement de l'éthanol au *n*-butanol au détriment de la bande I, l'aire totale variant très peu. Nous exprimons l'importance de la bande secondaire au moyen du rapport $1 - A^{\nu'_1}_{\nu_1}\,\mathrm{I}/A^{\nu_2}_{\nu_1(l)}$, égal à 0 en l'absence de bande secondaire et d'autant plus proche de 1 que la bande II est plus intense. De l'éthanol au *n*-butanol, ce rapport croît de 6 %. Les résultats sont parallèles dans les deux solvants utilisés.

L'hypothèse formulée par Saïer et coll. ([8]) pour interpréter ces doublets nous semble très plausible. Nous y ajoutons l'hypothèse de la contribution d'une forme ionique O^-H^+ à côté de la forme covalente O—H, la forme ionique favorisant la formation de liaison intramoléculaire entre l'oxygène de l'hydroxyle et un hydrogène que la conformation de la molécule rapproche particulièrement. Il en résulte une perturbation de la vibration du groupe OH. Il apparaît ici que la bande II devient plus intense lorsque la chaîne aliphatique s'allonge, ce qui permet, par repliement de celle-ci, le rapprochement de groupes d'atomes. D'autre part, la bande II est relativement plus intense dans le solvant le plus polaire (CS_2), ce qui peut s'expliquer par une augmentation de la proportion de forme ionique et, par conséquent, de la probabilité d'une interaction intramoléculaire H—O...H.

(*) Séance du 13 mars 1967.

([1]) R. Piccolini et S. Winstein, *Tetrahedron Letters*, 13, 1959, p. 4.
([2]) M. Oki et H. Iwamura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 32, 1959, p. 950.
([3]) P. Arnaud et Y. Armand, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1426.
([4]) F. Dalton, G. D. Meakins, J. H. Robinson et W. Zaharia, *J. Chem. Soc.*, 305, 1962, p. 1566.
([5]) H. S. Aaron et C. P. Rader, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 3046.
([6]) J. Fruwert, G. Hauschmann et G. Geiseler, *Z. Physik. Chem.*, 228, 1965, p. 277.
([7]) T. D. Flynn, R. L. Werner et B. M. Graham, *Austr. J. Chem.*, 12, 1959, p. 575.
([8]) E. L. Saïer, L. R. Cousins et M. R. Basila, *J. Chem. Phys.*, 41, 1964, p. 40.
([9]) I. U. P. A. C., *Table of Wawe Numbers for the calibration of infrared spectrophotometers*, Butterworth, London, 1961.

(*Laboratoire de Chimie physique biologique* R. 217, *Faculté de Médecine*, *45, rue des Saints-Pères, Paris,* 6e.)

SPECTROCHIMIE MOLÉCULAIRE. — *Spectre infrarouge et structure de quelques pyridylcétimines.* Note (*) de Mme **Raymonde Mathis-Noël**, MM. **Philippe Puig** et **Pierre Bourbon**, transmise par M. Jean Lecomte.

L'examen des spectres d'absorption infrarouge met en évidence la présence d'énamine dans les butylcétimines en quantité décroissante, depuis la pyridyl-2 butylcétimine jusqu'à la phénylbutylcétimine, selon le schéma suivant :


Py-2 > Py-4 ≫ Py-3 ≫ Phényl.

Nous avons étudié, par spectroscopie infrarouge, la structure de quelques pyridylcétimines qui ont été décrites par l'un de nous [1], afin d'essayer de voir si le spectre s'accorde avec la structure cétimine —C=NH ou avec la structure énamine —C=CH.


NH_2

Les composés étudiés sont les suivants :

(I) Pyridyl-2 butylcétimine;
(II) Pyridyl-4 butylcétimine;
(III) Pyridyl-2 éthylcétimine;
(IV) Pyridyl-4 éthylcétimine;
(V) Phénylbutylcétimine;
(VI) Pyridyl-3 butylcétimine.

Les fréquences des bandes d'absorption les plus caractéristiques de ces composés sont rassemblées dans le tableau I. Nous avons étudié également, comme termes de comparaison, quelques diarylcétimines, qui ne peuvent pas exister sous la forme énamine :

(VII) Diphénylcétimine;
(VIII) Pyridyl-2 phénylcétimine;
(IX) Pyridyl-3 phénylcétimine;
(X) Pyridyl-4 phénylcétimine.

Les spectres ont été enregistrés au moyen d'un spectrographe « Perkin-Elmer », modèle 125, à l'état pur, sous une épaisseur de 26 μ et, dans les régions de 3 000-3 500 cm^{-1} et de 6 000-7 000 cm^{-1}, en solution dans le tétrachlorure de carbone anhydre.

1. Diarylcétimines [(VII), (VIII), (IX) et (X)]. — Pickard et Polly [2] ont étudié l'absorption infrarouge de cétimines diarylées $(Ar)_2C=NH$, vraisemblablement à l'état condensé; ils signalent, dans la région de 3 μ, une forte absorption correspondant à des groupements NH fortement associés, et placent la bande de vibration $\nu_{C=N}$ à 1603 cm^{-1}. Nous avons

observé : entre autres, pour la diphényleétimine (VII) les bandes d'absorption suivantes :

— dans le domaine 1500-1700 cm^{-1}, trois bandes, une d'intensité moyenne à 1658 cm^{-1} que nous pensons pouvoir attribuer à la vibration de valence $\nu_{C=N}$ et deux bandes fortes à 1600 et 1565 cm^{-1} qu'on peut identifier respectivement avec une vibration du cycle benzénique et avec une vibration du système conjugué C_6H_5—C— ;



N

— vers 3 200-3 300 cm^{-1} un fond d'absorption étalé de 3 350 à 3180 cm^{-1}, sur lequel se détachent une bande fine d'intensité moyenne à 3 253 cm^{-1} et une seconde bande plus large vers 3 210 cm^{-1}; la solution dans le tétrachlorure de carbone montre une seule bande, à ailes larges, à 3262 cm^{-1} ; la fréquence de celle-ci ne se modifie pas quand on augmente la dilution; elle est vraisemblablement due à la transition fondamentale $\nu_{0\text{-}1}(l)$ de la vibration de valence du groupement NH libre; la bande à 3 210 cm^{-1} du liquide pur peut être attribuée à la vibration de valence du groupement NH associé. La solution dans le tétrachlorure de carbone montre à 6 360 cm^{-1} l'harmonique $\nu_{0\text{-}2}(l)$ de la vibration de valence NH (libre). Le rapport A_{01}/A_{02} des intensités des bandes $\nu_{0\text{-}1}(l)$ et $\nu_{0\text{-}2}(l)$ est de l'ordre de 4; ceci suggère pour le groupement NH une acidité voisine de celle de la dibenzylamine [3].

Les spectres des composés (VII), (VIII), (IX), (X), appellent les remarques suivantes :

1° Le groupement C=NH donne lieu à deux types de bandes de valence NH, correspondant au groupe NH libre vers 3 250 cm^{-1} et au groupe NH associé vers 3 200 cm^{-1}. Toutefois, la pyridyl-2 phénylcétimine ne montre que la bande à 3 200 cm^{-1}, et la dilution ne fait pas apparaître la bande à 3 250 cm^{-1}; le groupement NH est vraisemblablement lié intramoléculairement à l'azote pyridinique. Par contre, l'association des groupements NH de (IX) et (X) est rompue par dilution. Quant à la diphényleétimine (VII), elle montre la bande ν_{NH} (libre) même à l'état condensé.

2° la bande $\nu_{0\text{-}2\,(NH)}$ est assez intense.

3° la bande $\nu_{C=N}$ est à 1660 cm^{-1} dans (VII), (IX), (X), mais on la trouve à 1694 pour le composé (VIII), en raison peut-être de l'association intramoléculaire NH...N; des effets analogues ont été observés par Bellamy [4].

2. Les composés (I), (II), (III) et (IV). — Le spectre le plus aisément interprétable est celui du composé (IV); il ressemble à ceux des composés (VII) à (X), et montre à 1661 et 3 200 cm^{-1} les bandes de vibration de valence du groupement C=NH; en solution dans le tétrachlorure de carbone, la bande ν_{NH} (libre) apparaît à 3 263 cm^{-1}; l'harmonique $2\nu_{NH}$ à 6 370 cm^{-1} est assez intense.

TABLEAU I.

		$\nu_{C=N}$ / $\nu_{C=C}$ NH.	ν_{NH} (condensé).	ν_{NH} (CCl_4).		$2\nu_{NH}$.
(I)	(2-pyridyl)—C(=NH)—$(CH_2)_3$—CH_3.	1 695 F	3 460	3 520	3 460	6 400 tf
		1 660 tf	3 350	et		6 345 f
		1 643	3 220 f	3 400	3 360	6 310 tf
(II)	(4-pyridyl)—C(=NH)—$(CH_2)_2$—CH_3.	1 695 F	3 440	3 530	3 457	6 410 f
		1 660 f	3 340	et		»
		1 642	3 215 aF	3 414	3 370	6 350 f
		1 625	—	3 252 m		»
(III)	(2-pyridyl)—C(=NH)—CH_2—CH_3...	1 695 m	3 447	3 472	3 400	6 400 f
		1 660 tf	3 356	et		6 360 f
		1 645	3 210 m	3 370	3 258	6 290 f
(IV)	(4-pyridyl)—C(=NH)—CH_2—CH_3...	1 666 aF	3 200	3 263		6 370 m
(V)	C_6H_5—C(=NH)—$(CH_2)_3$—CH_3.	1 658 m	3 253	—		—
		1 600 F	3 210	3 262		6 360 m
		1 565 F	—	—		—
(VI)	(3-pyridyl)—C(=NH)—$(CH_2)_3$—CH_3.	1 694 aF	3 211	3 214		6 367 m
		1 603 F	—	—		—
(VII)	C_6H_5—C(=NH)—C_6H_5.....	1 660 m	3 260	3 266		6 373 m
		1 603 F	3 210	—		—
(VIII)	(2-pyridyl)—C(=NH)—C_6H_5.....	1 664 m	3 250	3 266		6 373 m
		1 603 F	3 200	—		—
(IX)	(3-pyridyl)—C(=NH)—C_6H_5.....	1 685 F	3 440	3 530	3 452	6 400 f
		1 650 f	3 340	et		6 345 m
		1 640 f	3 220	3 410	3 366	—
		—	—	3 250		—
(X)	(4-pyridyl)—C(=NH)—C_6H_5.....	1 690 m	3 440	3 532	3 456	6 400 f
		1 655	3 340	et		6 350 m
		1 645	3 217 F	3 416	3 370	—
		—	—	3 250		—

ν en cm^{-1}; F, forte; aF, assez forte; m, moyenne; f, faible; tf, très faible.

Le composé (I), à l'état condensé, montre des bandes fortes à 1643, 3 350 et 3 460 cm^{-1}, qu'on attribue aux vibrations de valence C=C et de valence NH du groupement énamine —C=C(NH_2). Deux bandes faibles à 1660 et 3 220 cm^{-1} indiquent la présence d'une faible proportion de forme cétimine. En solution diluée dans le tétrachlorure de carbone, on observe le doublet du groupement NH_2 non associé à 3 520 et 3 400 cm^{1-}, à côté du doublet 3 550-3 460 qui persiste. Les harmoniques des bandes

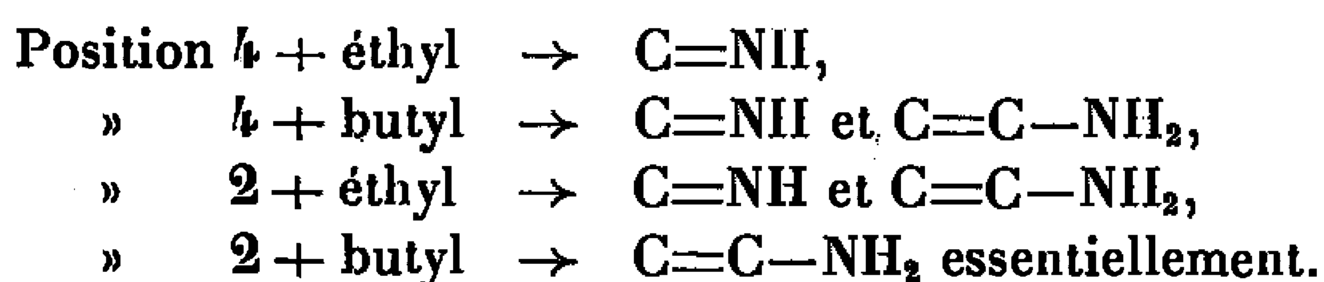
de valence NH vers 6 400 cm^{-1} sont très peu intenses. Le composé (I) apparaît donc comme essentiellement sous forme énamine.

Les spectres des composés (I) et (III) montrent un mélange des deux formes, la forme cétimine étant plus importante dans (II) que dans (III).

Les composés existant partiellement sous forme énamine présentent tous à 1690-1695 cm^{-1} une bande dont l'interprétation reste difficile.

3. Étude comparative des composés (I), (II), (V) et (VI). — Ces composés — qui comprennent tous un groupement butyle lié à la fonction cétimine ou énamine — montrent tous deux formes. Cependant les spectres indiquent que l'intensité de la bande ν_{NH} du groupement C=NH (cétimine) augmente dans l'ordre pyridyl-2 butylcétimine, pyridyl-4 butylcétimine, pyridyl-3 butyleétimine phénylbutylcétimine.

En conclusion, les spectres infrarouges semblent montrer la réalité de la tautomérie imine-énamine dans les alcoyl-pyridylcétimines. La forme cétimine se trouve favorisée quand le groupement cétimine existe dans la position 4 par rapport à l'azote pyridinique et quand le reste alcoyle est un éthyle. La forme énamine s'observe davantage quand il s'agit d'un reste butyle et quand le groupe cétimine se place en position 2 sur le noyau pyridinique.



Position 4 + éthyl → C=NH,
» 4 + butyl → C=NH et C=C—NH_2,
» 2 + éthyl → C=NH et C=C—NH_2,
» 2 + butyl → C=C—NH_2 essentiellement.

Le taux de forme cétimine dans l'équilibre tautomère pour les butylarylcétimines décroît dans l'ordre :



Py-2 → Py-4 → Py-3 → Phényl.

(*) Séance du 29 mars 1967.
(1) Ph. Puig, *Thèse*, Toulouse (Sciences), 1965.
(2) P. L. Pickard et G. W. Polly, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 5169.
(3) R. A. Russell et H. W. Thompson, *Proc. Roy. Soc.*, 234 A, 1956, p. 318.
(4) L. J. Bellamy, *The Infra-red spectra of Complex Molecules*, Methuen and Co Ltd, London, p. 285.

(*Chimie physique II, Faculté des Sciences,*
118, *route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne*
et *Faculté de Médecine et de Pharmacie, Toulouse, Haute-Garonne.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Préparation de monocristaux d'alliage fer-chrome par cémentation de monocristaux de fer par le chrome. Relations d'orientations avant et après traitement.* Note (*) de MM. **Marc Lassus, Michel Papapietro** et **Gilbert Monnier**, transmise par M. Marcel Prettre.

Un traitement de cémentation en phase gazeuse par le chrome à 1050°C, comportant une mise en température progressive des échantillons, ne modifie pas la forme et l'orientation des monocristaux de fer initiaux. Ce traitement permet la préparation de monocristaux d'alliage fer-chrome d'orientation connue.

L'étude du processus de formation des couches de diffusion fer-chrome au cours d'un traitement de cémentation en phase gazeuse nous a conduits à cémenter par le chrome des monocristaux de fer.

La technique O.N.E.R.A. utilisant la réduction du fluorure de chrome gazeux à la surface du fer [1] a été retenue pour ces essais. Du point de vue thermique, ce procédé peut être décomposé en trois temps :

1. une période de montée en température au cours de laquelle une réaction chimique de transport s'amorce entre une charge de chrome pur et des éprouvettes de fer placées à proximité;
2. un maintien isotherme à 1050°C qui permet aux atomes de chrome apportés à la surface des éprouvettes de diffuser dans le réseau cristallin du fer;
3. un refroidissement des éprouvettes dans l'enceinte de cémentation.

A 1050°C, la structure du fer reste austénitique tant que la concentration en chrome est inférieure à la valeur limite $C_\gamma = 12\ \%$ en poids. La structure de l'alliage de surface devient ferritique dès que la concentration en chrome dépasse la valeur $C_\alpha = 13\ \%$ en poids (*fig.* 1). L'épaisseur de cette couche ferritique est fonction de la durée du traitement de diffusion.

EXPLICATION DE LA PLANCHE.

Fig. 1. — Éprouvette avant et après cémentation.

a. Fer Armco recuit 24 h à 950°C dans l'hydrogène, allongé de 3 % et recuit 48 h à 880°C dans l'hydrogène. Attaque nital.

b. Même éprouvette cémentée par le chrome à 1050°C. Attaque $FeCl_3 + HCl$.

Fig. 2. — Diagrammes de Laue de trois grains.

A-B-C : avant cémentation.

A_c-B_c-C_c : après cémentation.

Réduits six fois à la reproduction.

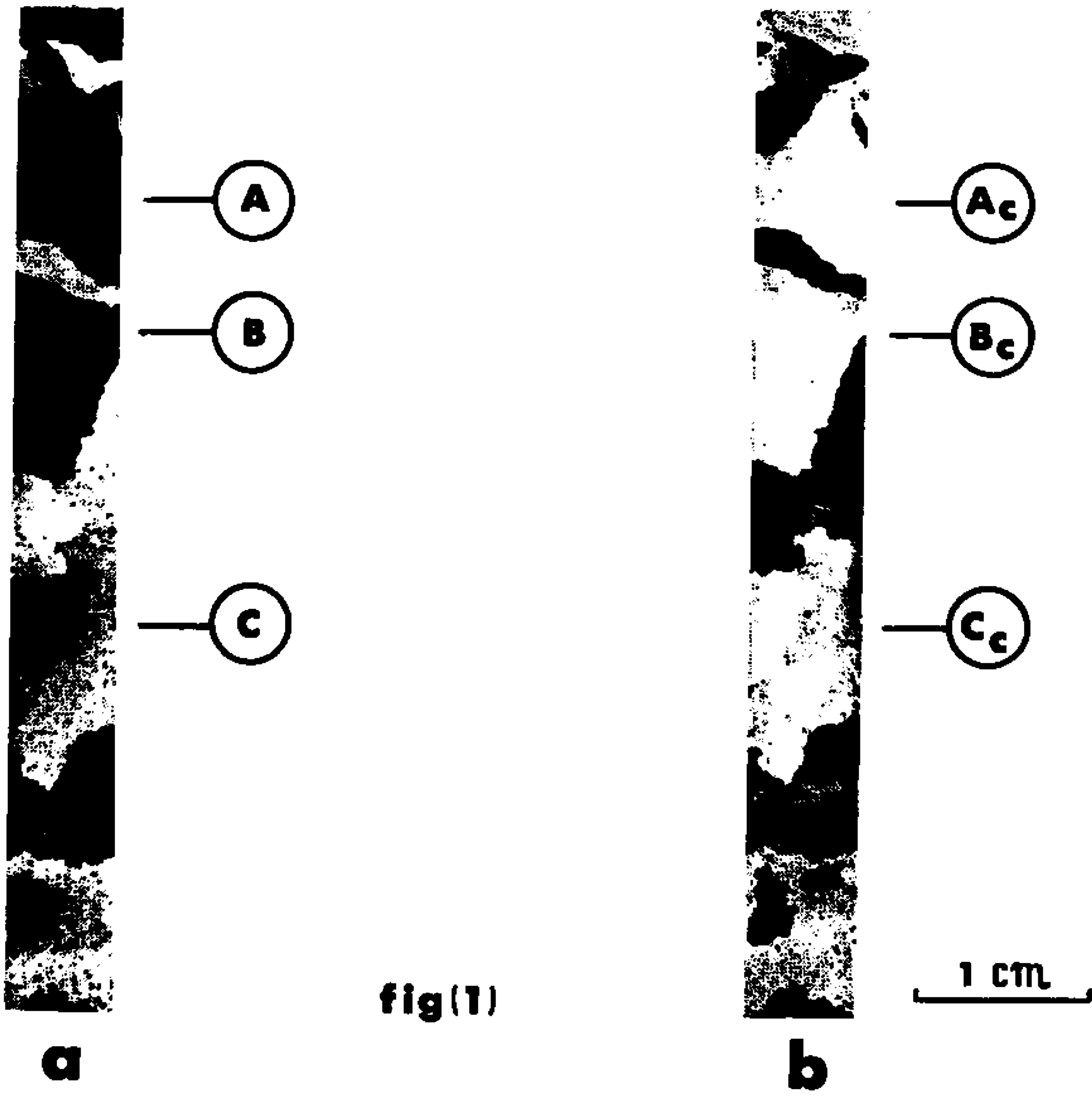


fig (1)

a b

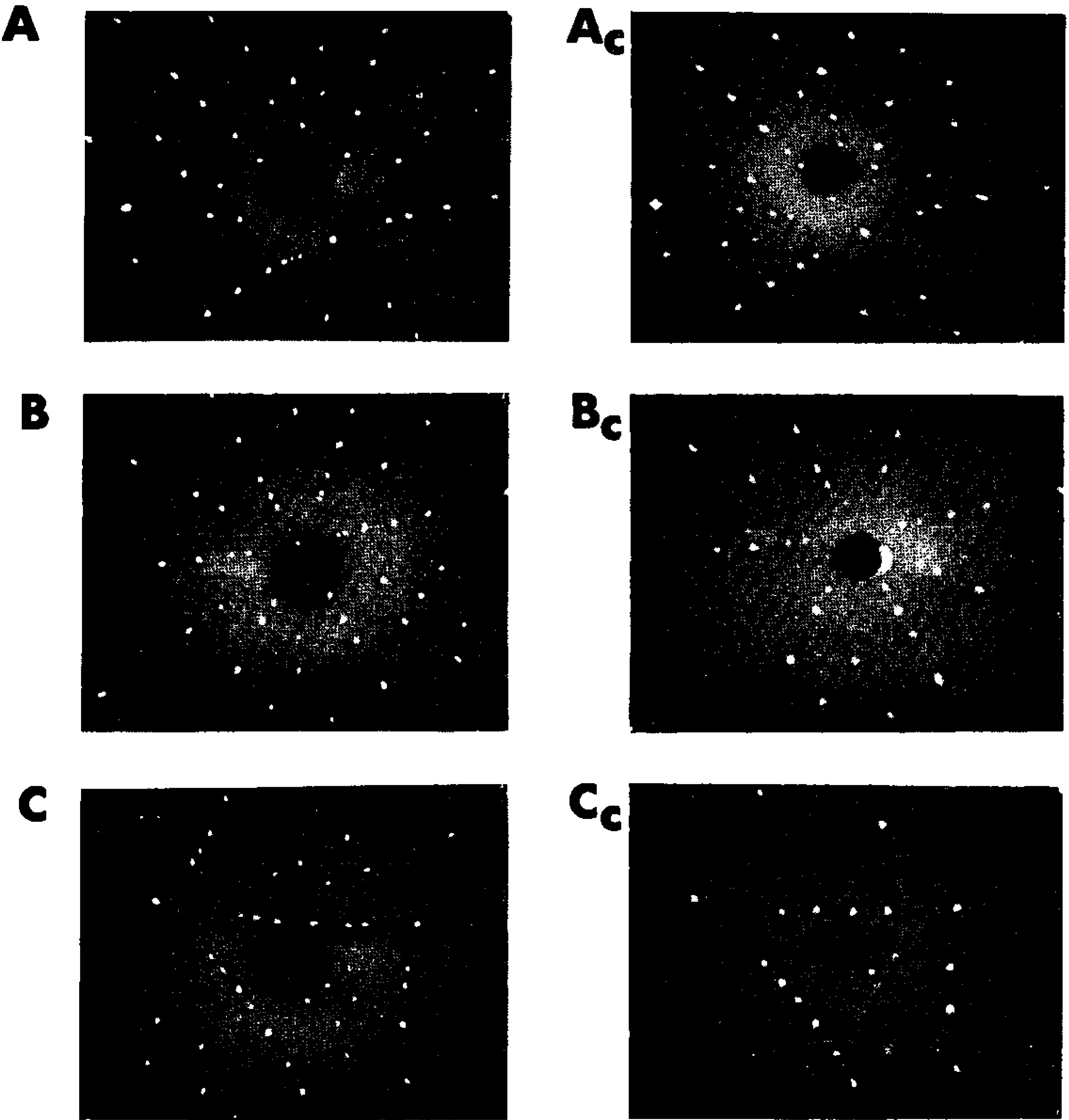
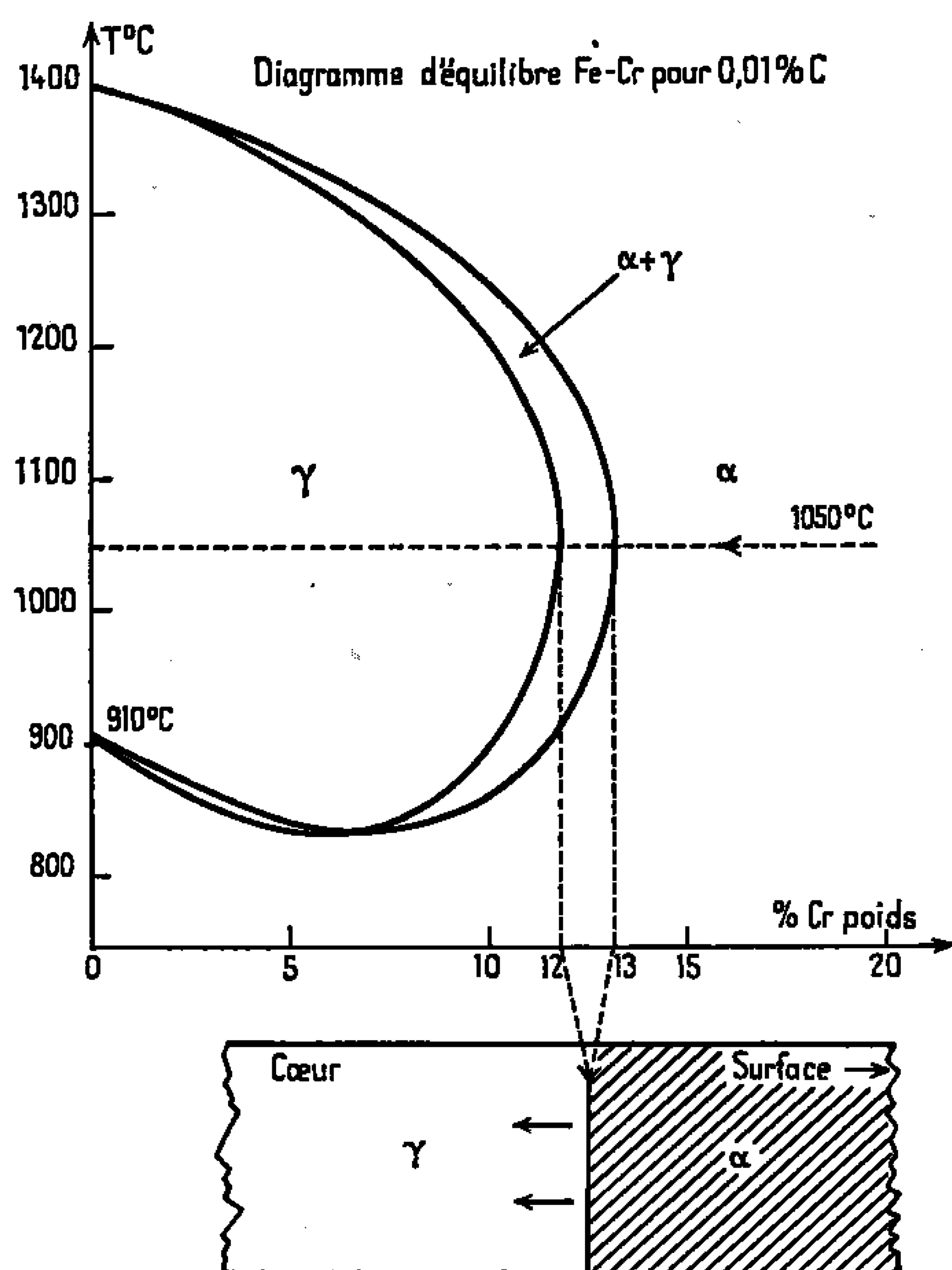


fig (2)

Préparation des monocristaux de fer. — Pour obtenir des monocristaux de fer nous utilisons la méthode de l'écrouissage critique telle qu'elle est décrite par J. Talbot ([2]). Des éprouvettes de fer Armco (dimensions : 60×8×0,25 mm) sont, après recuit dans l'hydrogène à 950°C pendant 24 h, écrouies par allongement de 3 %. Un nouveau recuit à 880°C pendant 48 h — montée en température 4 h — permet la recristallisation à gros grains du fer (planche, *fig.* 1 *a*). Les monocristaux préparés occupent toute l'épaisseur des éprouvettes et peuvent atteindre plusieurs centimètres de longueur.



L'orientation des cristaux de fer initiaux et des cristaux d'alliage fer-chrome obtenus après cémentation est déterminée par la méthode de Laue en retour.

Résultats. — Le traitement de cémentation par le chrome ne modifie pas, comme en témoigne la figure 1 *b*, la forme et les dimensions des grains en surface. Les diagrammes de Laue montrent en outre que les monocristaux d'alliage fer-chrome ont la même orientation que les cristaux de fer primitifs (*fig.* 2). L'aspect morcelé des taches de diffraction indique cependant que ces monocristaux contiennent des sous-grains légèrement désorientés entre eux. Ce phénomène de polygonisation n'est pas visible sur les monocristaux de fer pur avant traitement. Les clichés réalisés à différentes profondeurs, après dissolution électrolytique, montrent que les orientations cristallines se conservent dans la couche de diffusion.

Le cœur des éprouvettes, qui contient moins de 13 % de chrome, est constitué de petits cristaux.

Un traitement de diffusion suffisamment prolongé (durée du traitement supérieure à 16 h à 1050°C) permet d'obtenir des monocristaux d'alliage fer-chrome occupant toute l'épaisseur de l'éprouvette.

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS. — Au cours de la montée en température, alors que le fer est encore à l'état α, la surface des monocristaux s'enrichit en chrome. La structure ferritique des régions superficielles contenant plus de 13 % de chrome n'est pas modifiée pendant le chauffage. L'orientation et le contour des grains de fer initiaux sont par suite conservés. La valeur peu élevée du coefficient de diffusion du chrome dans le fer ([3]), la rapidité de la montée en température (moins de 4 mn pour passer de 700 à 900°C) permettent de penser que la couche qui reste ferritique en surface est d'épaisseur très faible ([4]).

La transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ n'affecte que les régions sous-jacentes contenant moins de 13 % de chrome. Pendant le maintien isotherme, la diffusion du chrome entraîne un déplacement de la frontière α-γ vers le cœur des éprouvettes. Les monocristaux d'alliage fer-chrome qui sont ainsi régénérés à partir de la surface croissent au détriment de l'agrégat polycristallin austénitique qui compose le cœur des éprouvettes en conservant la forme et l'orientation des monocristaux de fer originaux.

(*) Séance du 20 mars 1967.

([1]) P. GALMICHE, *Revue de Métallurgie*, n° 3, 1950, p. 192-200.
([2]) J. TALBOT, *Thèse*, Paris, 1956.
([3]) T. HEUMANN et H. BOHMER, *Arch. Eisenhuttenw.*, 31, 1960, p. 749-754.
([4]) M. LASSUS, *Thèse*, Lyon, 1967 (à paraître).

(*Laboratoire de Chimie des Métaux,*
Institut National des Sciences appliquées,
20, *avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Réactions de pontage dans la série du polystyrène par formation de motifs phtalocyanines.* Note (*) de MM. JEAN PETIT et LIONEL LIEBERT, présentée par M. Georges Champetier.

La réaction du cyanure cuivreux sur les polymères du dichloro-3.4 styrène ou sur ses copolymères avec le styrène provoque entre les chaînes la formation de motifs phtalocyanines de cuivre.

Les macromolécules ainsi obtenues, insolubles dans le cas d'un isopolymère, présentent une fraction soluble dans le benzène dans le cas d'un copolymère.

Cette solubilité a pu être mise à profit pour donner les preuves structurales.

Parmi les diverses méthodes permettant de préparer les phtalocyanines du cuivre, l'une consiste à faire agir un dérivé orthodihalogéné du benzène sur le cyanure cuivreux, dans la pyridine à 200-210°C pendant 24 h ([1]). Cette réaction a été appliquée par Kropa et Roemer ([2]) qui la signalent dans un brevet, en partant du dichloro-3.4 styrène afin d'obtenir une phtalocyanine de cuivre macromoléculaire dont la seule preuve structurale avancée est une insolubilité partielle dans l'acide sulfurique concentré.

Dans le travail exposé ici, nous avons cherché à obtenir des polymères de structures moins anarchiques en partant des chaînes polystyréniques déjà formées, qu'il s'agisse d'isopolymères du dichloro-3.4 styrène, ou de copolymères styrène-dichloro-3.4 styrène, en vue de limiter le nombre des motifs réticulants.

PRÉPARATION DU DICHLORO-3.4 STYRÈNE. — La suite de réactions est la suivante :

— Acétylation du dichloro-1.2 benzène en acétyl-1 dichloro-3.4 benzène.

— Réduction de ce dernier corps en dichloro-3.4 (hydroxy-1 éthyl) benzène.

— Déshydratation de l'alcool secondaire obtenu en dichloro-3.4 styrène.

L'acétylation a été faite suivant la méthode de Roberts et Turner ([3]). Rdt 50 %; F 76° [Lit. : 76°C ([3])].

Le dérivé acétylé a été réduit en solution éthérée à la température ambiante par l'hydrure de lithium et d'aluminium.

Rdt 90 %; $É_{4\text{-}5}$ 121-123°; n_D^{20} 1,5632 [lit. : 1,5628 ([4]); 1,5632 ([5])].

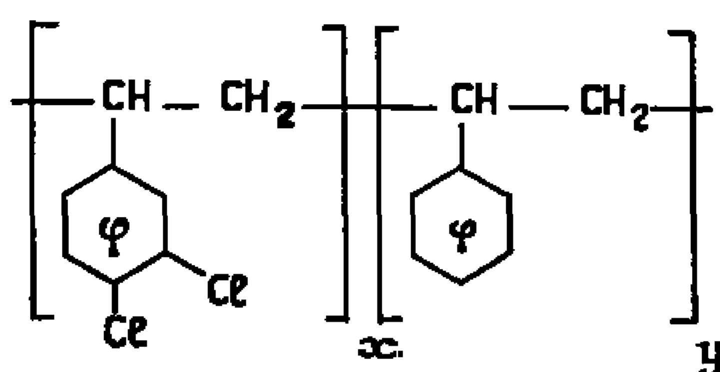
La déshydratation est ensuite effectuée en milieu benzénique par l'anhydride phosphorique, en portant progressivement la température jusqu'à ébullition du benzène et chauffage à reflux pendant 2 h.

La purification a été faite par chromatographie sur alumine, car la distillation sous pression réduite diminue considérablement les rendements par formation de polymères.

Le dichloro-3.4 styrène est ainsi obtenu avec des rendements de 80 à 85 %; l'indice de réfraction, n_D^{21} varie de 1,5880 à 1,5915, semblant confirmer les contradictions relevées antérieurement [([4]), ([5]), ([6])].

Toutes les structures ont été vérifiées par les spectres d'absorption infrarouge notamment les bandes caractéristiques des dérivés trisubstitués en 1.3 et 4 du benzène, dans la région 1700-1900 cm^{-1}, l'apparition de celle du groupe OH à 3 300 cm^{-1} pour l'alcool secondaire avec disparition de la bande carbonyle à 1700 cm^{-1}; enfin l'apparition des bandes caractéristiques du groupe vinyle pour le dichloro-3.4 styrène.

Polymérisation et copolymérisation du dichloro-3.4 styrène. — Toutes les réactions de polymérisation ont été effectuées en masse, sous vide, à 80°C, pendant 5 h, en présence de 1 % de peroxyde de benzoyle. Les différents copolymères ont été purifiés par reprécipitation répétées dans le méthanol, à partir de solutions benzéniques. Seul, l'homopolymère, qui se dissout très difficilement dans le benzène, a été reprécipité à partir d'une solution dans la méthyléthyleétone. Les résultats analytiques concernant les corps préparés de formule statistique :



sont consignés dans le tableau suivant :

Tableau I.

	Mélange de départ en moles		Analyse élémentaire.								
			Trouvée.			Calculée.					
N°	3.4-dichloro styrène.	styrène.	C%.	H%.	Cl%.	C%.	H%.	Cl%.	x.	y.	Rdt (%).
1	100	0	55,58	3,54	40,08	55,53	3,50	40,97	100	0	40
2	50	50	75,70	5,55	9,75 (*)	75,72	5,83	9,47	33	67	50
3	33	67	81,86	6,36	11,01	81,96	6,55	11,49	19	81	65
4	20	80	86,77	7,46	5,77 (*)	86,53	7,08	6,39	10	90	71
5	10	90	88,50	7,42	4,08 (*)	88,73	7,34	3,93	6	94	85

(*) Ces teneurs en chlore ont été calculées par différence.

De ce tableau, il ressort : que, le rendement diminue lorsque la proportion de dichloro-3.4 styrène, dans le mélange de départ, croît, et, que le rendement statistique n'est pas de 1 pour 1. Ce phénomène pourrait être expliqué par la présence dans le dichloro-3.4 styrène de départ d'oligomères ne copolymérisant pas aussi facilement que le monomère. Les différences observées sur l'indice de réfraction du monomère sont probablement dues à la présence de ces oligomères. Les résultats publiés par Florin (7) sur la réactivité du dichloro-3.4 styrène, qui se polymérise très facilement, viennent corroborer cette dernière hypothèse. Quoi qu'il en soit, nous avons utilisé les polymères 1 et 3 pour tenter de préparer une phtalocyanine macromoléculaire.

PRÉPARATION DES PHTALOCYANINES MACROMOLÉCULAIRES. — La réaction de formation des phtalocyanines a été effectuée dans un autoclave en acier inoxydable. Le mélange de 1,5 g de polymère et de 1 g de cyanure cuivreux dans 20 cm^3 de pyridine, a été chauffé pendant 40 h à 205-210°C.

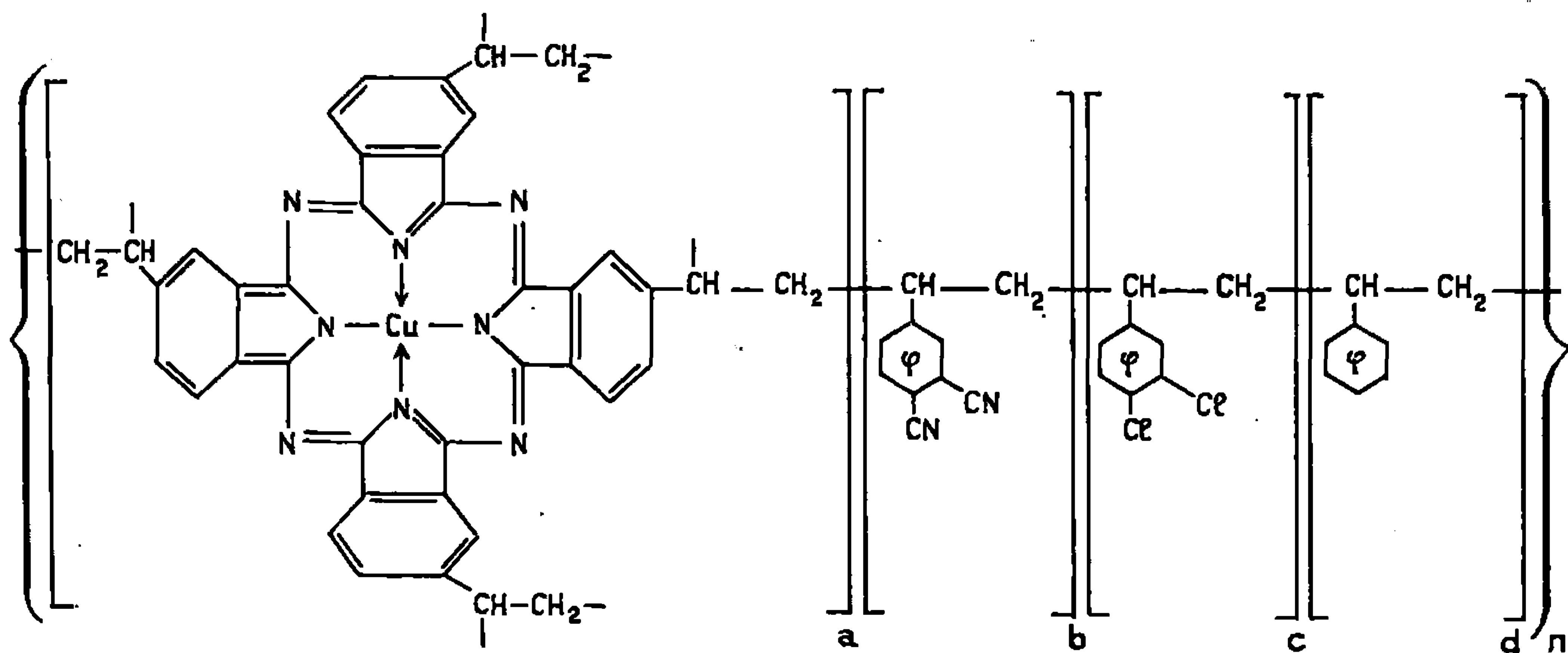
a. Réaction sur le polymère n° 1. — Le produit obtenu est insoluble dans la pyridine. La purification consiste à le traiter par l'acide chlorhydrique concentré (élimination du cyanure cuivreux n'ayant pas réagi), puis à le laver à l'eau distillée jusqu'à neutralité et disparition totale des ions chlore. La poudre vert bouteille obtenue est insoluble dans tous les solvants organiques et dans l'acide sulfurique dilué ou concentré. Il s'agit vraisemblablement d'une phtalocyanine macromoléculaire tridimensionnelle, d'autant plus que l'analyse élémentaire quantitative prouve un relèvement de la teneur en carbone, une teneur en azote non négligeable et un abaissement de la teneur en chlore. Le spectre d'absorption infrarouge révèle l'apparition d'une bande attribuable à la phtalocyanine vers 3400 cm^{-1} et au groupe nitrile vers 2 250 cm^{-1}.

b. Réaction sur le copolymère n° 3. — Afin d'essayer de préparer des produits présentant de meilleurs caractères de solubilité, la même réaction a été tentée à partir du copolymère n° 3. Après purification par l'acide chlorhydrique concentré et lavage à l'eau distillée, il a été possible de séparer deux fractions : l'une soluble dans le benzène, l'autre insoluble. Grâce à la fraction soluble, il a été possible de mettre en évidence, d'une façon certaine, les motifs phtalocyanine de cuivre. En effet, le spectre d'absorption dans le visible de la solution benzénique présente, entre 600 et 700 mμ, les trois bandes caractéristiques de la phtalocyanine de cuivre à 615, 655 et 692 mμ. La reprécipitation de cette solution dans l'éther donne un produit amorphe de couleur verte qui, alors, devient insoluble. L'analyse élémentaire donne les résultats suivants :

calculé %, C 85,36; H 6,65; Cl 3,04 : N 3,37;

trouvé %, C 84,71; H 6,90; Cl 2,31; N 3,23;

pour le copolymère suivant :



avec

$$a = 3; \quad b = 2; \quad c = 5; \quad d = 81.$$

Ce n'est là qu'une formule statistique, la structure réelle de ce produit étant vraisemblablement plus complexe. Le spectre d'absorption infrarouge révèle les bandes caractéristiques de la phtalocyanine de cuivre, du groupe nitrile et du copolymère styrène dichloro-3.4 styrène.

La fraction insoluble dans le benzène présente les mêmes propriétés d'insolubilité que le produit obtenu à partir de l'homopolymère. Son spectre d'absorption infrarouge est identique à celui de la fraction soluble et sa composition élémentaire, qui se rapproche beaucoup de la précédente, est la suivante :

calculé %, C 84,85; H 6,54; Cl 3,63; N 3,34;
trouvé %, C 84,66; H 6,50; Cl 3,47; N 3,92;

pour un copolymère ayant :

$$a = 3; \quad b = 2; \quad c = 6; \quad d = 80.$$

On peut donc dire que les deux fractions ont certainement même formule statistique. Il est cependant impossible, dans l'état actuel de nos travaux, d'expliquer avec certitude les différences de solubilité observées.

En conclusion, la synthèse d'une phtalocyanine de cuivre macromoléculaire, a été réalisée à partir de polymères contenant du dichloro-3.4 styrène, d'une façon relativement simple.

(*) Séance du 27 février 1967.

(1) H. de Diesbach et E. von der Weid, *Helv. chem. Acta*, n° 10, 1927, p. 886-888.
(2) E. L. Kropa et J. J. Roemer, U. S. Patent n° 2.513.098, 27 juin 1950.
(3) Roberts et Turner, *J. Chem. Soc.*, 1927, p. 1855.
(4) L. A. Brooks, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 1295.
(5) C. S. Marvel, C. G. Overberger, R. E. Allen, H. W. Johnston, J. H. Saunders et J. D. Young, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 861-868.
(6) J.-C. Michalek et C. C. Clark, *Ing. Eng. Chem.*, 22, 1944, p. 1559.
(7) R. E. Florin, *J. Amer. chem. Soc.*, 73, 1951, p. 4468-4470.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S.,
2-8, rue Henri-Dunant, Thiais, Val-de-Marne.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Production de copolymères greffés par irradiation de mélanges de polyoxyéthylène et de styrène.* Note (*) de MM. **Joseph Wagner** et **Jean Marchal**, transmise par M. Georges Champetier.

On peut obtenir des copolymères greffés par irradiation de mélanges dégazés d'un polymère et d'un monomère vinylique. Nous avons trouvé que ce procédé donne des résultats satisfaisants quand il est appliqué au couple polyoxyéthylène-styrène. Nous donnons quelques résultats préliminaires concernant l'étude du rendement de la réaction en fonction de la température d'irradiation et de la composition des mélanges irradiés.

Les expériences ont été faites avec un échantillon de polyoxyéthylène-glycol (POEG) d'origine industrielle « Hoechst » : masse moléculaire moyenne en poids $M_p = 15\,000 \pm 500$ et en nombre $M_n = 12\,500 \pm 500$. Le POEG et le styrène ont été purifiés avant l'emploi.

A température ordinaire, le POEG 15 000 et le styrène donnent des solutions liquides quand la fraction en poids de polymère reste inférieure à 20 % environ. La température de fusion du POEG 15 000 étant voisine de 65°C, un léger chauffage suffit pour obtenir, sans polymérisation thermique notable, des solutions homogènes faciles à dégazer quand la fraction en poids de POEG dans le styrène est plus élevée.

Les irradiations ont été effectuées à — 78, — 17, 0 et 25°C avec un débit de dose absorbée de 17,5 rd/s. La post-polymérisation paraît surtout importante après les irradiations à — 78°C. Elle conditionne la reproductibilité des résultats qui dépend alors de la rapidité du réchauffement, avant ouverture des ampoules irradiées. Par ailleurs, il semble que des réactions de réticulation contribuent à fausser les résultats des irradiations, à 25°C notamment.

Le contenu des ampoules irradiées était récupéré par mise en solution dans le chloroforme. Cette solution était ensuite versée dans un excès de méthanol pour obtenir, après séchage sous vide, des polymères bien divisés et exempts de styrène non consommé.

1. Vitesse de polymérisation du styrène. — Le taux de conversion du styrène est proportionnel à la durée d'irradiation tant qu'il reste inférieur à 40 % environ. Au-delà la réaction s'accélère, très probablement à cause d'un effet de gel [(1), (2), (3)].

Les valeurs, exprimées en $\text{moles.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$, de la vitesse intiale V_i de la polymérisation du styrène dans les mélanges irradiés aux quatre températures sont rassemblées sur le tableau I sous les valeurs correspondantes de la vitesse initiale V_0 de la polymérisation du styrène irradié pur.

TABLEAU I.

Vitesse initiale de la polymérisation du styrène dans les mélanges irradiés.

% POEG.		— 78°C.	— 17°C.	0°C.	25°C.
0	$V_0 =$	$2,5.10^{-7}$	$10,2.10^{-7}$	$24,5.10^{-7}$	$47,7.10^{-7}$ (3)
11	$V_i =$	4,7 »	21 »	—	—
22	=	7,2 »	31 »	61 $.10^{-7}$	73 $.10^{-7}$
44	=	10,4 »	63 »	102 »	138 »

On voit sur ce tableau, qu'à température d'irradiation constante, V_i augmente avec la concentration du mélange en POEG. Ce résultat traduit la participation des centres actifs créés sur le polymère à l'initiation de la polymérisation du styrène.

D'autre part, compte tenu de la dispersion de certains résultats, la valeur du rapport V_i/V_0, pour une concentration constante des mélanges en POEG, apparaît peu sensible à la température d'irradiation. Le rendement radiochimique en centres initiateurs de la polymérisation pouvant être considéré comme indépendant de la température d'irradiation, l'augmentation de V_0 et de V_i avec la température d'irradiation traduit alors l'allongement des chaînes de polymérisation.

2. SÉPARATION DES COPOLYMÈRES GREFFÉS. — 1° *L'extraction sélective*, par le méthanol puis le cyclohexane, a donné de bons résultats quand elle a été appliquée aux produits des irradiations effectuées aux températures ≤ 0°C.

A température ordinaire, le méthanol est un bon solvant du POEG et un précipitant du polystyrène. Inversement, le cyclohexane dissout bien le polystyrène à condition que sa masse moléculaire soit inférieure à 60 000 environ. Conformément aux conclusions de divers auteurs [(2), (3), (4)], l'expérience a montré qu'au débit de dose utilisé, cette condition est satisfaite par les polystyrènes obtenus par irradiation aux températures ≤ 0°C. En pratique, l'aspect laiteux des solutions dans le méthanol caractérise la présence, dans les produits de l'irradiation, d'un copolymère portant des greffons insolubles de polystyrène. Par centrifugation, nous avons pu séparer les solutions limpides de POEG non greffé, ou porteur de greffons très courts, de la partie insoluble constituée par le copolymère et l'homopolystyrène. La répétition des extractions par le méthanol, puis par le cyclohexane pour éliminer l'homopolystyrène, a permis finalement d'isoler les copolymères greffés. La qualité de cette séparation a été prouvée par l'allure des courbes de polydispersité des copolymères déterminées au moyen de la chromatographie en phase liquide par imprégnation d'un gel réticulé (Appareil « Waters Associates »).

2° *La précipitation fractionnée* appliquée aux mêmes échantillons, avec le benzène comme solvant des deux constituants et l'éther de pétrole

comme précipitant, a donné des résultats tout à fait comparables. Son emploi s'imposait pour séparer les produits des irradiations à 25°C car la masse moléculaire du polystyrène était alors trop élevée.

3. Discussion des résultats. — 1° *La quantité de copolymère* formé en fonction de la durée d'irradiation varie approximativement comme le taux de conversion du styrène. Elle augmente avec la concentration en POEG des mélanges irradiés conformément aux conditions optimales de greffage par la méthode radiochimique directe.

2° *La composition des copolymères* a été déterminée par spectrophotométrie infrarouge ($\nu_{C-O-C} = 1100\ cm^{-1}$) ou ultraviolette [noyau phényle ([5]) à 2 640 Å]. Les résultats figurent dans le tableau II.

Tableau II.

Pour-cent en poids de POEG dans les copolymères greffés.

% POEG (mélanges irradiés).	—78°C.	—17°C.	0°C.	25°C.
11	40 ± 5	44 ± 5	–	–
22	45 ± 5	36 ± 5	25 ± 3	17 ± 3
44	46 ± 5	(23 ± 3)	19 ± 3	17 ± 3

Chaque valeur du tableau correspond à la moyenne des résultats obtenus en fonction de la dose de rayonnement absorbé, dans la partie linéaire des courbes de conversion du styrène.

Comme le laissaient prévoir les conclusions du paragraphe relatif à la vitesse de polymérisation du styrène, la composition des copolymères obtenus à partir d'un mélange de concentration donnée en POEG s'appauvrit en polystyrène quand la température d'irradiation diminue. Il est par ailleurs évident qu'à composition constante des mélanges irradiés, l'augmentation de la masse moléculaire du POEG mélangé au styrène se traduirait par l'enrichissement des copolymères en POEG.

Si l'effet de la température d'irradiation sur la composition des copolymères greffés est bien montré par les résultats obtenus à composition constante des mélanges irradiés, les expériences sont encore insuffisantes pour en déduire des informations précises sur l'effet, à température d'irradiation constante, de la composition des mélanges irradiés sur la composition des copolymères obtenus.

3° *L'efficacité du greffage* est définie par le rapport de la quantité de polystyrène engagé dans le copolymère à la quantité totale de polystyrène formé. On voit, sur le tableau III, qu'elle augmente avec la fraction en poids de POEG dans les mélanges irradiés. Sa détermination ne peut être précise car elle est entachée à la fois des erreurs faites au cours de la récupération du copolymère et au cours de l'analyse de sa composition.

TABLEAU III.

Efficacité du greffage radiochimique.

% POEG (mélanges irradiés).	— 78°C.	— 17°C.	0°C.	25°C.
11	40 ± 4	25 ± 3	–	–
22	67 ± 5	51 ± 5	53 ± 5	32 ± 3
44	77 ± 5	75 ± 5	72 ± 5	63 ± 5

(*) Séance du 29 mars 1967.

(1) Y. LANDLER, *Thèse*, Paris, 1952.
(2) D. S. BALLANTINE, P. COLOMBO, A. GLINES et B. MANOWITZ, *Chem. Eng. Prog.*, 50, 1954, p. 267.
(3) A. CHAPIRO, *Radiation Chemistrg of Polgmeric Systems, Intersciences*, 1962, p. 159.
(4) S. HSIA CHEN et R. F. STAMM, *J. Polymer Se.*, 58, 1962, p. 369.
(5) MEEHAN, *J. Polmer. Se.*, 1, 1946, p. 175.

(Centre de Recherches sur les Macromolécules,
6, *rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.)*

CHIMIE QUANTIQUE. — *Sur la validité des applications de la méthode des diagrammes moléculaires à l'étude des réactions photochimiques : cas des substitutions électrophiles.* Note (*) de MM. **Raymond Daudel** et **Odilon Chalvet**, présentée par M. Louis de Broglie.

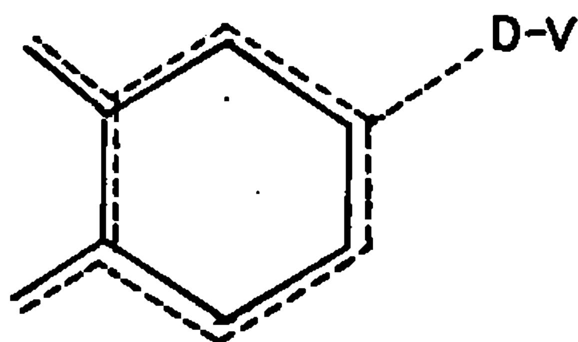
On propose un modèle de complexe intermédiaire justifiant l'emploi des charges comme critère pour la recherche des centres réactifs d'une molécule conjuguée électroniquement excitée lors des substitutions électrophiles.

La méthode des diagrammes moléculaires a été utilisée dès 1946 [1] en vue de l'étude de la réactivité des états électroniques excités des molécules organiques conjuguées. Cette méthode basée sur l'emploi d'indices statiques (indice de valence libre, indice de liaison, charge, etc.) a permis de prévoir à plusieurs reprises le comportement chimique de molécules soumises à des irradiations ultraviolettes et visibles [2].

Pour des molécules dans leur état fondamental la justification de l'emploi de cette méthode repose sur les relations [3] qui lient les indices statiques aux indices dynamiques (telles que les barrières de potentiel) qui interviennent dans la théorie de l'état de transition.

Lorsque la molécule se trouve dans un état électronique excité, cette justification disparaît. On peut, en effet, se demander si la théorie de l'état de transition reste applicable [4]. Mais, même si l'on admet que cette théorie convient encore, on s'aperçoit qu'il n'existe plus de relations simples [5] entre les indices statiques et les indices dynamiques, en tous cas lorsque ces derniers sont calculés en suivant le modèle de Wheland [6]. Le succès de la méthode des diagrammes moléculaires en photochimie reste donc assez mystérieux. Le but de cette Note est de proposer une explication possible de ce succès dans le cas de réactions électrophiles en nous inspirant de la deutériation [5a] de molécules dans le premier état singulet.

Havinga [7] admet que, pour cette réaction, dans le complexe qui détermine l'orientation de la réaction la molécule attaquée risque d'être peu liée à l'agent deutériant. Nous supposerons ici, en suivant cette hypothèse, que dans le complexe en question la liaison se trouve simplement réalisée par une sorte de pseudopode électronique lancé vers le vecteur de deutons par la liaison délocalisée de la molécule conjuguée conformément au schéma ci-après :



où D—V note le vecteur de deuton.

Pour calculer l'énergie stabilisatrice $\Delta\varepsilon_d^{\neq}$ qui naît de cette *extension* de la liaison délocalisée on peut suivre une méthode de perturbation du type de celle utilisée par Dewar ([8]). Soit χ la fonction représentant la distribution électronique qui correspondrait à un électron fixé sur la molécule D-V. Cette fonction dépend de la position de ce réactif vis-à-vis de la molécule attaquée, des molécules de solvant voisines et de la longueur de la liaison D-V. L'intégrale

$$\alpha_{\mathrm{D}} = \int \chi^* h^{\mathrm{C.A.C.}} \chi \, dv$$

dépendra donc notamment de l'extension de la liaison au cours de la cession du deuton à la molécule conjuguée. Il est raisonnable d'admettre que l'interaction entre les partenaires de la réaction commencera à être notable lorsque α_{D} deviendra égal à l'énergie de l'orbitale virtuelle utilisée pour représenter la molécule excitée.

Dans ce cas particulier, on trouve aisément

$$\Delta\varepsilon_d^{\neq} = |\mathrm{C}|\beta',$$

où C représente le coefficient de l'orbitale atomique de l'atome lançant le pseudopode dans le développement de l'orbitale virtuelle et β' l'intégrale de résonance associable à cette liaison naissante.

TABLEAU I.

	Désignation du carbone attaqué.	1.	2.	3.
Cas du phénol.	Ortho	0,1	0,125	1,17
	Méta	0,1	0,127	1,19
	Para	0,0	0,11	0,72
Cas du para-nitro-phénol.	Ortho (phénol)	0,02	0,065	0,93
	Méta (phénol)	0,05	0,09	1,01
Cas du méta-nitro-phénol.	Ortho (phénol) / Para (nitro)	0,07	0,1	1,04
	Ortho ortho	0,06	0,09	0,97
	Méta ortho	0,05	0,08	0,78
	Méta méta	0,03	0,07	0,95

Le tableau I rassemble *pour quelques molécules* les valeurs obtenues (en unités β_{CC}) selon cette méthode pour $\Delta\varepsilon_d^{\neq}$ dans l'approximation de Hückel (colonne 1) ainsi que les valeurs de cette grandeur résultant du calcul complet (colonne 2), dans les mêmes conditions et la même approximation des énergies des molécules et des complexes. La colonne 3 du tableau contient les charges électroniques de la liaison délocalisée dans la molécule non perturbée.

Les paramètres utilisés sont donnés ci-après :

$$\beta' = 0{,}2\,\beta_{CC}, \qquad \alpha_{O\,(\text{phénol})} = \alpha_C + 1{,}7\,\beta_{CC},$$
$$\beta_{CO\,(\text{phénol})} = 0{,}5\,\beta_{CC}, \qquad \alpha_{N\,(\text{nitro})} = \alpha_C + 0{,}68\,\beta_{CC},$$
$$\alpha_{O\,(\text{nitro})} = \alpha_C + 1{,}14\,\beta_{CC}, \qquad \beta_{CN\,(\text{nitro})} = 0{,}61\,\beta_{CC},$$
$$\alpha_{NO\,(\text{nitro})} = 1{,}26\,\beta_{CC}.$$

On voit que dans tous les cas l'ordre des $\Delta\varepsilon_d^{\neq}$ à l'intérieur d'une molécule donnée est le même pour la méthode de perturbation et la méthode complète. A une inversion peu importante près (car il s'agit de centres peu réactifs) cet ordre coïncide de plus avec l'ordre des charges. Cette inversion disparaît d'ailleurs sans que d'autres n'apparaissent quand on introduit la correction électrostatique due aux charges portées par le deuton et le carbone attaqué dans le complexe. Puisqu'on peut considérer que $\Delta\varepsilon_d^{\neq}$ contribue à abaisser la barrière de potentiel qui intervient lors du transfert du deuton entre le vecteur D-V et la molécule conjuguée, cette corrélation fournit une justification énergétique possible du succès rencontré dans l'emploi des charges comme critère pour la détection des atomes les plus réactifs dans le cas de la deutériation photochimique.

(*) Séance du 13 mars 1967.

(1) A. PULLMAN et R. DAUDEL, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 288.

(2) Ces succès furent largement commentés lors de la réunion du 13e Conseil Solvay. Certains d'entre eux sont analysés par R. DAUDEL, *Quantum Theory of atoms, molecules solid state*, édité sous la direction de P. O. LÖWDIN, 1966, p. 295.

(3) R. DAUDEL, C. SANDORFY, C. VROELANT, P. YVAN et O. CHALVET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 17, 1950, p. 66; M. ROUX, *Ibid.*, 1950, p. 861.

(4) K. J. LAIDLER, *The Chemical Kinetics of Excited States*, Oxford University Press, 1955, p. 41.

(5) (*a*) D. A. DE BIE et E. HAVINGA, *Tetrahedron*, 21, 1965, p. 2359; G. FELER, *Thèse de 3e cycle, Sciences*, Paris, 1967.

(*b*) M. TRSIC, G. BESSIS, O. CHALVET et R. DAUDEL, *Comptes rendus*, 263, 1966, p. 386.

(6) G. W. WHELAND, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 900.

(7) E. HAVINGA, Rapport pour le Conseil Solvay, 1965.

(8) M. J. S. DEWAR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 3341.

(Centre de Mécanique ondulatoire appliquée, 23, rue du Maroc, Paris, 19e.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Quelques précisions sur les paramètres cristallins et l'intensité des raies Debye-Scherrer du cobalt cubique et du cobalt hexagonal.* Note (*) de Mlle **Françoise Vincent** et M. **Michel Figlarz**, présentée par M. Paul Pascal.

L'emploi d'un diffractomètre à compteur et de méthodes d'extrapolation nous ont permis de préciser les paramètres cristallins des deux phases du cobalt : $a = 3,5446$ Å pour le cobalt cubique et $a = 2,5071$ Å, $c = 4,0695$ Å pour la phase hexagonale. Les intensités des réflexions Debye-Scherrer sont indiquées, les valeurs mesurées sont en bon accord avec les valeurs théoriques calculées.

La littérature de ces trente dernières années contient de nombreux résultats sur les paramètres des deux phases du cobalt; ces résultats varient beaucoup d'un auteur à l'autre et cela est probablement lié à la difficulté d'obtenir des phases pures. Les résultats concernant l'intensité des raies Debye-Scherrer sont eux pratiquement inexistants. C'est ce qui nous a amenés à reprendre l'étude de ces deux points.

Conditions expérimentales. — Les mesures ont été effectuées à la température ambiante à l'aide d'un diffractomètre dans les conditions suivantes : rayonnement monochromatique K_{α_1} du cobalt, montage par transmission avec échantillon tournant, vitesse de balayage du compteur $1^o\,\theta/20$ mn. Le réglage du diffractomètre et la validité des méthodes de calcul des paramètres ont été contrôlés en utilisant le silicium et le quartz comme étalons : Nous avons obtenu pour le silicium : $a = 5,4306$ Å et pour le quartz : $a = 4,9134$ Å; $c = 5,4052$ Å; valeurs conformes à celles indiquées dans la littérature [(1), (2), (3)].

Deux poudres de cobalt hexagonal ont été étudiées :

— H (1) préparé par décomposition thermique du nitrate de cobalt III carbonatopentammine sous hydrogène (4);

— H (2) obtenu par recuit d'une poudre « Koch-Light » (cobalt sponge 99,999 %) sous hydrogène à 350°C pendant six semaines suivi d'un écrouissage au mortier.

Nous avons également étudié deux poudres de cobalt cubique;

— C (1) préparé par décomposition thermique à 800°C d'un complexe d'adénosine et de cobalt (5);

— C (2) obtenu à partir de CoC_2O_4, $2H_2O$ décomposé sous hydrogène à 800°C et trempé. Seul ce dernier échantillon contient quelques traces de l'autre phase du cobalt.

Intensité des raies Debye-Scherrer. — Nous avons calculé l'intensité théorique des raies de diffraction à partir des relations classiques (6) en tenant compte des facteurs de Lorentz, de polarisation et de tempé-

rature [dans nos conditions expérimentales l'absorption est indépendante de l'angle de Bragg ([7])].

Nous avons mesuré l'intensité des raies en planimétrant les pics obtenus sur les diffractogrammes. La reproductibilité est très bonne.

Ces différents résultats sont reportés dans les tableaux I et II.

TABLEAU I.

Intensité des réflexions Debye-Scherrer du cobalt cubique.

hkl	111.	200.	220.	311.	222.
$\frac{I}{I_1}$ calculé	100	47	31	51	17
$\frac{I}{I_1}$ mesuré pour C (1)	100	43	28	46	16
Fiche A.S.T.M. n° 15.806	100	40	25	30	12

TABLEAU II.

Intensité des réflexions Debye-Scherrer du cobalt hexagonal.

hkl	100.	002.	101.	102.	110.	103.	200.	112.	201.	004.
$\frac{I}{I_1}$ calculé	25	27	100	14	17	22	3,5	28	21	5
$\frac{I}{I_1}$ mesuré pour H (1)	24	42	100	11	18	18	3	27	18	5
$\frac{I}{I_1}$ mesuré pour H (2)	28	32	100	8	12	8	3	13	8	3
Fiche A.S.T.M. n° 50.727	20	60	100	–	80	80	20	80	60	20

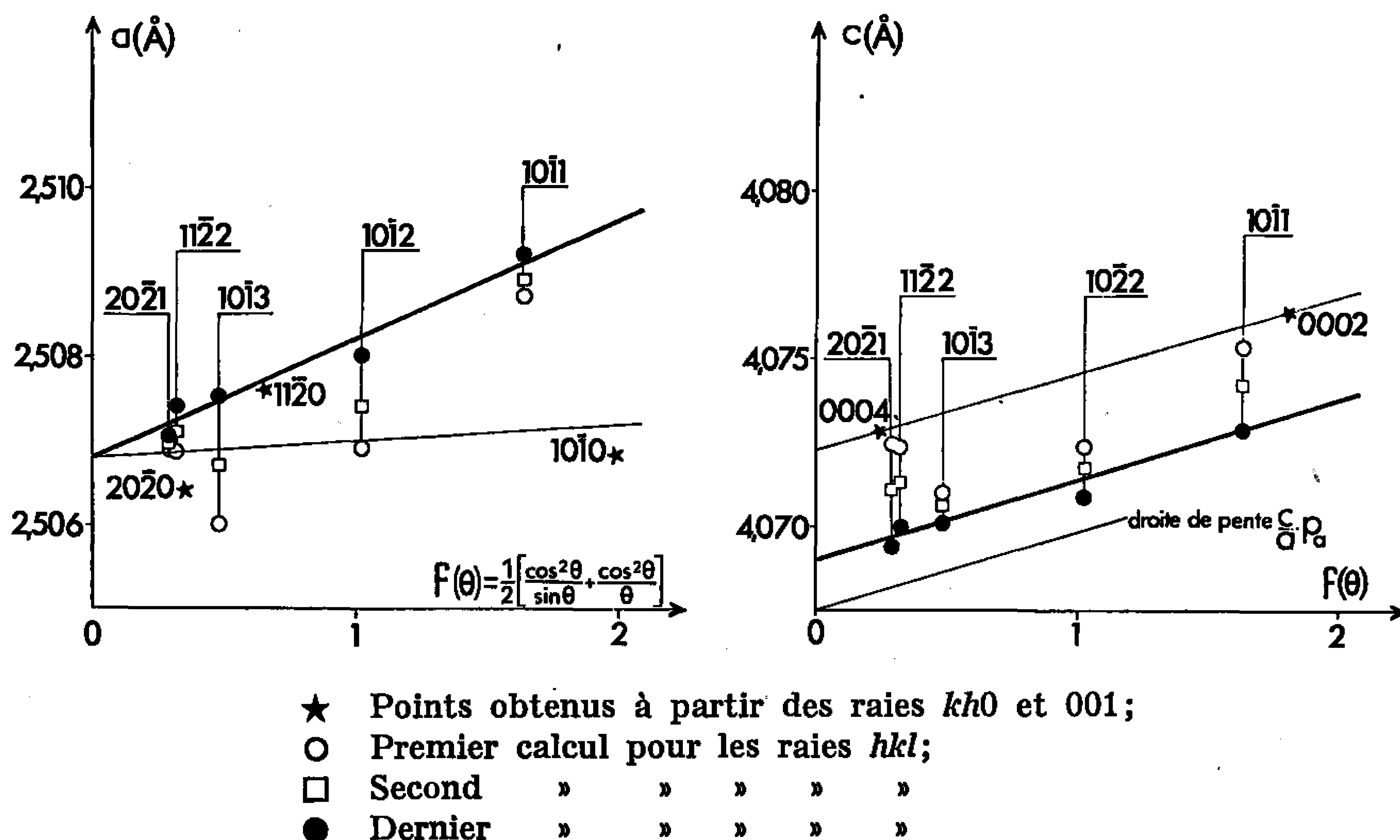
L'accord entre les valeurs calculées et mesurées est bon. Il faut toutefois souligner l'exaltation importante de la réflexion 002 du cobalt hexagonal déjà signalée dans la littérature ([8]) et l'effet du traitement mécanique dans le cas de l'échantillon H (2).

Détermination des paramètres. — Pour la détermination du paramètre a du réseau cubique, nous avons utilisé la méthode d'extrapolation de Nelson et Riley ([9]).

La détermination des paramètres du réseau hexagonal est effectuée par une méthode dérivée de la précédente ([7]) dont nous indiquons brièvement le principe. On détermine un premier couple de valeur a_0 et c_0 par extrapolation à partir des résultats obtenus pour les raies *hk* 0 et 001. Les raies *hkl* permettent, en utilisant ces rapports a_0/c_0 et c_0/a_0, de calculer a et c, d'où par extrapolation de nouvelles valeurs a_1 et c_1. Après plusieurs extrapolations successives et en tenant compte des rapports de pentes $p_c = (c/a)\, p_a$ ([7]), les points correspondant aux raies *hkl* sont pratiquement alignés. Une dernière extrapolation conduit aux paramètres a et c. La figure donne un exemple des droites obtenues à partir d'un diffractogramme de H (1).

Nous avons reporté dans le tableau III les résultats que nous avons obtenus et ceux que nous avons relevés dans la littérature. Nos résultats correspondent à la moyenne des mesures obtenues à partir de plusieurs diffractogrammes, l'incertitude indiquée correspond à l'écart maximal observé pour un même échantillon.

On voit que l'accord entre nos mesures suivant l'échantillon (1) et (2) est très bon, nous attribuons la faible différence de 0,0003 Å qui apparaît entre les deux échantillons cubiques à la présence de traces de phase hexagonale dans C (2).



Nous retiendrons donc :

pour le cobalt cubique :

$$a = 3,5446 \pm 0,0001 \text{ Å};$$

pour le cobalt hexagonal :

$$a = 2,5071 \pm 0,0003 \text{ Å} \quad \text{et} \quad c = 4,0695 \pm 0,0005 \text{ Å}.$$

Confrontation de nos résultats avec ceux relevés dans la littérature. — Dans le cas du cobalt cubique nos résultats confirment la valeur du paramètre donnée par la dernière et récente fiche de l'atlas A. S. T. M. Toutes les autres valeurs sont ou d'une précision moindre ou plus conformes à celles obtenues pour C (2) qui contient des traces de phase hexagonale. En ce qui concerne l'intensité des raies, le seul résultat publié (A. S. T. M.) n'est qu'en accord grossier avec nos valeurs.

Pour la phase hexagonale les paramètres que nous avons déterminés sont en accord avec ceux publiés par Taylor et Floyd, Honma et Wayman.

TABLEAU III.

Auteur ou échantillon.	Cobalt cubique. a (Å).	Cobalt hexagonal. a (Å).	c (Å).	$\frac{c}{a}$.
Marick (1936)	3,559 ±0,002	2,519	–	1,624
Hofer et Peebles (1947)	–	2,5017	4,0629	1,623 9
Taylor et Floyd (1950)	3,5442	2,5074	4,0699	1,623 16
Owen et Madoc-Jones (1954)	3,5441	2,5054	4,0891	1,632
Anatharaman (1958)	–	2,5071	4,0686	1,622 8
Morral (1958)	–	2,5059	4,0695	1,624
Honma et Wayman (1965)	3,544	2,5071	4,0691	1,623
A.S.T.M. n° 15.806 (1965)	3,5447	–	–	–
Muller et Scholten (1966)	3,544	–	–	–
Nos résultats C (1), H (1)	3,5446 ±0,0001	2,5071 ±0,0003	4,0695 ±0,0005	1,623 2
Nos résultats C (2), H (2)	3,5443 ±0,0001	2,5071 ±0,0003	4,0695 ±0,0005	1,623 2

La dispersion des autres résultats, plus importante que dans le cas de la phase cubique, semble devoir être attribuée à la difficulté d'obtention du cobalt hexagonal pur. En ce qui concerne l'intensité des raies, les seules valeurs numériques trouvées dans la littérature (A. S. T. M.) ne concordent pas avec nos résultats.

(*) Séance du 3 avril 1967.

(1) W. Parrish, *X-Ray Analysis Papers*, Centrex Publishing Company, Eindhoven, 1965, p. 299.
(2) B. J. Isherwood et C. A. Wallace, *Nature*, 212, 1966, p. 173.
(3) A. S. T. M., *Diffraction Data Cards*, American Society for Testing Materials, 1916 Race Street, Philadelphia, 3, Pa.
(4) M. Figlarz, *Rev. Chim. min.*, 3, 1966, p. 519-577.
(5) D. Colaitïs et J. Brigando, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1035.
(6) A. Guinier, *Théorie et technique de ta Radiocristallographie*, Dunod, Paris, 1956, p. 232.
(7) L. I. Mirkin, *Handbook of X-Ray Analysis of Polycrystallin Materials*, Consultants bureau, New-York, 1964, p. 387 et 512.
(8) A. Lanners et R. Breckpot, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 63, 1954, p. 217.
(9) J. B. Nelson et D. P. Riley, *Proc. Phys. Soc. London*, 57, 1945, p. 160.
(10) L. Marick, *Phys. Rev.*, 49, 1936, p. 831.
(11) A. Taylor et R. W. Floyd, *Acta Cryst.*, 3, 1950, p. 285.
(12) E. A. Owen et D. Madoc-Jones, *Proc. Phys. Soc.*, 67, 1954, p. 456.
(13) T. Honma et C. M. Wayman, *J. Appl. Phys.*, 36, 1965, p. 2791.
(14) S. Müller et P. Scholten, *Z. Angew. Phys.*, 20, 1966, p. 498.
(15) L. J. E. Hofer et W. C. Peebles, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 893.
(16) T. R. Anantharaman, *Curr. Sc.*, 27, 1958, p. 51.
(17) F. R. Morral, *J. of Metals*, octobre 1958, p. 662.

(*Laboratoire de Chimie des Solides, Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sulfuration de fer pulvérulent par l'hydrogène sulfuré à basse pression.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Colson**, **Claude Mathiron** et **Pierre Barret**, présentée par M. Maurice Letort.

La marche de la réaction de sulfuration du fer pulvérulent par l'hydrogène sulfuré suit la loi parabolique généralement obtenue lorsque la phase solide formée est protectrice. L'énergie d'activation liée au processus régulateur est 18 kcal.mole^{-1}. La vitesse de sulfuration dépend de la pression du gaz sulfhydrique lorsque celle-ci est inférieure à 25 torr.

La plupart des études relatives à la sulfuration du fer ont été effectuées sur des plaquettes du métal compact soumis à l'action du soufre liquide ou gazeux [(1), (2), (3)].

Tous ces travaux ont montré qu'à basse température ($T < 450°C$) il se forme la pyrrhotine FeS dont la composition peut varier dans un domaine étendu. Certains auteurs ont observé la présence à l'interface sulfure-métal, d'une couche intermédiaire craquelée qui, d'après F. Jamin-Changeart (4) serait due aux impuretés contenues dans le métal initial.

La sulfuration du métal compact par le gaz sulfhydrique a été relativement peu étudiée : citons les travaux de A. Dravniecks (5) et H. Arm et coll. (6) qui mettent en évidence des lois de marche de réaction du type parabolique qui s'interprètent en attribuant à la diffusion ionique du métal dans le sulfure le rôle de processus régulateur.

Mais, si le problème de la corrosion du fer par le soufre et ses combinaisons gazeuses a suscité l'intérêt des métallurgistes l'étude cinétique de la sulfuration du fer pulvérulent ne semble pas avoir été abordée. C'est pourquoi, nous nous sommes proposé de déterminer la nature du sulfure formé et, dans des conditions bien définies, d'étudier à quel type de lois obéit la marche de la réaction.

Pour mener à bien cette étude, nous avons mis en œuvre les techniques habituelles déjà décrites par ailleurs (7).

La poudre de fer de haute pureté (99,999 %) utilisée se présente sous forme de grains de forme sphérique comme nous avons pu l'observer au microscope électronique. Les particules sont de taille voisine, la courbe de répartition granulométrique possédant un maximum pour un diamètre de 3 μ.

La surface spécifique d'un tel échantillon pulvérulent non poreux mesurée par la méthode B. E. T. au krypton, est de 0,27 $m^2.g^{-1}$.

La réaction prend une vitesse appréciable à partir de 300°C sous une pression de 73 torr d'hydrogène sulfuré. Dans ces conditions, l'analyse radiocristallographique et la diffraction électronique permettent d'identifier comme seule phase formée le sulfure de fer FeS stœchiométrique; ce que confirme la variation de masse enregistrée entre le début et la fin de

la transformation. La sulfuration des particules n'affecte ni leur forme, ni leur texture. La surface spécifique du produit final est de 0,66 $m^2.g^{-1}$.

a. Influence de la température. — Les courbes expérimentales qui traduisent la marche de la réaction en fonction du temps, représentées sur la figure 1, possèdent la même allure que celles obtenues dans le cas de la sulfuration du nickel et du cobalt [8].

Du fait que la valeur du coefficient d'expansion ($\Delta = 2,72$) est supérieure à l'unité, il est probable que la couche de sulfure est protectrice.

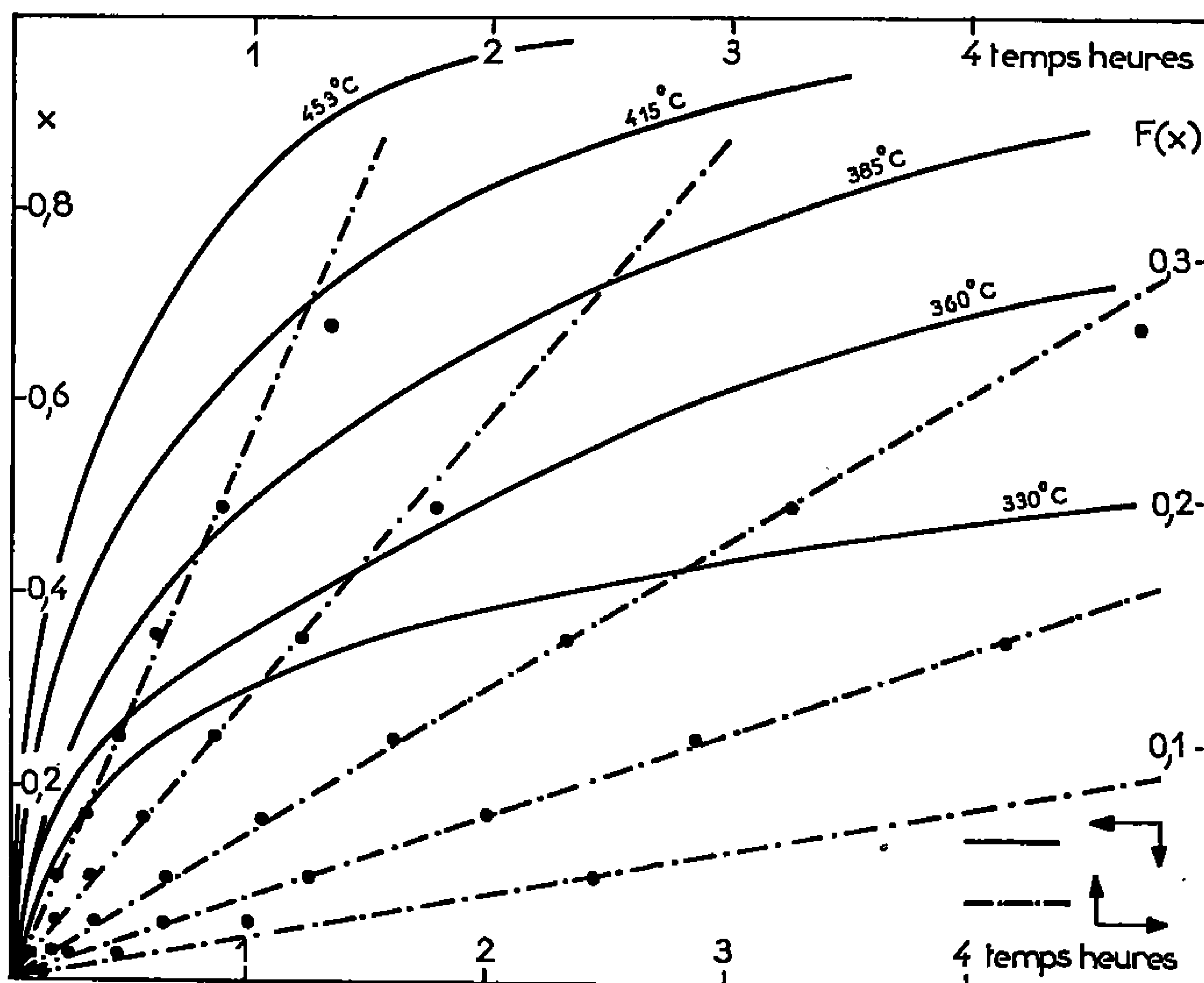


Fig. 1.

En admettant qu'en régime établi, la diffusion des ions métalliques et sulfhydriques à travers cette couche protectrice impose sa vitesse à la transformation, on peut exprimer la marche de la réaction par l'équation calculée par G. Valensi [9] dans le cas de la symétrie sphérique

$$F(x) = \frac{\Delta}{\Delta - 1} - (1 - x)^{\frac{2}{3}} - \frac{1 - x(\Delta - 1)^{\frac{2}{3}}}{\Delta - 1} = 2 k_D \frac{Mt}{\nu \rho r_0^2},$$

où x est le degré d'avancement de la réaction, M la masse moléculaire du sulfure, ρ sa masse volumique, r_0 le rayon initial des particules, ν le nombre d'équivalents et k_D la constante de diffusion.

Comme on le constate sur la figure 1, les courbes $x = f(t)$ sont bien transformées en un faisceau de droites en portant $F(x)$ en fonction du temps.

Il convient de noter qu'aux températures supérieures à 380°C, le frittage du fer vient perturber la marche de la réaction. Pour éviter cet inconvé-

nient, les mesures ont été effectuées sur des échantillons de masse très faible (3 à 4 mg) soigneusement étalés pour éviter que les grains ne soient jointifs.

Dans ces conditions l'énergie d'activation liée au processus régulateur a pu être déterminée entre 300 et 500°C. On obtient $E = 18 \pm 1$ kcal.mole^{-1}.

b. Influence de la pression. — La vitesse de réaction est fonction de la pression d'hydrogène sulfuré dans un domaine déterminé. Les résultats représentés sur la figure 2 (I) montrent qu'à 390°C par exemple, la vitesse augmente avec la pression jusqu'à une valeur limite atteinte pour $P_{H_2S} = 24$ torr.

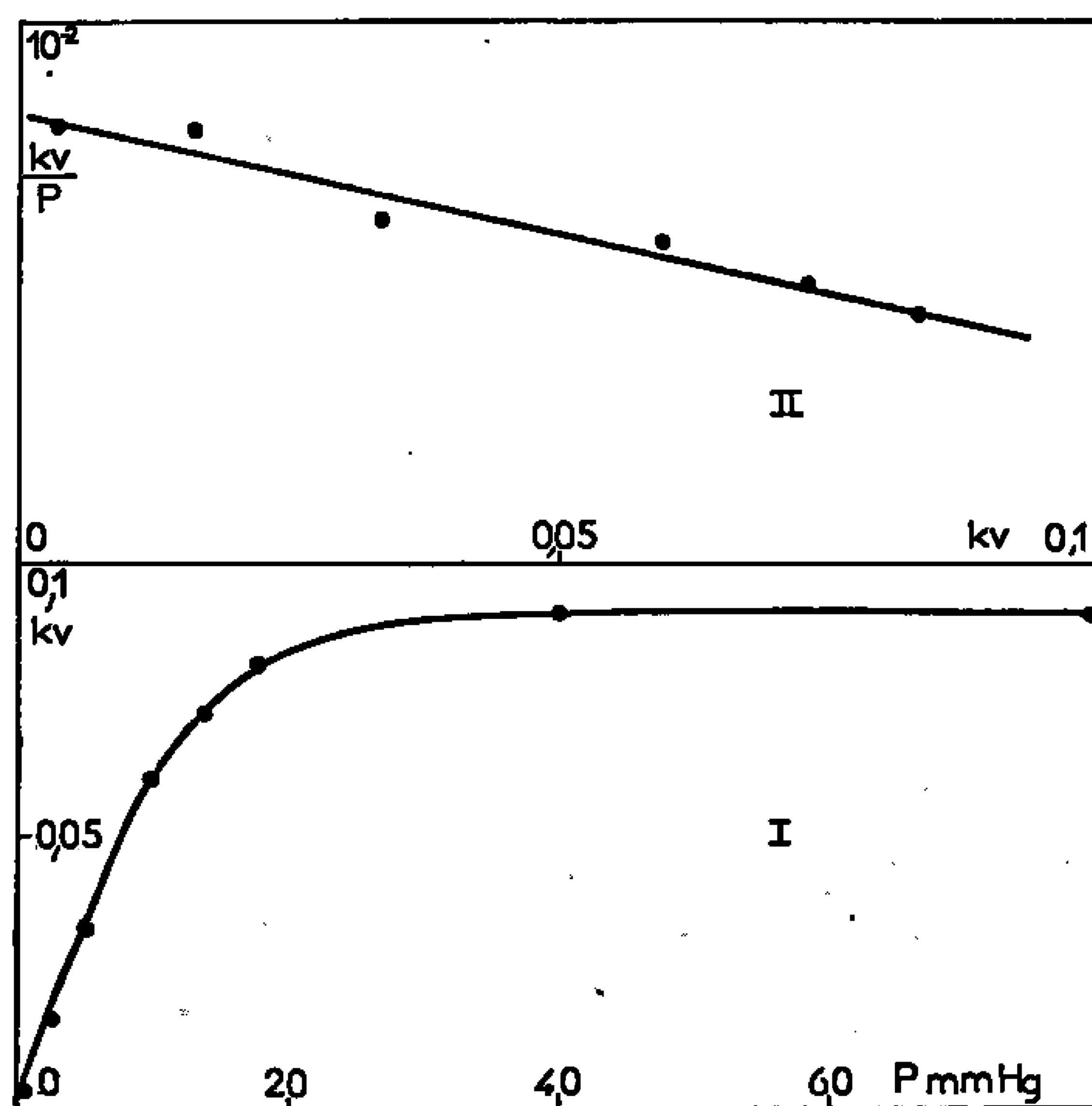


Fig. 2.

Cette influence de la pression sur la vitesse de réaction obéit à une loi de la forme

$$v = f\frac{AP_{H_2S}}{1 + BP_{H_2S}} \quad (\textit{fig. } 2, \text{II}),$$

analogue à la relation de I. Langmuir [10] qui traduit la variation du taux de recouvrement d'une surface en fonction de la pression gazeuse.

Si, comme c'est le cas ici, on obtient la loi parabolique ordinaire à l'état pur, en entendant par là que la constante de vitesse interfaciale externe est infinie par rapport à la constante de diffusion ou que l'équilibre interfacial de Nernst est réalisé et si le nombre de sites d'adsorption recouverts est fonction de la pression dans le domaine considéré, la concentration ionique au voisinage de l'interface externe est directement proportionnelle au taux de recouvrement ce qui justifie la forme de la loi de pression trouvée. Il convient de remarquer comme J. Oudar [11] et P. W. Selwood [12] l'ont montré pour d'autres métaux, que c'est vraisemblablement le soufre qui s'adsorbe tandis que l'hydrogène se trouve sous forme moléculaire.

En conclusion, nous avons montré dans le cas de la sulfuration du fer pulvérulent par le gaz sulfhydrique entre 300 et 500°C, que la forme des courbes obtenues, la valeur assez élevée de l'énergie d'activation et la forme de la loi de pression, sont en bon accord avec l'hypothèse d'une diffusion ionique régulatrice. La seule phase formée dans ces conditions est le monosulfure de fer stœchiométrique.

(*) Séance du 3 avril 1967.

(1) A. DRAVNIECKS, *Indust. Eng. Chem.*, 199, 1952, p. 2897.
(2) R. A. MEUSSNER et C. E. BIRCHENALL, *Corrosion*, 13, 1957, p. 677.
(3) P. V. GELD et A. K. KRASOSVSKAYA, *Zh. Fiz. Khim.*, 34, 1960, p. 1721.
(4) F. JAMIN-CHANGEART et S. TALBOT-BESNARD, *Rev. Metal.*, 112, 1965, p. 307.
(5) A. DRAVNIECKS et C. SAMANS, *J. Electrochem. Soc.*, 105, 1958, p. 183.
(6) H. ARM et coll., *J. Electrochem. Soc. U. S. A.*, 107, 1960, p. 264.
(7) J. C. COLSON, *Thèse*, Dijon, 1966.
(8) J. C. COLSON, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3261.
(9) G. VALENSI dans J. BENARD, *l'Oxydation des Métaux*, Gauthier-Villars, Paris, 1, 1962, chap. X.
(10) J. LANGMUIR, *Trans. Faraday Soc.*, 17, 1921, p. 621.
(11) J. OUDARD, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 91.
(12) I. E. DEN BESTON et P. W. SELWOOD, *J. of Catalysis*, 193, 1962, p. 102.

(*Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, associé au C. N. R. S., 6, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la présence de restes acétates dans un composé chimiquement proche de* CoO. Note (*) de MM. **Jean-Louis Dohémieux** et **René Poilblanc**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'un des produits de l'évolution thermique de l'acétate cobalteux dans l'azote possède une composition voisine de CoO, mais contient en sus des restes acétates, décelés par analyses chimique et spectrographique infrarouge. Sa structure, de type blende-wurtzite, l'oppose à CoO c. f. c. La tétracoordinence du cobalt pourrait être ici stabilisée par les groupes acétates.

Par thermolyse de l'acétate de cobalt, dans l'azote ou sous vide, Leicester et Redman [1] ont obtenu une poudre verte qu'ils considèrent comme une variété d'oxyde cobalteux. Sa structure, de type blende-wurtzite, a été établie par Redman et Steward [2]. Dans une Note [3] sur l'évolution thermique en courant d'azote de l'acétate de cobalt tétrahydraté, l'un de nous a exprimé des réserves au sujet de la nature exacte de ce composé nouveau. En effet, ce dernier renferme du carbone et de l'hydrogène en proportions faibles, mais sensiblement constantes en fonction des échantillons. De plus, sa transformation sous l'influence de la chaleur en CoO cubique à faces centrées s'accompagne d'une perte de poids de 3 % et d'un léger effet endothermique, et le résidu contient toujours des traces de métal. L'étude de ce composé, que nous appellerons P, a donc été entreprise de manière plus détaillée.

La préparation de P est difficile; produit instable de l'évolution thermique de l'acétate cobalteux, il est susceptible de contenir des traces d'acétate basique $Co_3O(CH_3COO)_4$, ou d'être partiellement décomposé en CoO c. f. c.; de plus, il peut être souillé par des impuretés hydrocarbonées ou du carbone. Les échantillons étudiés ici ont été obtenus par chauffage de l'acétate à 80°C/h en courant d'azote. La thermolyse, contrôlée par A. T. D., est arrêtée par une trempe énergique dès la fin de la formation de P (pic endothermique à 320-360°C). La pureté du produit est vérifiée par examen au microscope; le cas échéant, les fractions contenant l'acétate basique rose ou l'oxyde CoO jaunâtre sont séparées par tri sous l'objectif.

L'analyse radiocristallographique confirme l'existence du composé sous deux formes de type blende et wurtzite. Les paramètres cristallins sont déterminés par diffraction du rayonnement CoK_α dans une chambre Debye-Scherrer associée à un goniomètre compteur-enregistreur; l'étalon interne utilisé est NaCl et les corrections sont faites d'après les valeurs de Swanson et Fuyat [4]. Le tableau ci-après indique les distances réticulaires correspondant aux 11 premières raies du diagramme. En regard de chaque intervalle mesuré on a porté :

— pour la variété cubique, la valeur du paramètre a_c correspondante;

— pour la forme hexagonale, l'intervalle calculé pour un réseau de constantes $a_h = 3,244$ Å, $c = 5,220$ Å ($c/a = 1,609$).

Réseau cubique (type blende).

$h, k, l.$	d(Å).	a_{calc}.
1 1 1.....	2,627	4,550 1
2 0 0.....	2,276	4,552
2 2 0.....	1,608	4,548 1
3 1 1.....	1,372	4,550 4
2 2 2.....	1,313	4,548 4

Réseau hexagonal (type wurtzite).

$hk. l.$	d(Å).	d_{calc}.
10.0.....	2,809	2,809 4
00.2.....	2,61	2,610 0
10.1.....	2,474	2,473 9
10.2.....	1,912	1,912 1
11.0.....	1,622	1,622 0
10.3.....	1,476	1,479 2

La valeur trouvée pour a_c, 4,550 ± 0,002 Å à 23 ± 1°C, est en excellent accord avec celle indiquée par Redman et Steward, 4,55 Å. Les paramètres de la phase hexagonale sont, par contre, légèrement différents de ceux proposés par ces auteurs : $a_h = 3{,}2_1$, $c = 5{,}2_4$ Å, dont le rapport c/a est égal à 1,63 comme pour un réseau hexagonal compact; d'autre part, $4{,}55/\sqrt{3}$ $(a_c/\sqrt{3})$, est pratiquement égal à $5{,}24/2$ $(c/2)$; par suite, les raies correspondant aux plans 00.2 et 11.0 seraient confondues respectivement avec les raies 111 et 220 de la forme cubique. Sur les diagrammes X de P les raies sont en effet souvent élargies suffisamment pour que certaines d'entre elles (00.2 et 111, 11.0 et 220) se recouvrent. Elles sont cependant parfaitement distinctes sur les diagrammes photographiques des échantillons les mieux cristallisés que nous avons obtenus et sur lesquels leur repérage précis a été réalisé.

L'analyse chimique de neuf échantillons fournit des valeurs en bon accord. Le cobalt a été dosé par électrolyse ou pesée de son sulfate, l'oxygène par réduction, le carbone et l'hydrogène par combustion. La teneur moyenne % : Co, 76,30; O, 21,30; C, 1,61; H, 0,20, correspond à environ 1 Co, 1 O, 0,1 C, 0,15 H.

Plusieurs hypothèses sont susceptibles d'expliquer la présence de carbone et d'hydrogène. Ces éléments peuvent constituer des résidus hydrocarbonés de pyrogénation, ou faire partie de restes acétates. Dans ce dernier cas les groupements CH_3COO pourraient appartenir à de l'acétate basique $Co_3O(CH_3COO)_4$ incomplètement transformé, ou au composé P lui-même ou encore à de l'acide ou de l'anhydride acétique adsorbé.

La recherche d'éventuels groupements CH_3COO a été effectuée par spectrographie infrarouge. Les échantillons ont été examinés à l'état de dispersion dans des pastilles de bromure de potassium (0,5 à 4 mg de produit pour 100 mg de KBr). La difficulté expérimentale essentielle, tenant à la faible proportion attendue de groupements actifs dans une matrice très opaque, a été résolue par l'utilisation d'un spectrographe équipé d'une source de grande énergie et d'un expanseur d'échelle. Dans ces conditions, nous avons pu reconnaître, dans les spectres de P, la plupart des bandes d'absorption caractéristiques des acétates à l'état solide et, de façon particulièrement nette, celles relatives aux vibrations fondamentales d'extension $C\langle^{O}_{O}$ symétrique et antisymétrique ([3]) respectivement à 1407

et 1568 cm^{-1}. Or, ces bandes ne correspondent pas exactement à celles des vibrations $C\langle{}^{O}_{O}$ des autres acétates de cobalt examinés (tétrahydrate, dihydrate, acétate basique) et, en particulier, elles diffèrent de façon significative de celles observées pour l'acétate basique $Co_3O(CH_3COO)_4$ (respectivement à 1422 et 1560 cm^{-1}). De tels résultats suggèrent donc fortement l'existence dans P de groupements CH_3COO caractéristiques de ce composé et, en tous cas, ne résultant pas de la présence de $Co_3O(CH_3COO)_4$.

Pour vérifier cette hypothèse, il nous a paru souhaitable de doser spectrographiquement ces groupements CH_3COO. Après avoir vérifié que, dans nos conditions expérimentales, les densités optiques spécifiques apparentes (corrigées du fond continu) des deux bandes de vibration $C\langle{}^{O}_{O}$ ne dépendaient pratiquement pas de la nature de l'acétate de cobalt examiné, nous avons, à l'aide de mélanges synthétiques d'acétate basique et d'oxyde cobalteux, établi une courbe d'étalonnage [concentration $= f$ (densité optique)] valable dans le domaine correspondant à la meilleure précision photométrique de l'appareil. La dispersion des résultats obtenus est très acceptable et la valeur moyenne trouvée pour la teneur en CH_3COO, 3,6 %, concorde remarquablement avec l'analyse chimique.

Les teneurs calculées pour la composition 40 CoO, $Co(CH_3COO)_2$ (%) : Co, 76,12; O, 22,18; C, 1,51; H, 0,19, ne présentent d'écart significatif avec les valeurs expérimentales que pour l'oxygène, dont une partie s'échappe vraisemblablement à l'état CH_3COOH lors de l'analyse par réduction.

De la convergence de ces différents résultats, chimiques, cristallographiques et spectrographiques, il n'est sans doute pas téméraire de conclure que P est un composé principalement formé de cobalt et d'oxygène en proportion atomique voisine de l'unité, contenant en sus des restes acétates dans le rapport de 1 CH_3COO pour 20 Co.

Bien que la composition de P soit proche de CoO, sa structure est très différente de celle de l'oxyde cobalteux. Ce dernier est cubique à faces centrées, le cobalt logé dans les cavités octaédriques est hexacoordonné; la longueur de la liaison métal-oxygène est de 2,12 Å. Au contraire, dans P, le cobalt occupe des sites tétraédriques et la distance Co—O n'est plus que de 1,970 Å, en accord avec celle calculée par Poix ([6]), 1,967 Å, pour la liaison Co^{II} (tétracoordonné)—O dans les oxydes du type spinelle. Remarquons que comparée à la précédente, et aux estimations théoriques ([2]), une telle valeur implique une liaison fortement covalente.

Le parallèle de CoO c. f. c. et de P suggère que la tétracoordinence du cobalt pourrait être stabilisée par les restes acétates. Il n'est cependant pas exclu que la présence de ces derniers soit un phénomène fortuit sans rapport avec l'existence de la nouvelle structure.

La position des groupes CH_3COO peut faire l'objet de deux hypothèses. La première suppose qu'ils sont répartis dans le réseau, de manière ordonnée ou non. Les structures blende et wurtzite sont très peu compactes et il ne paraît pas impossible qu'un groupe acétate puisse s'y insérer. Ainsi, en admettant que les rayons de l'oxygène et du cobalt « covalents » soient respectivement de 0,66 et 1,31 Å ([2]), il subsiste au centre des cavités octaédriques du réseau cubique de P un espace suffisant pour y placer un cylindre de diamètre et hauteur égaux à 1,93 Å. Cependant, d'après Leicester et Redman, des composés apparemment identiques à P seraient également formés par décomposition du butyrate et du caprylate cobalteux; dans ces cas, il est moins probable que l'anion organique, vu ses dimensions, puisse prendre place à l'intérieur du réseau.

La seconde hypothèse tient compte de l'importance relative de la surface. La taille apparente des cristaux mesurée d'après l'élargissement des raies de diffraction X de la forme cubique, variable suivant les échantillons, est en moyenne de 350 Å. L'aire spécifique calculée en assimilant ces cristallites à des sphères non poreuses est de 32 m^2/g, alors que la surface B. E. T. mesurée est 30 m^2/g. Or pour cette valeur environ un atome de cobalt sur 40 serait en surface, ce qui rendrait possible le recouvrement de celle-ci par l'ensemble des groupes CH_3COO.

Nos résultats expérimentaux, basés sur l'examen d'un seul type de produit, ne permettent pas de faire un choix entre ces diverses suppositions. Il est souhaitable qu'on parvienne à préparer ce composé dans un état de pureté convenable par plusieurs méthodes conduisant à des échantillons de textures différentes, afin de déterminer entre autres s'il existe une relation entre la proportion de groupes organiques et la surface spécifique.

(*) Séance du 20 mars 1967.

(1) J. LEICESTER et M. J. REDMAN, *J. appl. Chem.*, 12, n° 8, 1962, p. 357-366.
(2) M. J. REDMAN et E. G. STEWARD, *Nature*, 193, n° 418, 1962, p. 867.
(3) J. L. DORÉMIEUX, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 579.
(4) SWANSON et FUYAT, National Bureau of Standards (U. S. A.), circ. 539.
(5) L. J. BELLAMY, *The infrared spectra of complex molecules*, John Wiley, 1964, p. 174.
(6) P. POIX, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1085.

(*Laboratoire de Chimie de l'École des Mines de Paris,*
60, *boulevard Saint-Michel, Paris,* 6e
et *Laboratoire de Chimie minérale*
de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris,
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude spectrophotométrique et polarographique du molybdène tétravalent en milieu très acide.* Note (*) de Mmes **Michelle Cadiot** et **Myriam Lamache-Duhameaux**, présentée par M. Georges Chaudron.

La polarographie de Mo^{IV} en milieu très acide (HCl et H_2SO_4) associée à des électrolyses à potentiel contrôlé a permis de mettre en évidence un composé défini, intermédiaire dans la réduction de Mo^{IV} en Mo^{III}, renfermant 2 Mo^{III} pour 1 Mo^{IV}. Son spectre ainsi que celui de Mo^{IV} ont été déterminés.

Dans une Note précédente [1], nous avions établi le spectre de Mo^{IV} en milieu peu acide (chlorhydrique et sulfurique) et montré qu'il était indépendant de l'acidité jusqu'à une valeur de celle-ci voisine de 2 N : les solutions, roses, présentaient un épaulement à 310 mμ et un léger maximum à 510 mμ. Au-delà de 2 N, les résultats diffèrent suivant l'acide introduit : en milieu HCl, jusqu'à 11 N, les solutions deviennent progressivement violettes, le spectre se déplace légèrement vers les fortes longueurs d'onde sans changer réellement d'allure (*fig.* 1). En milieu sulfurique, par contre, la coloration passe du rose au jaune [atteint pour $(H^+) = 15$ N] avec apparition d'un maximum à 410 mμ d'intensité croissante jusqu'en 20 N. Puis k_{410} décroît tandis que la solution redevient graduellement rose jusqu'à se confondre pour $(H^+) = 36$ N avec les solutions peu acides (*fig.* 2).

Le comportement polarographique de Mo^{IV} dépend également de la nature et de la concentration de l'acide utilisé. Après avoir préalablement constaté que, ni les conditions de préparation du Mo^{IV} (acidité variant de 1,5 à 3,3 N), ni sa concentration (entre 5.10^{-4} et 10^{-2} M) n'influaient sur les polarogrammes, nous avons étudié la réduction de Mo^{IV}, 5.10^{-3} M, en milieu HCl variant de 0,2 à 11,5 N. Jusqu'en 2 N, nous avions déjà constaté [1] l'existence d'une seule vague I à — 0,40 V de hauteur équivalente à 1 F, traduisant la réduction directe de Mo^{IV} en Mo^{III}. Au-delà de 2 N, se produit un dédoublement (vagues II et III) net à partir de $(H^+) > 3,5$ N.

Ces vagues présentent les caractéristiques suivantes : $E_{1/2}$ de II croît régulièrement avec l'acidité, tandis que $E_{1/2}$ de III reste constant (*voir* tableau); de plus, le rapport de leur hauteur respective est constamment voisin de 2. Ce dernier facteur exclut l'hypothèse de l'attribution de ces deux vagues à deux formes distinctes de Mo^{IV} en équilibre (deux complexes chlorés, par exemple,) se réduisant toutes deux en Mo^{III}, mais à des potentiels différents, car le rapport des deux formes devrait varier avec la concentration en HCl. Plus vraisemblablement, le dédoublement traduit la

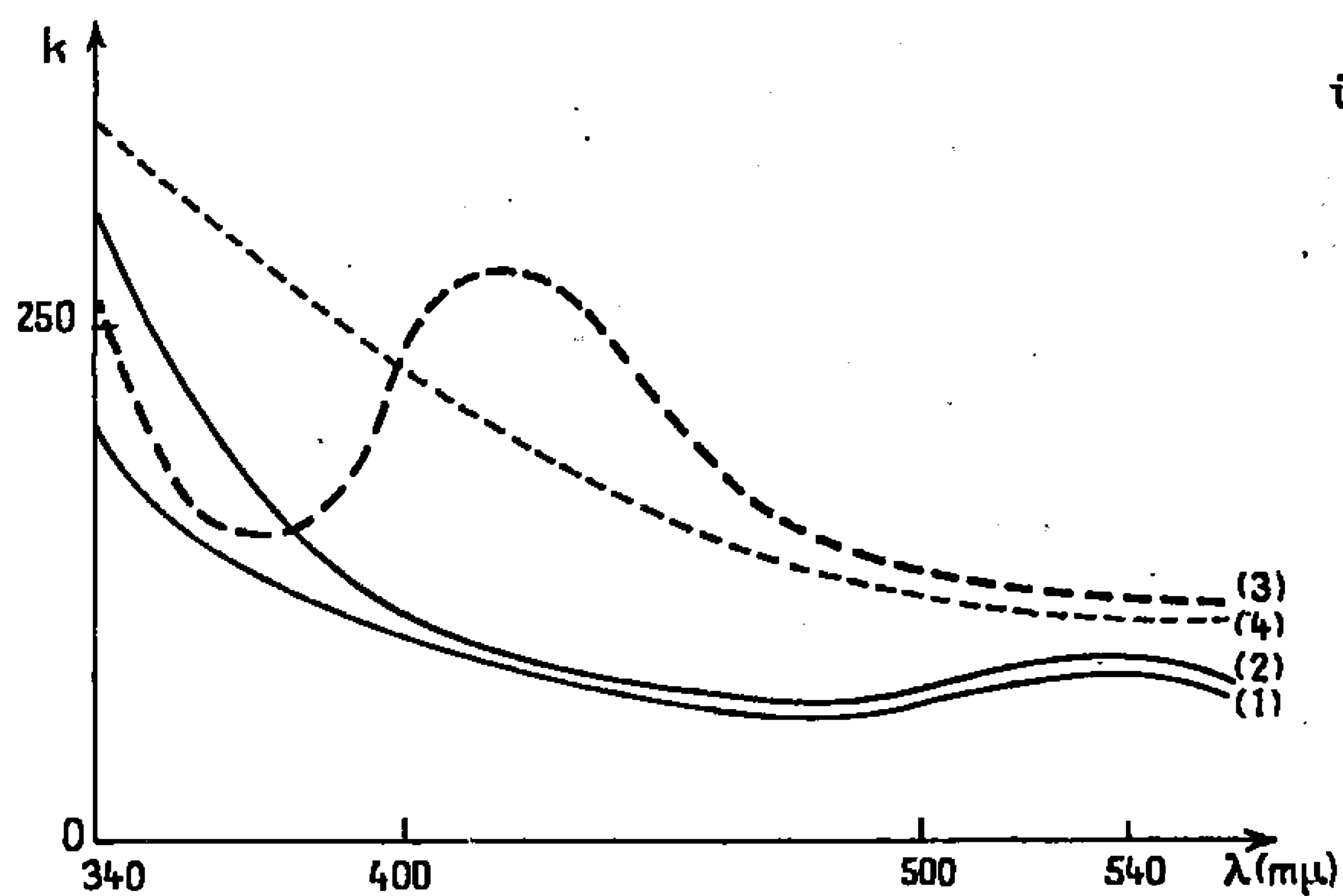


Fig. 1.

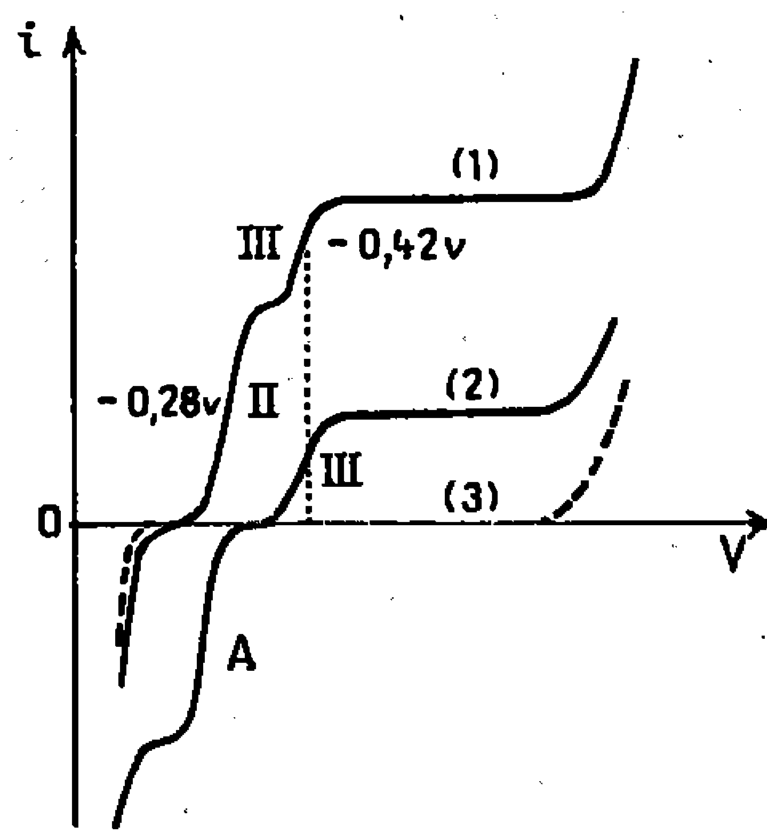


Fig. 3.

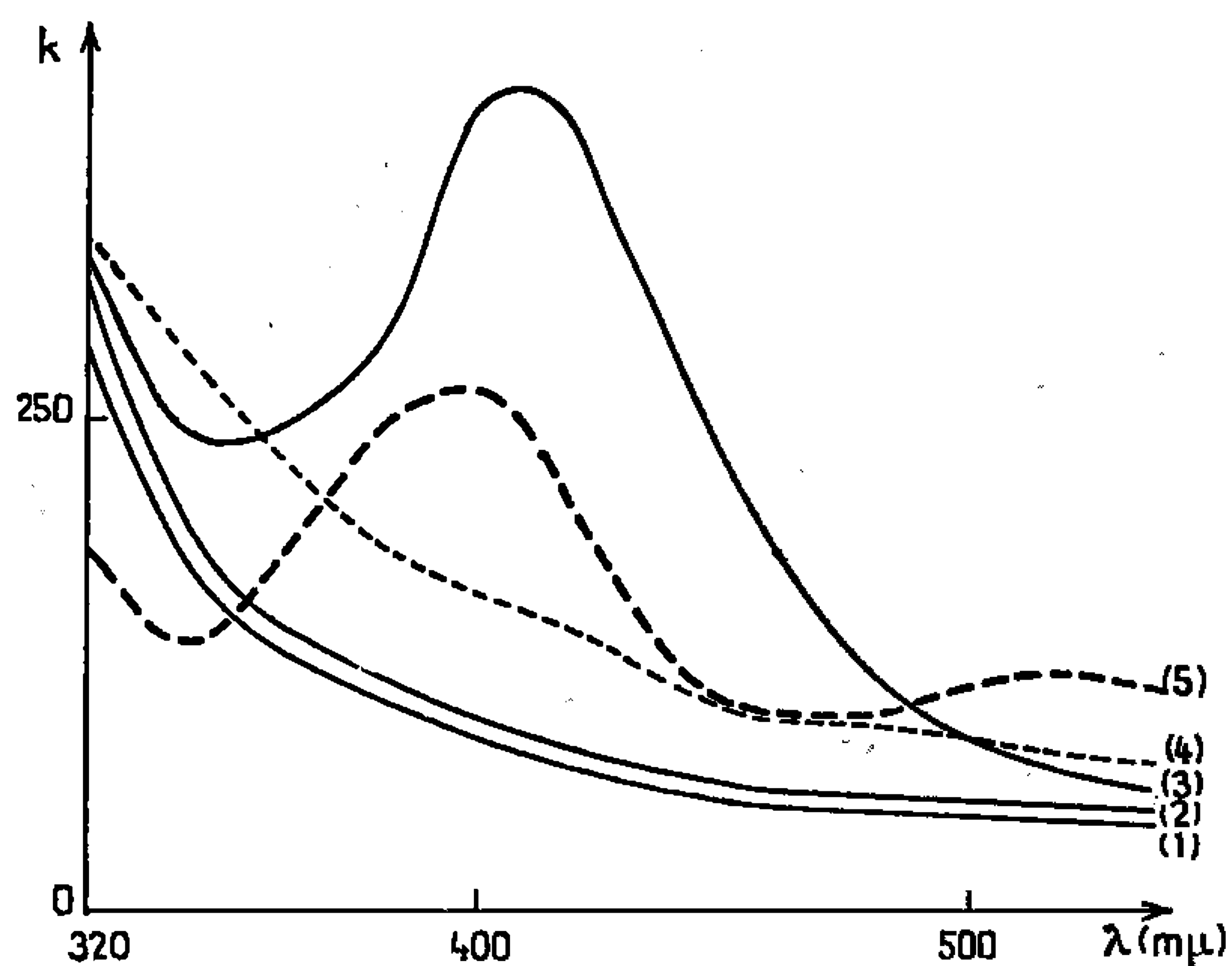


Fig. 2.

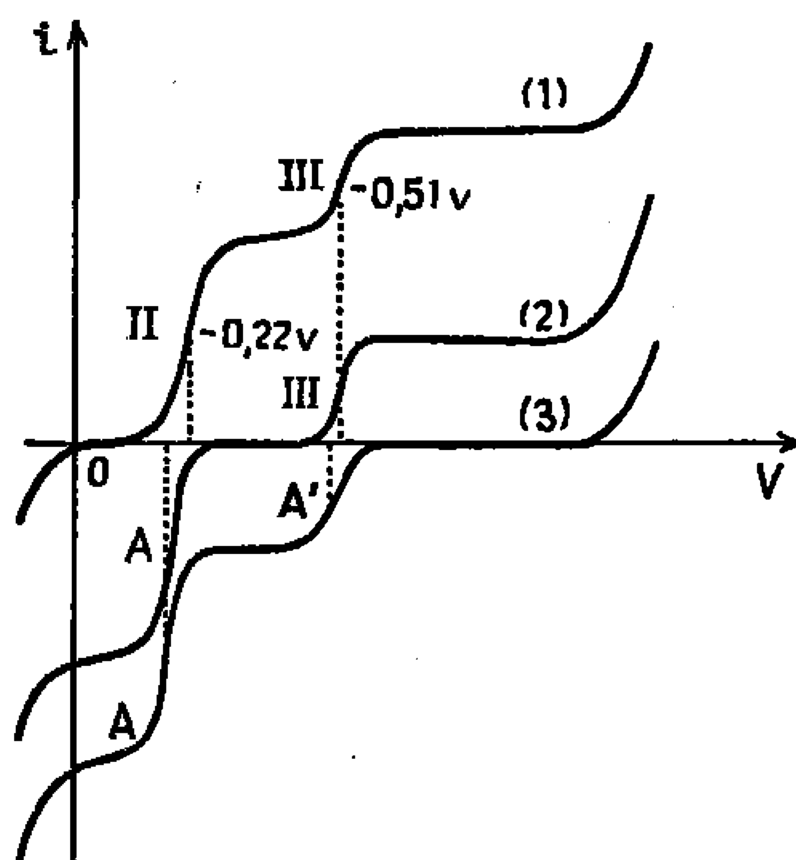


Fig. 4.

Fig. 1.

(1) Mo^{IV}, HCl : 1 N; (2) Mo^{IV}, HCl : 6 N;
(3) M, HCl : 6 N; (4) Mo^{III}, HCl : 6 N.

Fig. 2.

(1) Mo^{IV}, H_2SO_4 : 1 N; (2) Mo^{IV}, H_2SO_4 : 6 N; (3) Mo^{IV}, H_2SO_4 : 20 N;
(4) Mo^{III}, H_2SO_4 : 6 N; (5) M′, H_2SO_4 : 6 N.

Fig. 3. — HCl : 6 N.

(1) Mo^{IV}; (2) M; (3) Mo^{III}.

Fig. 4. — H_2SO_4 : 6 N.

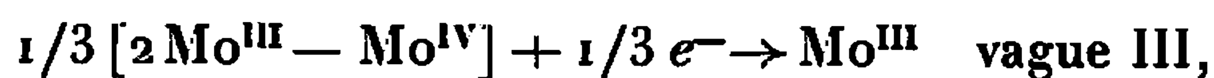
(1) Mo^{IV}; (2) M′; (3) Mo^{III}.

réduction de Mo^{IV} en deux étapes :



$$Mo^{IV} + 2/3\, e^{-} \rightarrow 1/3\, [2\,Mo^{III} - Mo^{IV}] \quad \text{vague II},$$

puis



$$1/3\, [2\,Mo^{III} - Mo^{IV}] + 1/3\, e^{-} \rightarrow Mo^{III} \quad \text{vague III},$$

hypothèse qui sera confirmée plus loin.

La présence, selon l'acidité, d'une ou deux vagues, et, par suite, le domaine d'existence du composé intermédiaire 2 Mo^{III}-Mo^{IV}, symbolisé par M, est en rapport avec la nature du Mo^{IV} en solution ; en effet, le passage de celui-ci sur résines échangeuses d'ions a prouvé la présence exclusive d'une forme cationique pour $(H^{+}) < 2$ N et d'une forme anionique (vraisemblablement un dérivé chloré) pour $(H^{+}) \geq 3{,}5$ N, les deux existant simultanément dans la zone intermédiaire. Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus.

HCl.	$E_{1/2}$ de I.	$E_{1/2}$ de II.	$E_{1/2}$ de III.	% forme C.	% forme A.	$\frac{h_{II}}{h_{III}}$.
0,2 N.....	—0,42 V	–	–	100	–	–
1,5	—0,40	–	–	100	–	–
2	—0,40	–	–	50	50	–
3,5	–	—0,35 V	—0,42 V	–	100	2,2
6	–	—0,28	—0,42	–	»	2,1
11,5	–	—0,21	—0,42	–	»	2,1

Les phénomènes observés en milieu sulfurique sont très semblables aux précédents, mais le dédoublement des vagues a lieu de $pH < 1{,}5$ jusqu'en 20 N. $E_{1/2}$ de II varie alors de $-0{,}40$ à $-0{,}05$ V, tandis que $E_{1/2}$ de III reste égal à $-0{,}52$ V ; le rapport h_{II}/h_{III} est également voisin de 2. La zone de stabilité du composé mixte est donc beaucoup plus grande ; la relation entre son existence et la nature du Mo^{IV} semble se confirmer puisque celui-ci, cationique pour $2{,}9 > pH > 1{,}9$ devient anionique lorsque l'acidité croît.

Pour compléter l'étude de M, nous avons effectué des électrolyses à potentiel contrôlé sur la palier des différentes vagues.

Dans $HCl \leq 2$ N, une électrolyse sur le palier de I conduit naturellement directement au molybdène trivalent. En milieu 6 N, le polarogramme du Mo^{IV} comprend une vague II de 2/3 F à $-0{,}28$ V et une vague III de 1/3 F à $-0{,}42$ V (*fig.* 3, courbe 1). Une électrolyse à $-0{,}35$ V se traduit par la diminution progressive de II compensée par l'apparition d'une vague anodique A, sensiblement au même potentiel, tandis que III reste inchangée. En fin d'électrolyse, II = 0, A = 2/3 F, III = 1/3 F (*fig.* 3, courbe 2). La vague II réversible traduit donc bien la réduction complète de Mo^{IV} en M. Le spectre de la solution correspondant à cette courbe 2 est totalement différent de celui d'un mélange de $2/3\, Mo^{III} + 1/3\, Mo^{IV}$: il absorbe, pour certaines longueurs d'onde, davantage que ses constituants et présente un maximum caractéristique à 420 mμ (*fig.* 1). Pour vérifier la signification de A, nous avons électrolysé le composé M à $-0{,}20$ V

et effectivement réobtenu Mo^{IV}. Enfin, une électrolyse réalisée sur le palier de III, à — 0,80 V, conduit tout d'abord à M (identifié à la fois, par son spectre et son polarogramme) puis, se produit une diminution simultanée de III et A, et l'on aboutit finalement à du molybdène trivalent rose, qui ne présente aucune vague propre (*fig.* 3, courbe 3). III représente donc la réduction de M en Mo^{III}; celle-ci n'est pas réversible, car la courbe anodique correspondante $Mo^{III} \rightarrow M$, masquée en ce milieu par la vague anodique du chlore, a lieu à un potentiel beaucoup plus positif. Expérimentalement, nous avons constaté qu'aucune oxydation électrolytique de Mo^{III} ne donnait M ou Mo^{IV} pur.

En milieu sulfurique, les résultats sont analogues jusqu'au degré de réduction correspondant à $2Mo^{III}$-Mo^{IV} (symbolisé ici par M', car les ions $SO_4^=$ doivent intervenir). Celui-ci a un spectre également caractéristique, quoique un peu différent de celui de M : il présente un deuxième maximum à 520 mμ, tandis que le premier est à 400 au lieu de 420 mμ (*fig.* 2). Sa vague anodique A (*fig.* 4) mesure 2/3 F comme ci-dessus. Mais, lorsqu'on poursuit l'électrolyse au-delà de M', c'est-à-dire sur le palier de III, on constate la disparition progressive de III exactement compensée par l'apparition d'une deuxième vague anodique A' ($E_{1/2} \sim -0,50$ V), tandis que A reste constante. En fin d'électrolyse : III = 0, A' = 1/3 F et A = 2/3 F (*fig.* 4). Le Mo^{III} obtenu est vert et anionique.

L'existence des vagues A et A' permet, contrairement au milieu HCl, d'effectuer la réoxydation de Mo^{III} successivement en M' (électrolyse à — 0,35 V), puis en Mo^{IV} (électrolyse à — 0,05 V).

(*) Séance du 20 mars 1967.

(1) P. Soucнay, M. Cadiot et M. Duhameaux, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1524.

(*Laboratoire de Chimie générale II,*
8, *rue Cuvier, Paris,* 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude des systèmes : sulfure de silicium et sulfure de cuivre ou d'argent.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Boivin**, **Daniel Thomas** et **Gabriel Tridot**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude du système Cu_2S-SiS_2 révèle l'existence de quatre phases intermédiaires : deux ont déjà été signalées, Cu_2SiS_3 et Cu_8SiS_6; deux autres sont nouvelles, $Cu_6Si_2S_7$ et Cu_4SiS_4. Les domaines de stabilité, de décomposition et de dédoublement sont précisés. Dans le système Ag_2S-SiS_2, trois phases stables thermiquement sont mises en évidence : $Ag_6Si_2S_7$ et Ag_8SiS_6 déjà dignalées, et Ag_2SiS_3.

Les systèmes binaires Cu_2S-SiS_2 et Ag_2S-SiS_2 ont été peu étudiés. Dans le premier, Cambi et Monselise ([1]) isolent le composé 4 Cu_2S, SiS_2. Plus récemment, Rivet ([2]) puis Hahn et coll. ([3]) étudient deux variétés allotropiques de Cu_2SiS_3. Dans le second, Monselise ([4]) isole les composés 3 Ag_2S, 2 SiS_2 et 4 Ag_2S, SiS_2.

L'étude systématique du système Cu_2S-SiS_2, effectuée en tubes de silice scellés sous vide, nous a permis de mettre en évidence, par diffraction X, quatre phases. La composition des trois premières a été vérifiée par analyse chimique.

(I)	Cu_2S, SiS_2	ou	Cu_2SiS_3,
(II)	3 Cu_2S, 2 SiS_2	ou	$Cu_6Si_2S_7$,
(III)	2 Cu_2S, SiS_2	ou	Cu_4SiS_4,
(IV)	4 Cu_2S, SiS_2	ou	Cu_8SiS_6.

Cu_2SiS_3 est caractérisé par son diagramme de poudre (tableau I). Une Note ultérieure précisera les caractéristiques cristallographiques des trois autres composés, qui ont été isolés, à l'inverse de Cu_2SiS_3, à l'état monocristallin.

TABLEAU I.

Diagramme de poudre de Cu_2SiS_3.

4θ.	I.	4θ.	I.
29,20.....	f	55,75.....	f
31,00.....	tf	59,50.....	TF
31,40.....	f	60,50.....	mf
33,15.....	mF	63,10.....	f
35,05.....	f	64,60.....	mf
36,65.....	mf	66,05.....	mf
41,50.....	f	67,05.....	mf
43,30.....	mf	67,75.....	mF
44,10.....	f	69,15.....	f
50,35.....	f	70,5......	f

Les domaines de stabilité de ces phases sont schématisés sur la figure 1. La température de fusion ne peut être déterminée avec précision dans la partie gauche de la figure, en raison de la sublimation du sulfure de silicium.

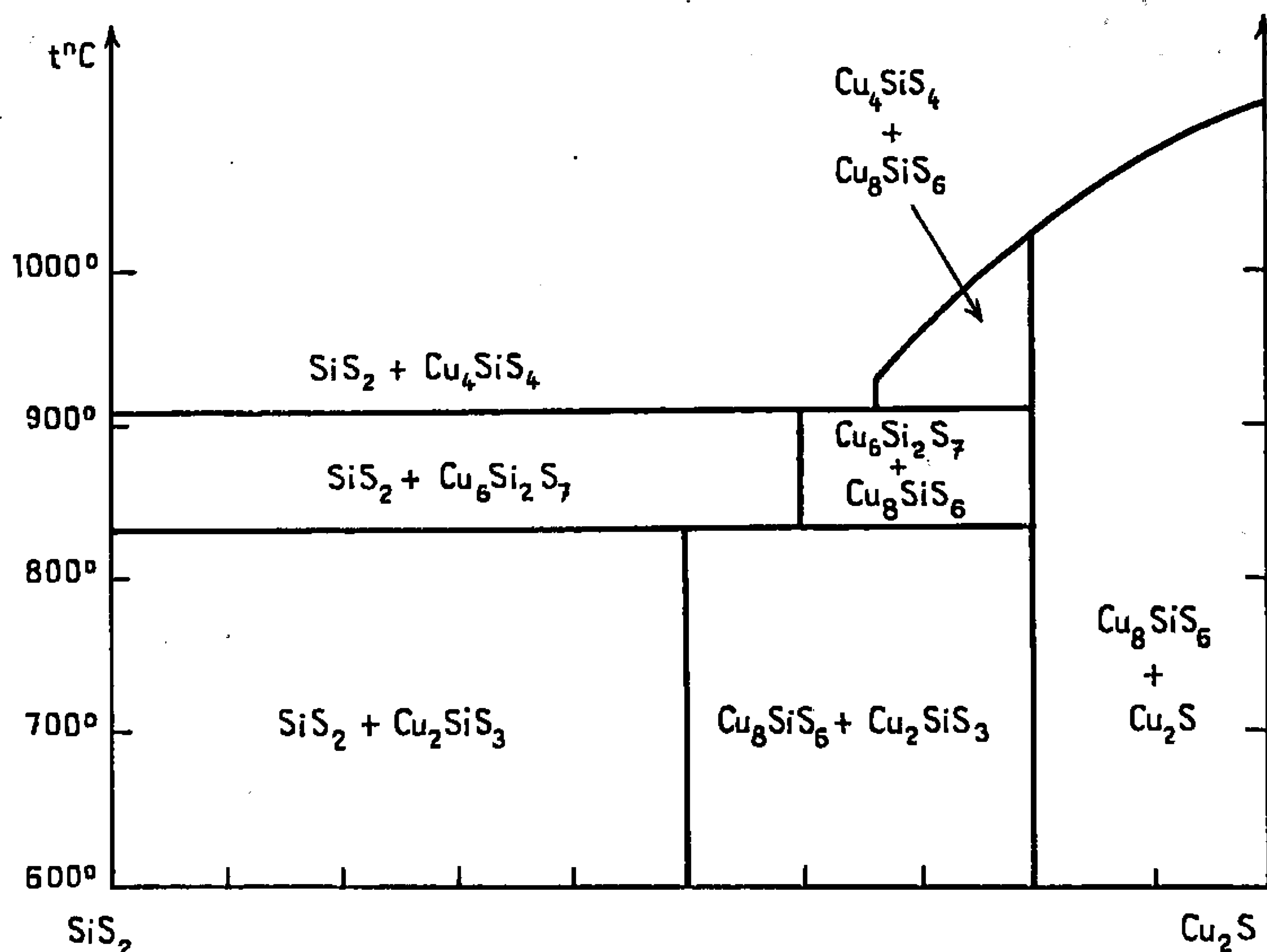


Fig. 1. — Schéma des domaines d'existence des phases du système Cu_2S-SiS_2.

Cu_2SiS_3, dont la courbe d'A.T.D. est représentée sur la figure 2, se décompose vers 830° (phénomène *a-b*) :



$$3\,Cu_2SiS_3 \rightarrow Cu_6Si_2S_7 + SiS_2$$

Les A.T.D. réalisées sur les phases (II) et (III) ont des allures identiques à la courbe de la figure 2 car $Cu_6Si_2S_7$ et Cu_4SiS_4 se décomposent aux températures inférieures à 830° :



$$3\,Cu_4SiS_4 \rightarrow 2\,Cu_2SiS_3 + Cu_8SiS_6,$$



$$3\,Cu_6Si_2S_7 \rightarrow 5\,Cu_2SiS_3 + Cu_8SiS_6.$$

Ces réactions sont facilement vérifiées par analyse radiocristallographique après recuit vers 600° de (II) ou (III). De plus, $Cu_6Si_2S_7$ se décompose vers 910° : phénomène *c-d* (*fig.* 2) :



$$2\,Cu_6Si_2S_7 \rightarrow 3\,Cu_4SiS_4 + SiS_2.$$

L'allure de la courbe de refroidissement indique que cette réaction n'est pas réversible; une trempe effectuée vers 880° confirme pourtant que le composé présent dans le tube d'A.T.D. est $Cu_6Si_2S_7$. En fait, la cristallisation se fait à une température inférieure à la température de stabilité de Cu_4SiS_4. Lors de la préparation de cette dernière phase, il convient donc d'opérer une trempe brutale sur le produit non fondu maintenu vers 920°.

Cu_4SiS_4, qui fond à 930°, est instable entre 830 et 910° :



$$5\,Cu_4SiS_4 \rightarrow 2\,Cu_6Si_2S_7 + Cu_8SiS_6.$$

Enfin, Cu_8SiS_6, stable aux températures étudiées, fond à 1030°.

Les phases isolées dans le système Cu_2S-SiS_2 se comportent de manière identique à l'égard des agents chimiques classiques : oxygène, eau, acides.

L'action de l'oxygène commence vers 280° et conduit à un mélange de sulfate ou d'oxyde de cuivre et de silice. L'eau est sans action sur toutes les combinaisons de SiS_2 et Cu_2S, de même que les acides dilués et l'acide chlorhydrique concentré.

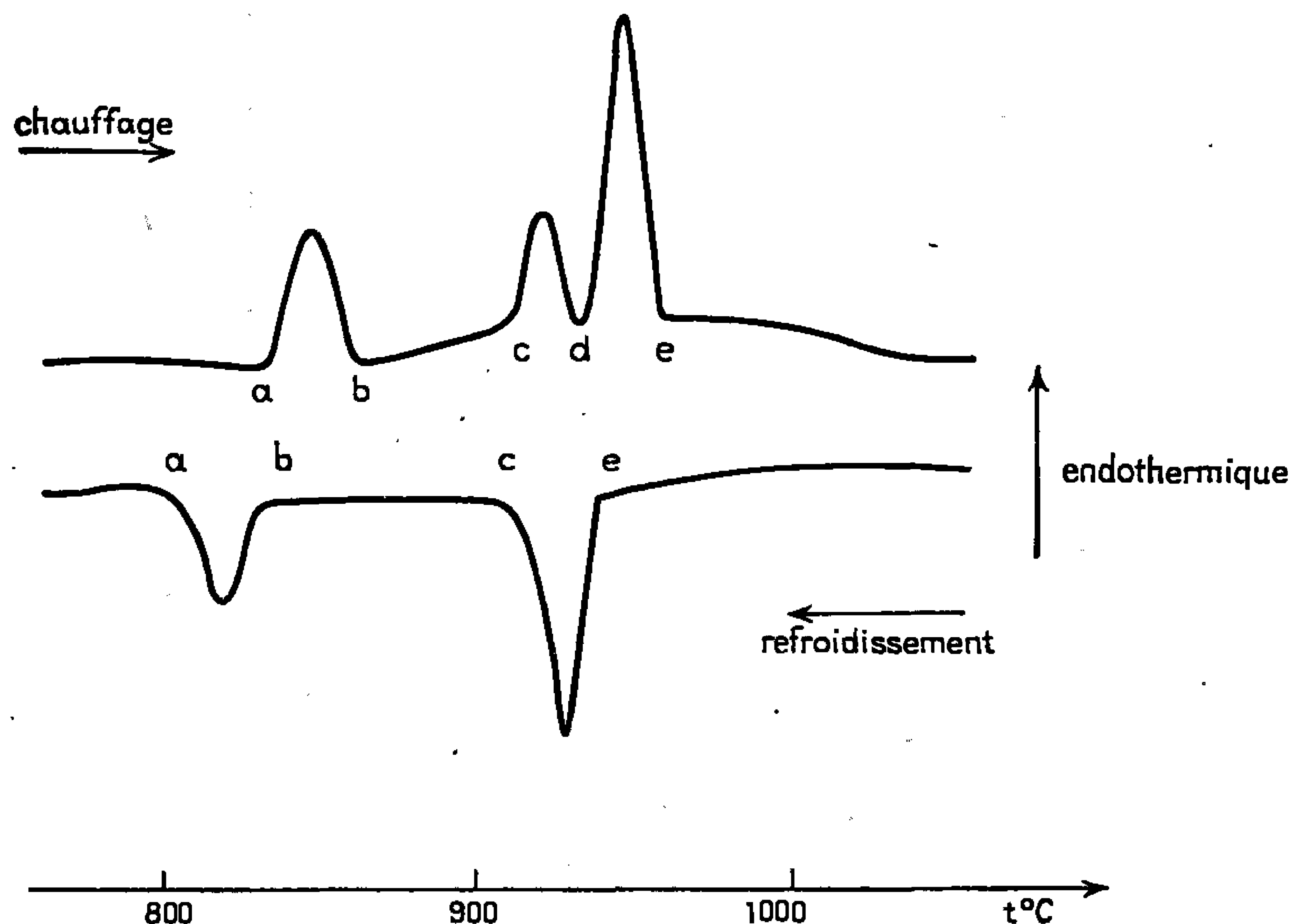


Fig. 2. — Analyse thermique différentielle de Cu_2SiS_3.

L'étude, menée de manière identique, du système Ag_2S-SiS_2 a permis de caractériser les phases suivantes :

(I')	$4Ag_2S, SiS_2$	soit	Ag_8SiS_6,
(II')	$3Ag_2S, 2SiS_2$	»	$Ag_6Si_2S_7$,
(III')	Ag_2S, SiS_2	»	Ag_2SiS_3.

Ces phases sont identifiées par leur diagramme de poudre (tableaux II, III et IV). Elles fondent respectivement à 950° (I'), 735° (II') et 710° (III'). $Ag_6Si_2S_7$ et Ag_2SiS_3 présentent une surfusion importante puisque la recristallisation a lieu à 660 et 620°.

Ces trois composés sont sensibles à l'action de l'eau et des acides : le sulfure de silicium est hydrolysé, le résidu est constitué de sulfure d'argent monoclinique et de silice.

Les phases intermédiaires du système Ag_2S-SiS_2 ont donc un comportement sensiblement différent de leurs homologues du système Cu_2S-SiS_2. Leur stabilité thermique est plus grande : il semble que l'atome d'argent,

TABLEAU II.

Diagramme de poudre de Ag_8SiS_6.

4θ.	I.	4θ.	I.
29,40.....	F	58,60.....	mF
31,80.....	mf	59,10.....	TF
46,40.....	f	60,20.....	mF
48,00.....	mF	61,30.....	tf
49,65.....	f	63,70.....	mf
50,55.....	f	64,50.....	mF
52,45.....	f	67,05.....	TF
53,55.....	tf	68,15.....	mf
56,20.....	F	69,25.....	mF
57,70.....	mF	70,20.....	mF

TABLEAU III.

Diagramme de poudre de $Ag_6Si_2S_7$.

4θ.	I.	4θ.	I.
28,30.....	tf	48,85.....	mF
29,10.....	tf	49,75.....	tf
33,15.....	mF	50,35.....	tf
34,25.....	f	52,45.....	mf
36,75.....	mF	53,35.....	F
40,35.....	mF	55,30.....	mF
43,80.....	f	57,10.....	mF
45,20.....	f	57,70.....	mF
46,80.....	mF	58,75.....	mf
47,85.....	mF	59,40.....	mF

TABLEAU IV.

Diagramme de poudre de Ag_2SiS_3.

4θ.	I.	4θ.	I.
30,10.....	mF	59,80.....	mf
30,50.....	mF	60,30.....	mf
37,55.....	f	61,40.....	mF
40,35.....	mF	61,80.....	mf
40,75.....	mF	62,70.....	F
48,00.....	TF	67,20.....	mf
49,05.....	mF	68,05.....	mf
53,25.....	mF	71,15.....	F
53,95.....	mF	72,15.....	F
55,75.....	mf	73,55.....	F

volumineux, stabilise le réseau. Par contre, elles sont plus sensibles à l'action des agents chimiques et se comportent comme une simple association de sulfures.

(*) Séance du 13 mars 1967.
(1) CAMBI et MONSELISE, *Gazz. Chim. Ital.*, 66, 1936, p. 696.
(2) RIVET, *Thèse*, Paris, 1965.
(3) HAHN et coll., *Naturwis.*, 53, 1966, p. 18.
(4) MONSELISE, *Gazz. Chim. Ital.*, 67, 1937, p. 748.

(*Service de Chimie minérale appliquée, Faculté des Sciences de Lille,*
B. P. n° 36, *Lille-Distribution, Nord.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les variations de la conductivité électrique des oxydes de titane et de niobium en fonction de la pression partielle d'oxygène d'équilibre à haute température.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Delmaire**, Mlle **Nicole Wallet** et M. **Alain Duquesnoy**, présentée par M. Georges Champetier.

A partir de mesures de variations isothermes de la conductivité électrique des oxydes TiO_2 et Nb_2O_5 en fonction de la pression d'oxygène d'équilibre entre 900 et 1200°C, les auteurs déterminent :

— le type des défauts dans les réseaux cristallins des deux phases;

— le domaine de stabilité des oxydes dans l'échelle des pressions d'oxygène.

Les oxydes TiO_2 rutile et $Nb_2O_5\alpha$ sont des composés non stœchiométriques réductibles à haute température par un mélange H_2-H_2O à l'état de Ti_3O_5 et NbO_2 [(1) à (4)].

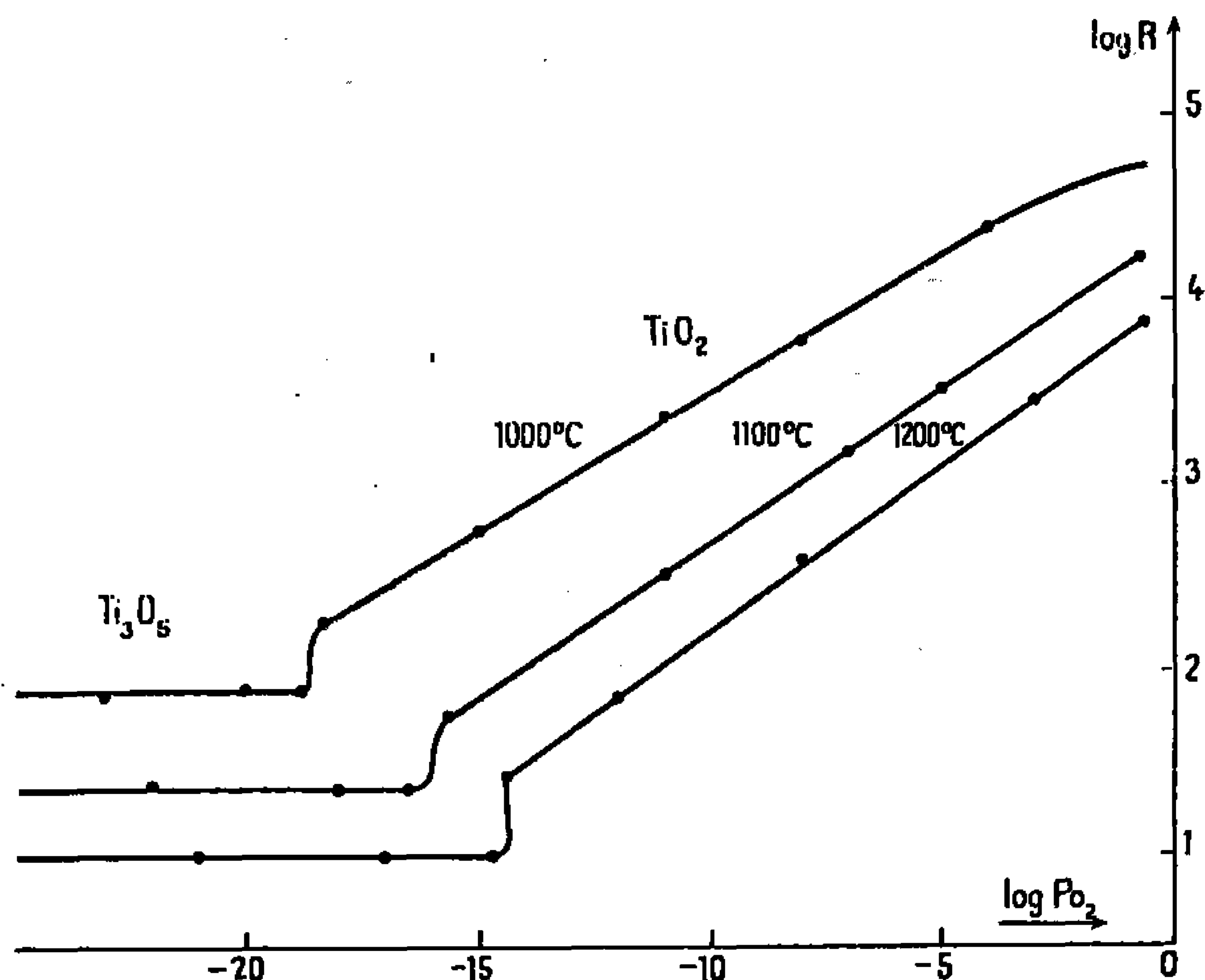


Fig. 1. — Variations isothermes de la résistance des oxydes de titane en fonction de la pression partielle d'oxygène d'équilibre.

Nous avons suivi les variations isothermes de la résistance électrique de pellicules polycristallines d'oxyde déposées sur un support réfractaire en fonction de la pression d'oxygène d'équilibre [(5), (6), (7)].

Les pressions d'oxygène sont réalisées dans deux types d'appareil selon le domaine étudié :

— de 1 à 10^{-12} atm, elles sont obtenues par un système de régulation automatique mis au point au laboratoire [(8), (9);]

— celles inférieures à 10^{-12} atm sont réalisées par des mélanges H_2-H_2O de proportions connues et contrôlées [(5), (6), (7)].

Les résultats expérimentaux représentés par les figures 1 et 2 montrent que les oxydes TiO_2 et Nb_2O_5 sont des semi-conducteurs de type *n*, en effet leur résistance électrique décroît avec la pression d'oxygène d'équilibre.

Les courbes isothermes $\log R = f(\log P_{O_2})$ sont sensiblement des droites de pente *n* dont les valeurs sont rassemblées ci-dessous :

TiO_2 : $n_{1000°C} = 0,1500$, $n_{1100°C} = 0,1665$, $n_{1200°C} = 0,1750$;
Nb_2O_5 : $n_{1000°C} = 0,210$, $n_{1100°C} = 0,202$, $n_{1200°C} = 0,216$.

Les valeurs expérimentales des coefficients *n* des relations $R_{oxyde} = KP^n_{O_2}$ permettent de construire les modèles de Wagner pour les deux oxydes TiO_2 et Nb_2O_5.

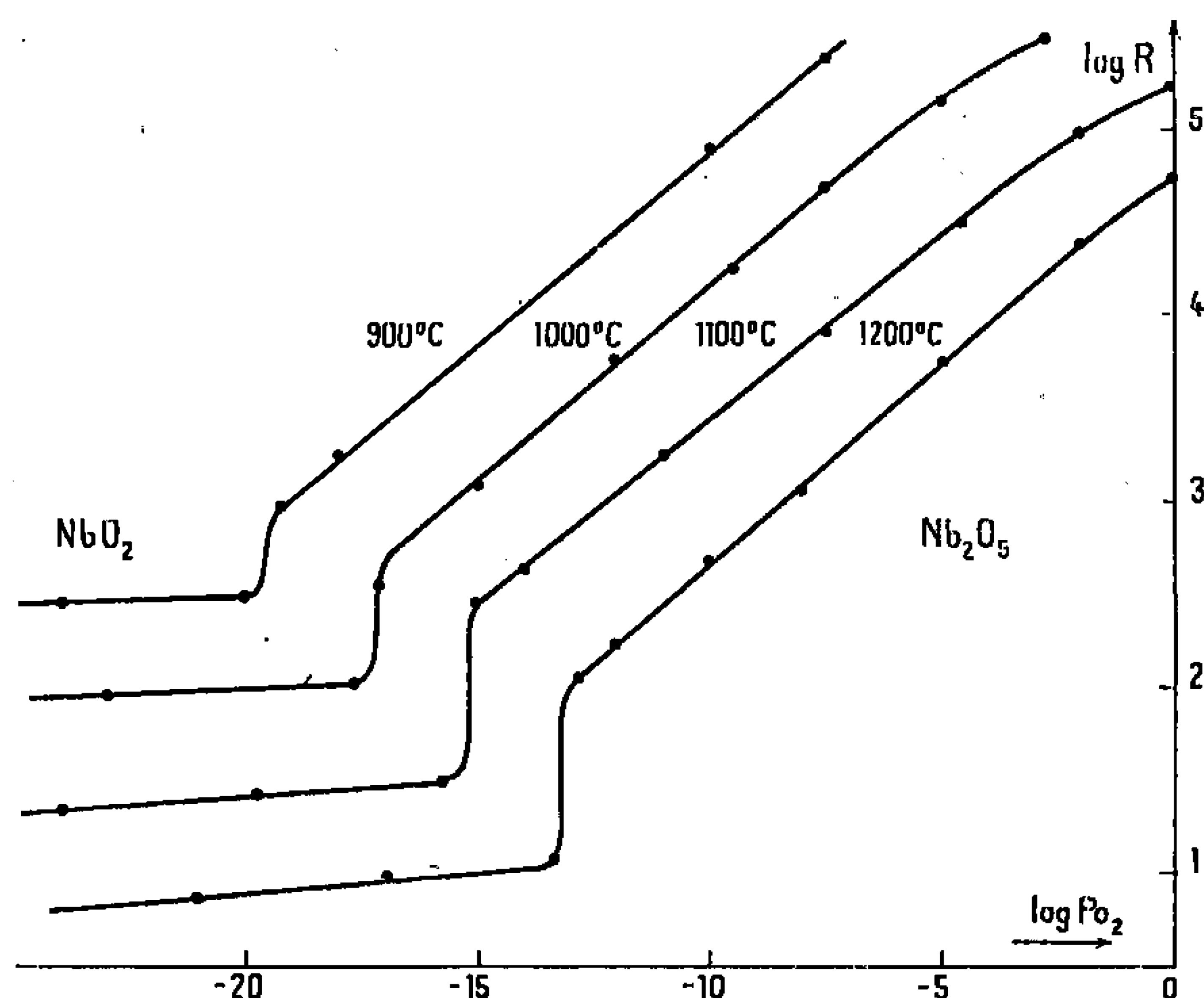
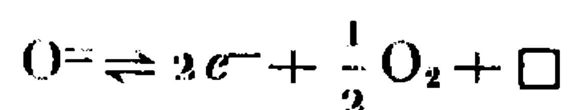


Fig. 2. — Variations isothermes de la résistance des oxydes de niobium en fonction de la pression partielle d'oxygène d'équilibre.

Le coefficient 0,166, soit 1/6 relatif à TiO_2 est retrouvé en représentant à haute température la phase rutile par la formule développée : $[Ti^{4+}O^{=}_{2-x}\square_x e^-_{2x}]$ avec $\square$, lacune anionique et e^-, électron semi-libre.

La loi d'action de masse appliquée à l'équilibre



$$O^{=} \rightleftharpoons 2e^- + \frac{1}{2}O_2 + \square$$

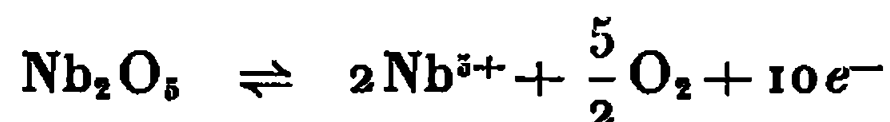
donne, si l'on identifie activités et concentrations : $K = [e^-]^2 P^{1/2}_{O_2}$.

Comme la conductivité σ est proportionnelle à la concentration en électrons

$$\sigma = AP^{-\frac{1}{6}}_{O_2} \quad \text{et} \quad R = BP^{\frac{1}{6}}_{O_2}.$$

De même, le coefficient 0,21 déterminé expérimentalement pour Nb_2O_5 est retrouvé théoriquement en admettant que la répartition des défauts dans cette phase est représentée par la formule $[Nb^{5+}_{2+x}O^{=}_5 e^{-}_{5x}]$, où x représente l'écart à la stœchiométrie.

La loi d'action de masse relative à l'équilibre



$$Nb_2O_5 \rightleftharpoons 2\,Nb^{5+} + \frac{5}{2}O_2 + 10\,e^-$$

donne, par un calcul identique au précédent : $R = B' P_{O_2}^{5/24} = B' P_{O_2}^{0,21}$.

Les courbes expérimentales (*fig.* 1 et 2) permettent également d'étudier la réduction, confirmée par l'analyse aux rayons X, d'échantillons

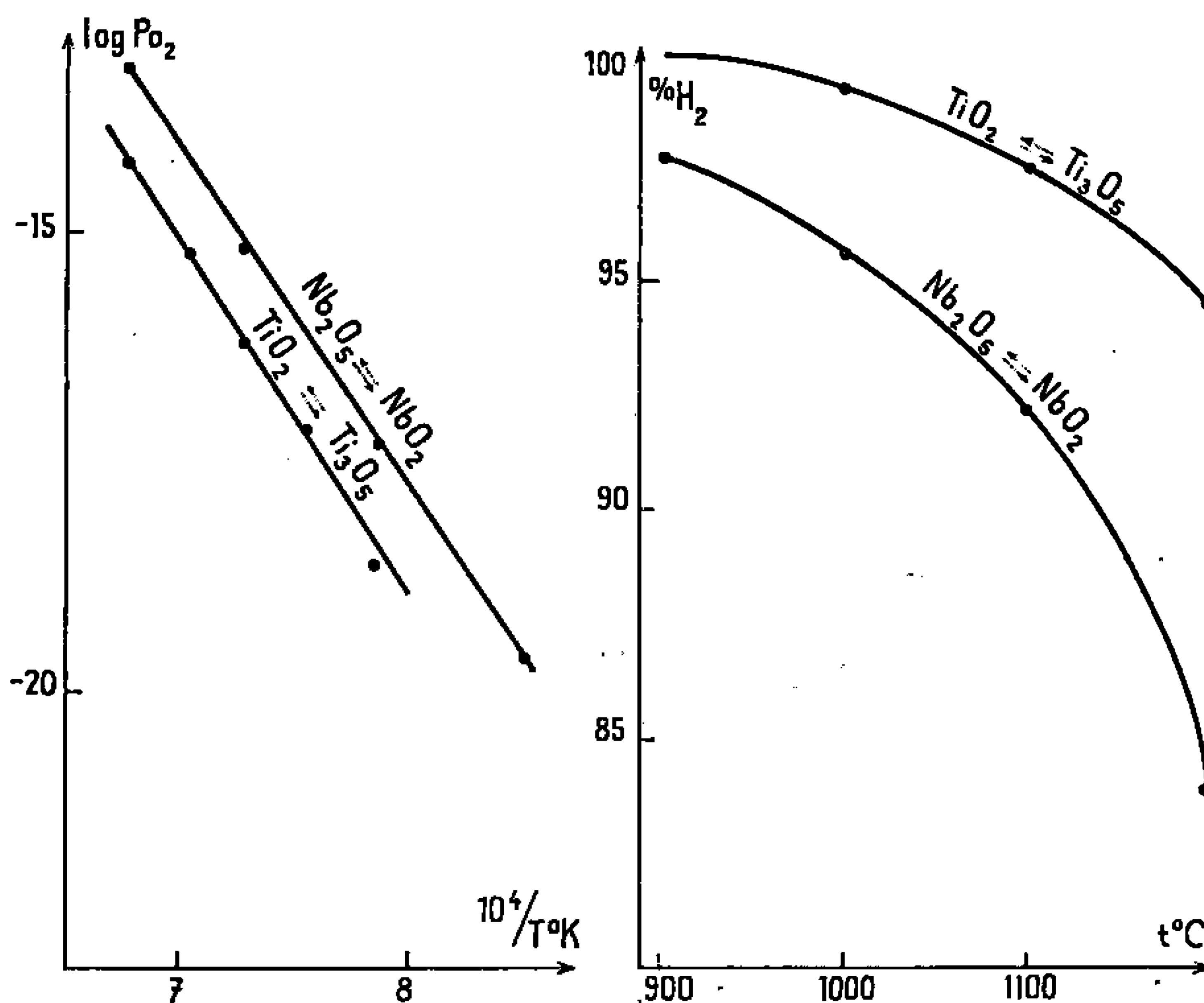


Fig. 3. — Limite du domaine de stabilité des oxydes TiO_2-Ti_3O_5 et Nb_2O_5-NbO_2.
(*a*) dans le diagramme $\log P_{O_2}$ — $1/T°K$;
(*b*) dans le diagramme $\% H_2$ — t°C.

trempés, des oxydes TiO_2 rutile en Ti_3O_5 anosowite [(1), (2)] et $Nb_2O_5\,\alpha$ en NbO_2 [(10), (11)]. A chaque température, les pressions partielles d'oxygène d'équilibre des deux phases correspondent aux discontinuités des courbes isothermes.

Les domaines de stabilité des différentes phases sont déterminés dans les deux plans $[\log P_{O_2} - (1/T°K)]$ et $[\% H_2, t°C]$ (*fig.* 3 *a* et *b*). La limite de chaque domaine dans le plan $\log P_{O_2}$, $1/T°K$ est représentée par des droites d'équation

$$\log P_{O_2} = -41\,000\,\frac{1}{T} + 13,6 \quad \text{pour les oxydes de titane}$$

et

$$\log P_{O_2} = -35\,000 \frac{1}{T} + 10,5 \quad \text{pour les oxydes de niobium,}$$

relation en accord avec les résultats expérimentaux de Süe [(3), (4)].

(*) Séance du 13 mars 1967.
(1) WYSS, *Ann. Chim.*, (12), 3, 1948, p. 215.
(2) FOËX, *Bull. Soc. chim. Fr.* (5), 11, 1944, p. 6.
(3) P. SÜE, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1088.
(4) P. SÜE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 6, 1939, p. 823.
(5) A. DUQUESNOY et F. MARION, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3589.
(6) Mlle WALLET et F. MARION, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2668-2672.
(7) A. DUQUESNOY et F. MARION, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2862.
(8) J. P. DELMAIRE, H. LE BRUSQ, J. J. OEHLIG et F. MARION, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1250.
(9) H. LE BRUSQ, J. J. OEHLIG, J. P. DELMAIRE et A. DUQUESNOY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3913-3916.
(10) NOBUZO TERAO, *Japan. J. Appl. Phys.*, 2, 1963, p. 156-174.
(11) NOBUZO TERAO, *Japan. J. Appl. Phys.*, 4, 1965, p. 8-15.

(*Laboratoire de Chimie du Collège Scientifique Universitaire,*
33, *rue Saint-Leu, Amiens, Somme.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le sulfate double* $Na_2Co(SO_4)_2$ *et sur ses hydrates.* Note (*) de M. **Louis Cot** et Mlle **Paulette Conquet**, présentée par M. Georges Champetier.

Par thermogravimétrie, analyse thermique différentielle et diffractométrie X, nous avons pu caractériser l'existence et préciser les modes d'obtention, à partir de $Na_2Co(SO_4)_2$, 4 H_2O, des nouveaux hydrates $Na_2Co(SO_4)_2$, H_2O et $Na_2Co(SO_4)_2$ 0,5 H_2O, et du sel anhydre $Na_2Co(SO_4)_2$ qui se présente sous deux formes cristallines.

Les sulfates des cations divalents d'éléments de transition et de cation alcalin de petit rayon étaient restés ignorés. Cette série de sels fait l'objet, de notre part, d'une étude systématique qui a déjà révélé, dans le cas du cuivre II et du manganèse II [(1), (2), (3)], des différences de propriétés qui ne se rencontrent pas, semble-t-il, avec les sulfates doubles dans lesquels le cation alcalin est volumineux.

Pour le sel double dans lequel l'élément de transition est le cobalt II, on connaît un tétrahydrate de formule $Na_2Co(SO_4)_2$, 4 H_2O, mis en évidence par Bassett et Henshall (4), puis Caven et Gardener (5) dans le système ternaire $CoSO_4$-Na_2SO_4-H_2O à 25°C. La solubilité de ce composé est congruente avec un domaine d'existence assez grand. La préparation est donc facile. Nous avons étudié sa stabilité thermique et ses produits de thermolyse par thermogravimétrie (montée de température : 5°C/h), analyse thermique différentielle et diffractométrie X. Voici nos conclusions :

1. A l'air, le sel double $Na_2Co(SO_4)_2$, 4H_2O commence à se déshydrater dès 104°C (point A de la figure). Vers 125°C cette déshydratation s'accélère pour conduire, par perte homogène, au point B. B correspond à une température de 138°C, et une teneur résiduelle en eau de 0,8 mole par mole de $Na_2Co(SO_4)_2$. La dernière fraction d'eau s'élimine difficilement. Un palier de poids constant s'observe entre 180 et 588°C (C-D).

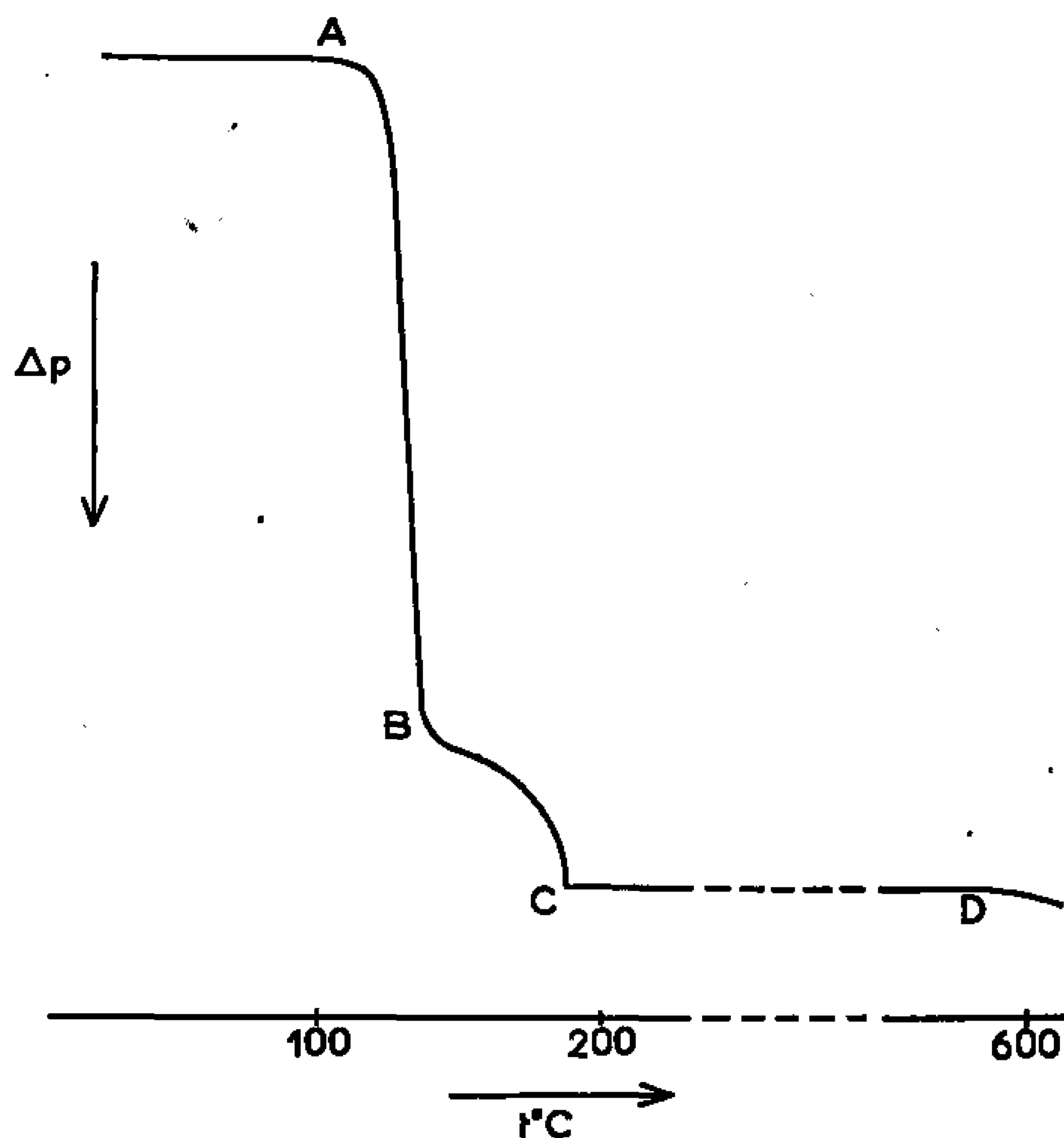
Les diagrammes Debye-Scherrer d'échantillons portés entre 250 et 580°C, puis refroidis lentement, ne renferment aucune des raies des sulfates simples mais correspondent au spectre de diffraction que nous attribuons au sel double anhydre.

Au-dessus de 590°C, on note une décomposition très légère de l'échantillon par perte de SO_3. Comme la fusion du sel intervient à 586°C, le sel double est stable aussi longtemps que la phase solide persiste.

2. Par températures croissantes, aucun des essais ne laisse apparaître de domaine de composition définie entre le tétrahydrate et le palier final CD. Dans le but d'expliquer le ralentissement observé en B, des essais à température constante ont été réalisés. Pour une marche isotherme à 105, 128 et 164°C, un pseudo-palier apparaît et correspond à un degré moyen d'hydratation respectivement de 1,3, 0,8 et 0,5 mole

d'eau par mole de sel anhydre. Les diagrammes de diffraction X des produits défournés après ces trois séries d'essais, sont nouveaux; alors que pour les deux premiers, semblables entre eux, les raies de diffraction sont très larges, pour le troisième essai, le spectre est différent des précédents et la cristallinité paraît meilleure. Il doit donc exister une ou plusieurs phases hydratées intermédiaires entre le tétrahydrate et le sel anhydre.

L'existence d'hydrates inférieurs a été confirmée par des essais de thermopesée sous courant gazeux humide. Dans ce but, un courant de gaz (air ou azote) traverse deux barboteurs à verre fritté garnis d'eau



Thermolyse à l'air de $Na_2CO(SO_4)_2$, $4H_2O$:
perte de poids Δp en fonction de la température t°C.

distillée. Les résultats ne sont pas concluants en régime de chauffe dynamique. Par contre, un essai isotherme à 134°C conduit à la formation de l'hydrate $Na_2Co(SO_4)_2$, H_2O; un nouvel essai isotherme vers 220°C à partir du monohydrate conduit à l'hémihydrate $Na_2Co(SO_4)_2$, 0,5 H_2O.

La préparation de ces deux hydrates inférieurs à l'état pur n'est possible que sous une pression partielle de vapeur d'eau relativement élevée. Sous courant gazeux saturé de vapeur d'eau à 22°C, le sel double monohydraté se forme par chauffe du sel double tétrahydraté, entre 134 et 160°C. L'hémihydrate est préparé ainsi entre 160 et 220°C (produit de départ tétrahydrate ou monohydrate). Les domaines de stabilité thermique à l'air des deux hydrates inférieurs obtenus de la sorte sont d'une étendue remarquable compte tenu des précautions qu'il faut prendre pour les isoler :

de 104 à 138°C pour $Na_2Co(SO_4)_2$, H_2O;
de 138 à 182°C pour $Na_2Co(SO_4)_2$, 0,5 H_2O.

3. Tout comme les sels doubles anhydres de cuivre et de manganèse ([3]), l'espèce $Na_2Co(SO_4)_2$ existe sous deux formes cristallines avec transformation réversible vers 492°C. Ce résultat est confirmé par analyse thermique différentielle et diffractométrie X.

Les échantillons de la variété I, stables jusqu'à 492°C, se préparent par calcination du tétrahydrate pendant 48 h à 400°C. Les cristaux de la forme II sont stables au-dessus de 492°C et jusqu'à 586°C où ils fondent. Pour les maintenir à 20°C nous procédons à une trempe vers 0°C des cristaux de sel double préalablement portés vers 586°C, pendant le temps minimal juste nécessaire à leur fusion. Le retour de la variété II à la variété I s'opère par recuit à une température inférieure à 492°C.

4. Les diagrammes Debye-Scherrer des phases isolées dans les conditions expérimentales ci-dessus, ont été établis au diffractomètre à compteur avec le rayonnement K_{α_1} du fer. Les distances interréticulaires en angströms et les intensités relatives correspondantes se répertorient comme suit :

$Na_2Co(SO_4)_2, 4H_2O$: 6,58 (15); 6,15 (6); 5,43 (10); 4,91 (10); 4,54 (100); 4,25 (25); 3,97 (30); 3,789 (15); 3,329 (15); 3,282 (100); 3,264 (55); 3,074 (6); 2,965 (6); 2,725 (12); 2,682 (12); 2,670 (10); 2,635 (15); 2,584 (12); 2,422 (6); 2,294 (10); 2,209 (20); 2,173 (10); 2,158 (6); 2,128 (10); 2,106 (10); 2,058 (6); 2,025 (12); 1,993 (15); 1,962 (12); 1,936 (6); 1,863 (10); 1,806 (6); 1,782 (10).

$Na_2Co(SO_4)_2, H_2O$: 6,58 (10); 5,09 (20); 4,77 (40); 4,59 (30); 4,40 (25); 4,36 (25); 3,80 (25); 3,398 (100); 3,319 (10); 3,301 (10); 3,099 (50); 3,058 (60); 2,935 (10); 2,803 (15); 2,658 (15); 2,513 (40); 2,487 (40); 2,204 (30).

$Na_2Co(SO_4)_2, 0{,}5\,H_2O$: 6,08 (75); 4,43 (25); 3,91 (40); 3,81 (40); 3,71 (40); 3,339 (25); 3,115 (20); 2,843 (100); 2,800 (25); 2,719 (35); 2,665 (15); 2,566 (100); 2,465 (25).

$Na_2Co(SO_4)_2$ I : 7,22 (10); 6,35 (30); 5,68 (60); 4,91 (10); 4,50 (15); 4,35 (10); 4,23 (10); 3,892 (10); 3,715 (10); 3,633 (30); 3,543 (30); 3,174 (20); 3,090 (60); 2,943 (60); 2,843 (60); 2,770 (100); 2,694 (10); 2,595 (10); 2,534 (30); 2,477 (25); 2,248 (10); 2,208 (10); 2,169 (10); 2,120 (25); 2,087 (10); 2,055 (15); 2,035 (10); 1,936 (15); 1,852 (15); 1,774 (15); 1,746 (15).

$Na_2Co(SO_4)_2$ II : 7,46 (10); 6,12 (80); 5,14 (10); 4,54 (5); 4,43 (30); 4,30 (5); 3,94 (40); 3,814 (30); 3,715 (50); 3,329 (25); 3,115 (25); 3,850 (100); 2,809 (15); 2,725 (40); 2,566 (100); 2,467 (25); 2,236 (20); 2,136 (15); 1,912 (35).

5. Sous vide entretenu (10^{-5} mm de mercure), le sel double tétrahydraté se décompose vers 34°C en donnant directement du sel double anhydre, les hydrates inférieurs passent totalement inaperçus. Dès la formation du sel anhydre (180°C), on note une légère perte de poids qui s'amplifie vers 490°C, température proche de celle de la transformation cristalline. A 540°C, la vitesse de décomposition augmente nettement. Le résidu noir pulvérulent, de poids constant dès 670°C, possède un diagramme Debye-Scherrer identique à celui d'un mélange de sulfate disodique et de l'oxyde de cobalt CoO. La perte de poids totale de l'échantillon correspond à la réaction :



$$Na_2Co(SO_4)_2, 4H_2O \rightarrow Na_2SO_4 + CoO + SO_2 + 1/2\, O_2 + 4H_2O.$$

6. Le dihydrate $Na_2Co(SO_4)_2$, $2H_2O$, a été signalé par Berg et Kovyrzina [6]. L'interprétation hâtive d'un thermogramme à l'air du tétrahydrate pourrait éventuellement inciter à conclure à l'existence d'un tel composé (point B de la figure). L'ensemble des vérifications que nous avons effectuées à l'air, sous courant gazeux saturé de vapeur d'eau, sous vide, avec examen systématique des solides aux rayons X, ne fournit aucun indice en faveur de l'existence d'un dihydrate. Tous nos résultats démontrent l'existence des deux nouveaux hydrates $Na_2Co(SO_4)_2$, H_2O et $Na_2Co(SO_4)_2$, 0,5 H_2O.

(*) Séance du 20 mars 1967.

(1) P. Silber et L. Cot, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 312.
(2) L. Cot et P. Silber, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 439.
(3) Cot, *Thèse*, Montpellier, 1966; *Revue de Chimie minérale*, 4, 1967, p. 27.
(4) Bassett et Henshall, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 1970.
(5) Caven et Gardener, *J. Chem. Soc.*, 1933, p. 943.
(6) Berg et Kovyrzina, *Russian J. Inorg. Chem.*, 1964, p. 14.

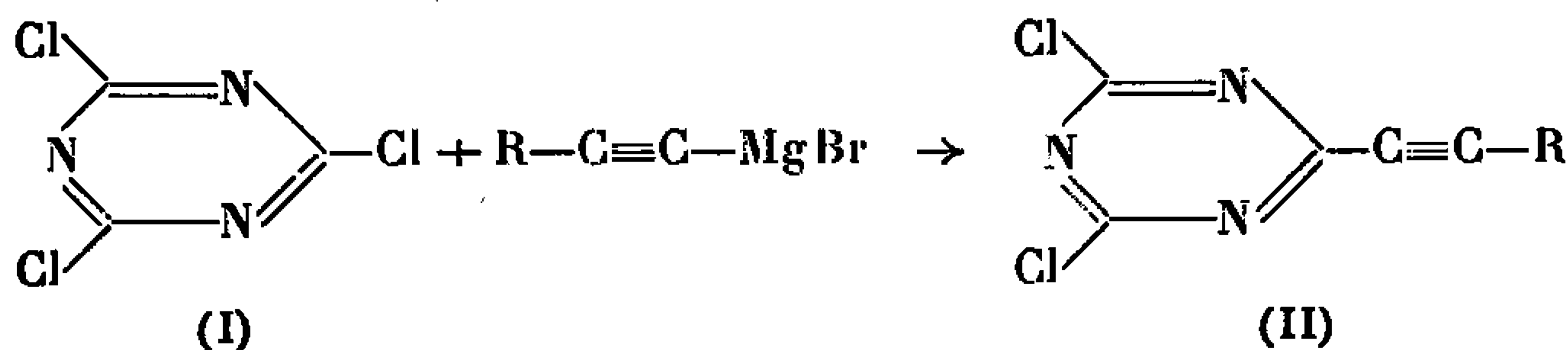
(*Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie minérale C, place Eugène-Bataillon, Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de s-triazines α-acétyléniques.* Note (*) de Mme **Yvonne Chrétien-Bessière**, MM. **Jean-Pierre Montréard** et **Henri Serne**, présentée par M. Paul Pascal.

Les bromures d'alcynylmagnésium réagissent sur le chlorure de cyanuryle (I) en donnant des alcynyl-2 dichloro-4.6 *s*-triazines (II). L'hydratation de ces dérivés dans le milieu diméthylformamide-eau conduit à un mélange de dihydroxy *s*-triazines α et β-cétoniques (IV et V).

De très nombreuses réactions nucléophiles ont été effectuées sur le chlorure de cyanuryle (I) (action des amines, des alcools, des mercaptans). En particulier, l'action de dérivés organométalliques saturés est connue [(1) à (4)] : on obtient, suivant les conditions expérimentales, les produits de substitution d'un ou deux atomes de chlore par des radicaux alcoyles (5). Par contre, l'action du chlorure de vinylmagnésium ne donne pas le produit normal de substitution, mais un produit complexe (6).

Nous avons préparé quelques alcynyl-2 dichloro-4.6 *s*-triazines par action de bromure d'alcynylmagnésium sur (I). Ces *s*-triazines α-acétyléniques (II), par hydrogénation partielle ou par hydratation de la triple liaison, par oxydation en α de cette triple liaison, pourraient conduire respectivement à des *s*-triazines α-éthyléniques, à des *s*-triazines α- ou β-cétoniques et enfin à des cétones α-acétyléniques γ-triaziniques.



a. $R = C_4H_9$;
b. $R = C_5H_{11}$;
c. $R = C_6H_5$.

Pour éviter les réactions de disubstitution, nous ajoutons, à température ordinaire, le bromure d'alcynylmagnésium (préparé dans le tétrahydrofuranne) à une solution benzénique de chlorure de cyanuryle. Après évaporation des solvants, les produits organiques sont extraits à l'éther de pétrole (II, *a*, *b*), ou à l'éther éthylique (II, *c*). On obtient les *s*-triazines α-acétyléniques avec un rendement de 50 à 60 %.

La purification des produits (II, *a*, *b*, *c*) est difficile par les méthodes habituelles (recristallisation, sublimation, distillation). Nous avons mis au point la chromatographie préparative des *s*-triazines sur plaques de gel de silice fluorescent (« Silicagel Merck HF 254 »; élution pentane, 15% éther éthylique).

II, *a* : Hexynyl-2 dichloro-4.6 *s*-triazine; $É_{0,08}$ 60°.

Analyse : $C_9H_9N_3Cl_2$, M = 230,09; calculé %, C 47,00; H 3,94; N 18,27; trouvé %, C 46,45; H 3,92; N 18,14.

Spectre R. M. N. : CH_3 à $1,0.10^{-6}$; $2CH_2$ à $1,6.10^{-6}$ (multiplet); CH_2 (en α de la triple liaison) à $2,6.10^{-6}$.

Spectre infrarouge : 2 220 cm^{-1} (C≡C).

II, *b* : Heptynyl-2 dichloro-4.6 *s*-triazine; F 35°.

Spectre R. M. N. : CH_3 à $1,0.10^{-6}$; $3CH_2$ à $1,6.10^{-6}$; CH_2 en α de la triple liaison) à $2,5.10^{-6}$.

Spectre infrarouge : 2 245 cm^{-1} (C≡C).

Spectre ultraviolet (éthanol) : λ_{max} 254 mμ, ε 18 540.

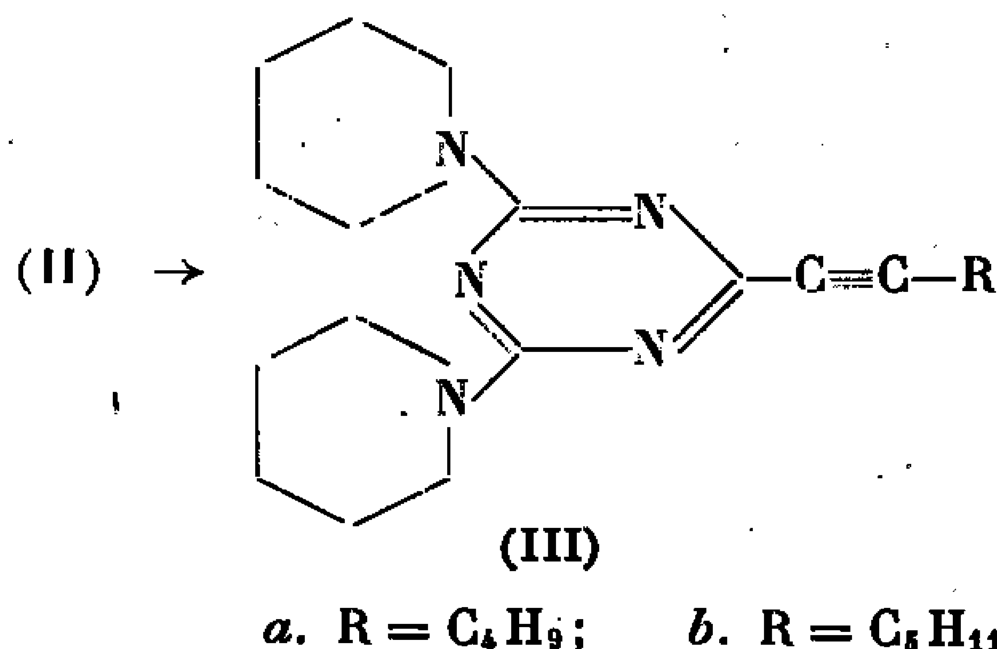
II, *c* : Phényléthynyl-2 dichloro-4.6 *s*-triazine; F 141°.

Spectre R. M. N. : C_6H_5 à $7,6.10^{-6}$.

Spectre infrarouge : 2 220 cm^{-1} (C≡C).

Spectre ultraviolet : λ_{max} 207 mμ, ε 22 300; 228 mμ, ε 16 900; 311 mμ, ε 28 375.

Nous avons complété l'identification des alcynyl-2 dichloro-4.6 *s*-triazines par la préparation de dérivés diaminés, résultant de l'action de la pipéridine sur les deux atomes de chlore, selon la méthode décrite par Schaefer et coll. ([7]).



a. R = C_4H_9; *b*. R = C_5H_{11}.

III, *a* : Hexynyl-2 dipipéridino-4.6 *s*-triazine; F 69°.

Spectre infrarouge : 2 250 cm^{-1} (C≡C).

III, *b* : Heptynyl-2 dipipéridino-4.6 *s*-triazine; F 72°.

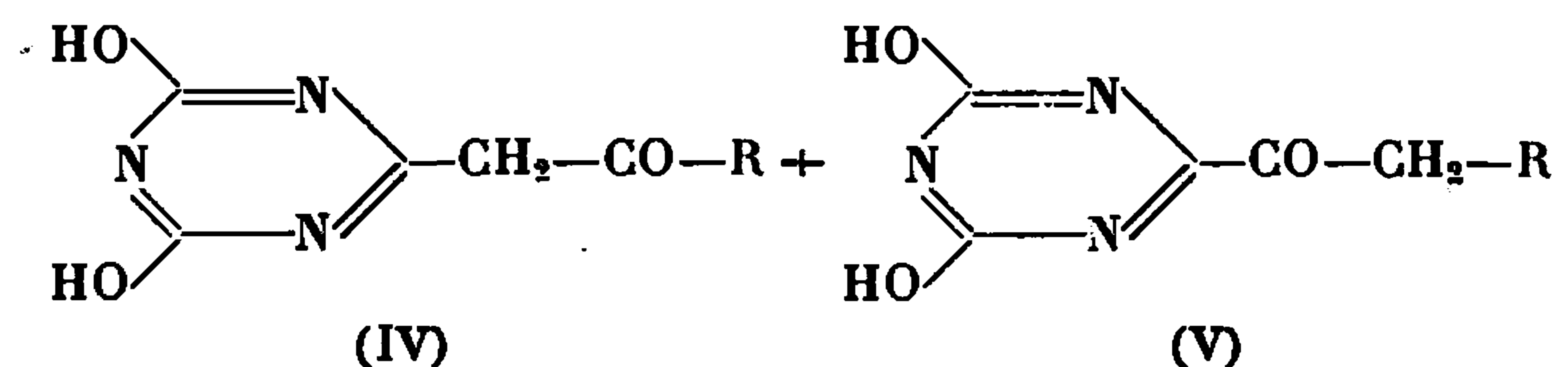
Analyse : $C_{20}H_{31}N_5$, M = 341,49; calculé %, C 70,34; H 9,15; N 20,51; trouvé %, C 70,28; H 9,22; N 20,59.

Spectre R. M. N. : CH_3 $1,0.10^{-6}$; $3CH_2$ de la chaîne hydrocarbonée et $6CH_2$ des groupes pipéridyles à $1,6.10^{-6}$; CH_2 (en α de la triple liaison) à $2,4.10^{-6}$; $4CH_2$ (en α des atomes d'azote dans les groupes pipéridyles) à $3,8.10^{-6}$.

Spectre infrarouge : 2 260 cm^{-1} (C≡C).

En traitant les *s*-triazines α-acétyléniques (II, *a*, *b*, *c*) par un mélange d'eau et de diméthylformamide, nous avons constaté l'hydrolyse des deux atomes de chlore accompagnée de l'hydratation de la triple liaison.

L'hydratation de la triple liaison n'est pas sélective et nous obtenons deux cétones à partir de chaque triazine α-acétylénique.



(IV) (V)

a. $R = C_4H_9$; *b*. $R = C_5H_{11}$; *c*. $R = C_6H_5$.

IV, *a* + V, *a* : Spectre infrarouge (Nujol) : 3 200 cm^{-1} (OH, bande large); 1770 et 1690 (CO, forme isocyanurique toujours en équilibre avec la forme cyanurique); 1690 et 1595 (CO β- et α-triaziniques).

Spectre ultraviolet du mélange des deux cétones : λ_{max} 296 mμ.

IV, *b* + V, *b* : Spectre infrarouge (Nujol) : 3 200 cm^{-1} (OH, bande large); vers 1770 et 1710 (CO de la forme isocyanurique); 1670 et 1600 (CO β et α-triaziniques).

Spectre ultraviolet : λ_{max} 298 mμ.

IV, *c* + V, *c* : Spectre infrarouge (Nujol) : 3 200 (OH, bande large); 1740 et 1705 (CO de la forme isocyanurique); 1640 et 1590 (COβ et α-triaziniques).

Analyse, $C_{11}H_9O_3N_3$, M = 231,21; calculé %, C 57,14; H 3,92; N 18,18; trouvé %, C 57,06; H 4,09; N 18,18.

Nous étudions actuellement la séparation des cétones α et β triaziniques ainsi que l'hydrogénation partielle de la triple liaison des alcynyl-2 dichloro-4.6 *s*-triazines.

(*) Séance du 29 mars 1967.

(1) A. Ostrogovich, *Chem. Z.*, 36, 1912, p. 738.
(2) W. Hentrich et M. Hardtmann, U. S. Pat., 1.911.689, 1933.
(3) R. Hirt, H. Nidecker et R. Berchtold, *Helv. Chim. Acta*, 33, 1950, p. 1365.
(4) A. S. Estrin, E. G. Sochilin et I. M. Dolgopol'skii, *Zh. Obshch. Khim.*, 35, 1965, p. 2074.
(5) H. K. Bader et E. R. Ruckel, U. S. Pat., 3.268.528, 1966.
(6) H. Bader et N. M. Smyth, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 952.
(7) F. C. Schaefer et coll., J. *Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 2981.

(*Laboratoire de Chimie de l'E.N.S.*,
et *Laboratoire de Mécanismes réactionnels associé au C.N.R.S.*,
24, *rue Lhomond, Paris*, 5e.)

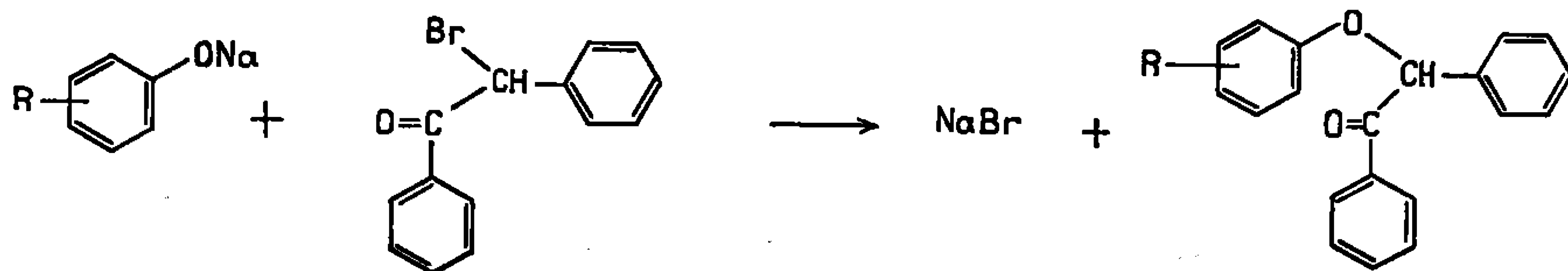
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle synthèse de diphényl-2.3 benzo (b) furannes substitués.* Note (*) de MM. CLAUDE PERROT et ERNEST CERUTTI présentée par M. Georges Champetier.

La cyclodéshydratation d'α-aryloxydésoxybenzoïnes dans l'acide polyphosphorique conduit aux diphényl-2.3 benzo (b) furannes substitués attendus avec des rendements généralement bons.

Un certain nombre de diphényl-2.3 benzo (b) furannes substitués sont signalés dans la littérature, mais les méthodes utilisées pour les préparer ne sont guère générales et les rendements obtenus souvent médiocres. B. I. Arventi et coll. ont opéré par chauffage des dérivés benzoylés d'acides *o*-hydroxy-diphénylacétiques à 250° [1]. Ils ont également condensé la benzoïne avec divers phénols en présence d'anhydride ou d'acide borique [2]. Enfin ces mêmes auteurs ont obtenu aussi des diphényl-2.3 benzo (b) furannes par chauffage dans l'acide acétique, d'hydroxy-2 diphényl-2.3 dihydro-2.3 benzo (b) furannes substitués provenant de l'action du bromure de phénylmagnésium sur les γ-lactones des acides *o*-hydroxy-diphénylacétiques correspondants [3].

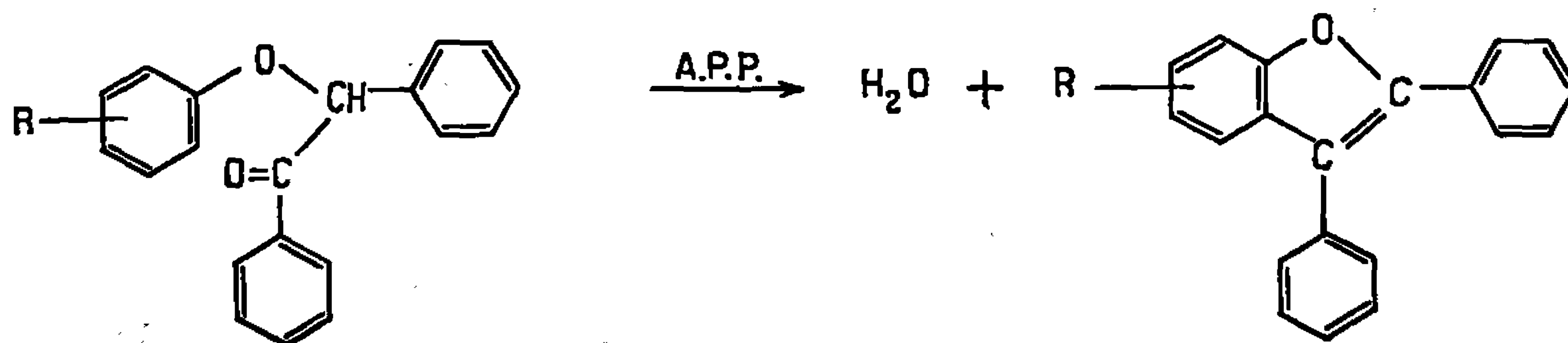
Par ailleurs, W. Davies et S. Middleton [4] ont fait la synthèse de phényl-2 benzo (b) furannes par cyclodéshydratation dans l'acide polyphosphorique (A. P. P.) d'ω-aryloxy-acétophénones. En utilisant cette même technique E. Cerutti et B. Laude [5] ont obtenu des méthyl-2 phényl-3 benzo (b) furannes à partir d'α-aryloxy-propiophénones. Nous avons pensé pouvoir appliquer cette méthode à la cyclodéshydratation d'α-aryloxy-désoxybenzoïnes en vue d'obtenir des diphényl-2.3 benzo (b) furannes substitués.

Les α-aryloxy désoxybenzoïnes se préparent facilement par condensation selon G. Richard [6] de divers phénols sur l'α-bromo-désoxybenzoïne dans l'alcool absolu en présence d'éthylate de sodium. Parmi les onze phénols mis en œuvre, seul le diméthyl-3.5 phénol n'a pas donné de produit cristallisé.



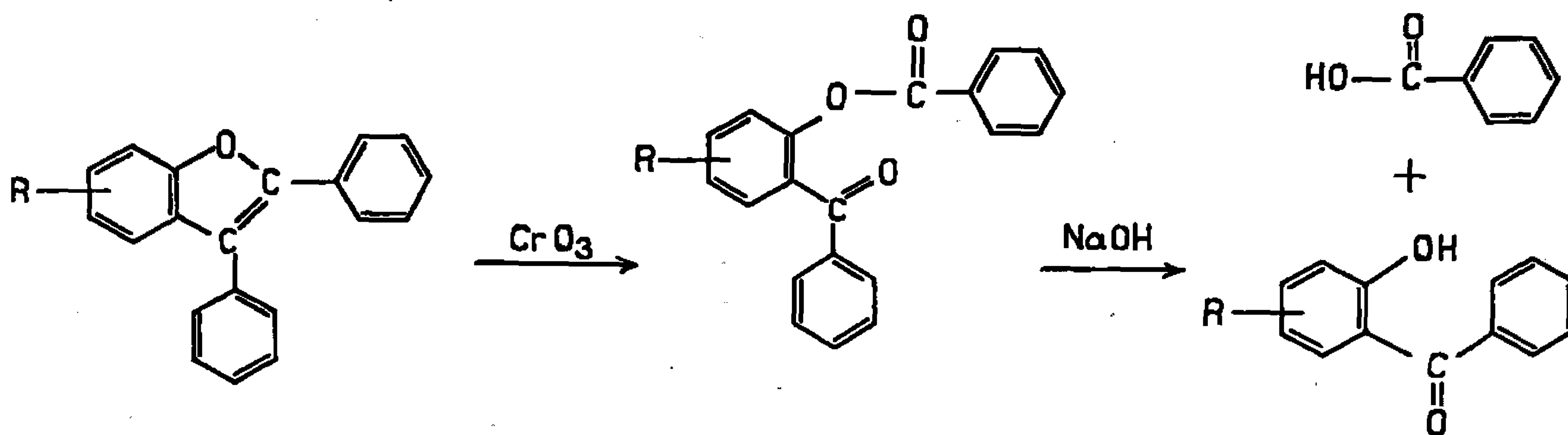
Les α-aryloxy-désoxybenzoïnes ainsi préparées sont alors traitées par 15 à 20 fois leur poids d'acide polyphosphorique pendant quelques heures à une température de 80 à 120° suivant les cas. On peut considérer que la réaction est terminée lorsque la solution a pris une coloration

brune. On obtiènt finalement les diphényl-2.3 benzo (*b*) furannes substitués attendus avec des rendements satisfaisants.



Phénol mis en œuvre.	α-aryloxy désoxy-benzoïne F$_i$ (°C).	Rdt (%).	Cyclisation dans l'A. P. P.	Benzo (*b*) furanne	F$_i$ (°C).	Rdt (%).	Littérature (F °C).
Phénol......	85	80	3 h à 95°	Diphényl-2.3	121	85	122-123 (1)
o-crésol.....	83	55	4 » 90	Méthyl-7 diphényl-2.3	61	35	64 (1)
m-crésol.....	70	55	4 » 80	Méthyl-6 diphényl-2.3	89	45	92 (1)
p-crésol.....	91	60	5 » 85	Méthyl-5 diphényl-2.3	114	75	114 (1)
Diméthyl-2.3 phénol....	76	45	1 » 100	Diméthyl-6.7 diphényl-2.3	135	95	–
Diméthyl-2.4 phénol....	83	50	3 » 100	Diméthyl-5.7 diphényl-2.3	128,5	75	128-129 (1)
Diméthyl-2.5 phénol....	64	35	2 » 120	Diméthyl-4.7 diphényl-2.3	80	75	82 (3)
Diméthyl-3.4 phénol....	95	80	4 » 85	Diméthyl-5.6 diphényl-2.3	143,5	55	143 (1) 141 (3)
m-méthoxy-phénol....	75	85	1 h 1/2 à 85°	Méthoxy-6 diphényl-2.3	121	85	123° (7)
p-méthoxy-phénol....	79,5	70	1 h à 110°	Méthoxy-5 diphényl-2.3	89	65	–

Pour confirmer la structure des produits obtenus, nous avons procédé à la dégradation oxydante de plusieurs d'entre eux, par action de l'anhydride chromique en milieu acétique selon B. I. Arventi [1]. Il se forme intermédiairement un ester qui, après saponification, libère de l'acide benzoïque et l'hydroxy-2 benzophénone substituée attendue.



Deux des diphényl-2.3 benzo (*b*) furannes préparés ne sont pas signalés dans la littérature :

— le méthoxy-5 diphényl-2.3 benzo (*b*) furanne qui, après oxydation et saponification, a donné de l'acide benzoïque et l'hydroxy-2 méthoxy-5 benzophénone, F 81°, déjà connue ([8]);

— et le diméthyl-6.7 diphényl-2.3 benzo (*b*) furanne qui après oxydation donne la benzoyloxy-2 diméthyl-3.4 benzophénone, F 111°.

Analyse : calculé %, C 80,00; H 5,70; trouvé %, C 80,02; H 5,58.

La saponification de cet ester libère de l'acide benzoïque et l'hydroxy-2 diméthyl-3.4 benzophénone, F 42°, non encore signalée dans la littérature.

Analyse : calculé %, C 79,65; H 6,19; trouvé %, C 79,62; H 6,00.

(*) Séance du 6 mars 1967.

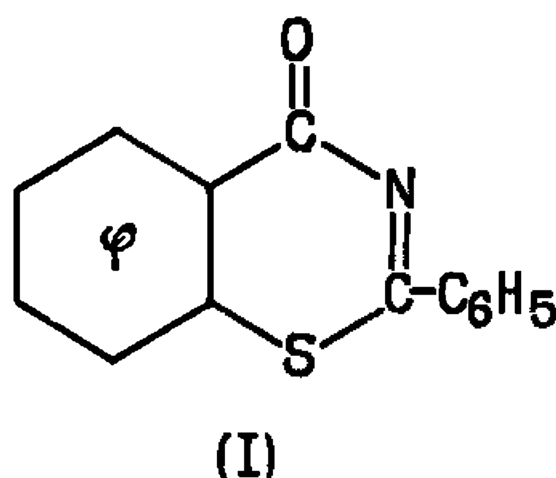
([1]) B. I. Arventi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (5), 3, 1936, p. 598 et (5), 4, 1937, p. 999.
([2]) B. I. Arventi et coll., *Analele Stiint. Univ. « Aicuza » Iasi*, sect. I, 8, n° 1, 1962, p. 217.
([3]) B. I. Arventi et coll., *Studii Cercetari Stiint. Chim.*, II, 1960, p. 53 et 305.
([4]) W. Davies et S. Middleton, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 822.
([5]) E. Cerutti et B. Laude, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1124.
([6]) G. Richard, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 1243.
([7]) B. R. Brown et G. A. Sommerfield, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 4305.
([8]) N. A. Larin et coll., *Zh. Obshch. Khim.*, 34, n° 3, 1964, p. 864.

(*Institut de Chimie de la Faculté des Sciences, 32, rue Mégevand, Besançon, Doubs.*)

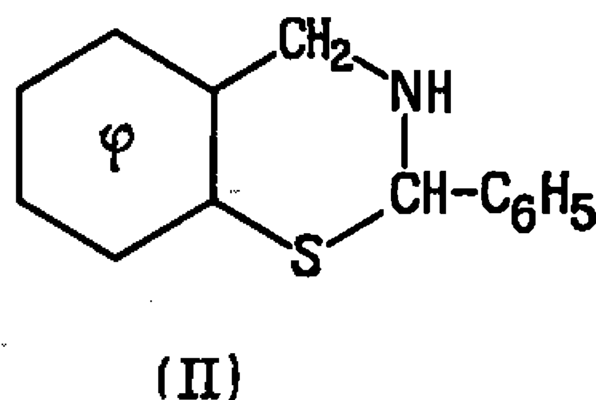
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un essai d'hydrogénation d'une benzométa-thiazine par le tétrahydruroaluminate de lithium.* Note (*) de Mme **Danièle Bourgoin-Lagay** et M. **Roger Boudet**, présentée par M. Georges Champetier.

Les actions successives du réactif hydrogénant puis du milieu d'hydrolyse habituel aboutissent à une rupture de l'édifice hétérocyclique. Les tronçons obtenus se réarrangent en molécules nouvelles dont l'identification vient apporter une confirmation intéressante de la structure initiale.

En soumettant à l'action réductrice du tétrahydruroaluminate de lithium la phényl-2 oxo-4 benzothiazine-1.3 (I), déjà décrite ([1]), nous espérions obtenir la phényl-2 dihydro-2.3 4 H-benzothiazine-1.3 (II) déjà préparée par une voie très différente ([2]) :



(I)



(II)

La réalité est tout autre : on obtient, après hydrolyse acide et au lieu de la thiazine prévue, un mélange de trois produits définis nouveaux :
— de la mercapto-2 benzylamine;
— du bensisothiazole;
— de l'alcool benzylique.

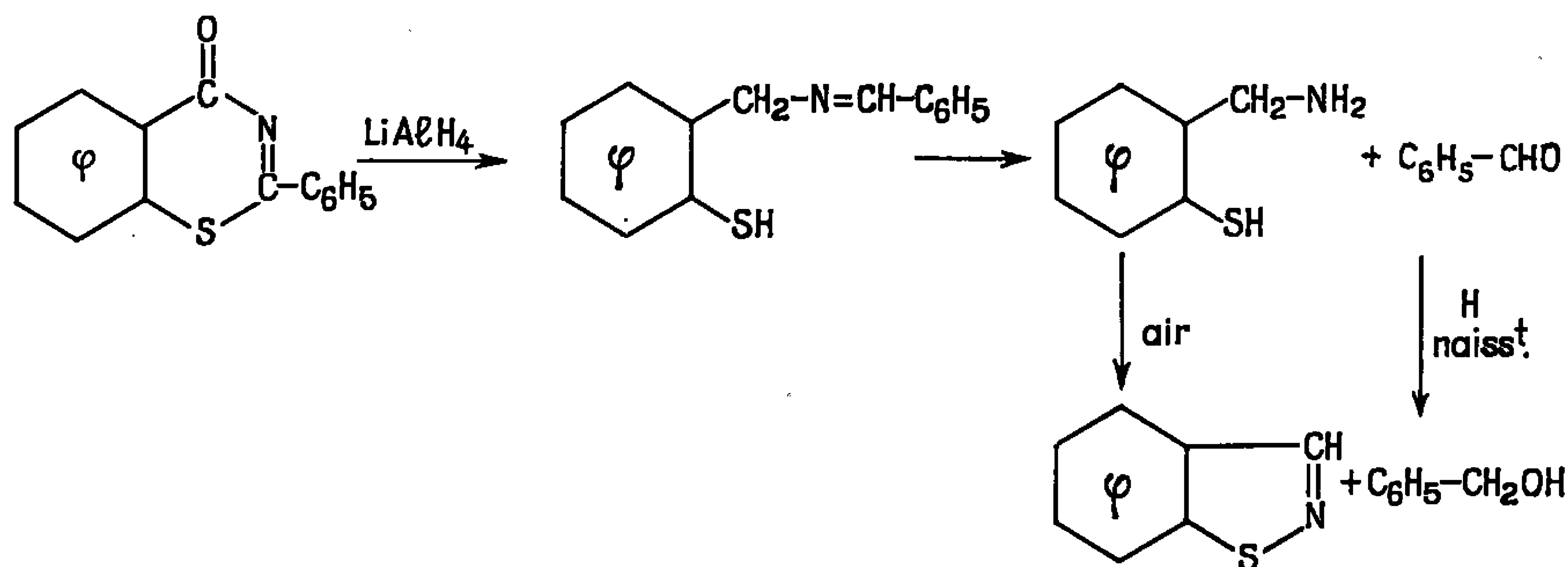
Ces résultats nous paraissent découler d'un processus réactionnel comportant deux phases successives :

a. Le tétrahydruroaluminate de lithium réduit le groupement oxo de (I) à l'état de méthylène $-CH_2-$. Il provoque simultanément la rupture de la liaison S—C : il naît ainsi, après hydrogénation des tronçons libérés, un groupement thiol et une fonction aldimine. Nous rappellerons, à l'appui de notre hypothèse que l'hydrure employé, s'il est sans action sur les sulfures, réduit par contre les thiocyanates à l'état de thiols ([3]).

b. Au cours de l'hydrolyse acide faisant suite à l'hydrogénation précédente, la fonction imine, suivant une réaction bien connue ([4]) est aisément rompue au niveau de la double liaison azo-méthine, donnant ainsi naissance à la mercapto-2 benzylamine et de l'aldéhyde benzoïque. L'action de l'hydrogène naissant (libéré notamment dans l'attaque des complexes métalliques) explique la formation d'alcool benzylique au départ du benzal-

déhyde. Enfin, la naissance parasite d'une faible quantité de benzothiazole est une conséquence de la lenteur de opérations d'hydrolyse : elle est très certainement le fait d'une oxydation à l'air d'une fraction de la mercapto-benzylamine libérée, celle-ci étant on le sait très sensible à l'action des milieux oxydants ([5]).

L'ensemble peut se schématiser :



Il résulte des poids des fractions obtenues que la presque totalité (90 %) du produit mis en réaction est transformée suivant le schéma ci-dessus, les 10 % restant se trouvant résinifiés.

On pourrait *a priori* tout aussi bien concevoir une phase d'hydrogénation se bornant à la réduction du groupement oxo, la phase d'hydrolyse rompant simultanément les liaisons C=N et S—C de la thiazine obtenue. La stabilité constatée de nos thiazines, à froid, au sein du milieu fortement acide dans lequel elles prennent naissance ([2]) nous interdit toutefois d'accorder quelque vraisemblance à cette hypothèse.

Quelques détails expérimentaux sont fournis ci-dessous :

La réduction est effectuée au moyen d'un extracteur composé d'un ballon réactionnel surmonté d'une capsule filtrante à verre fritté et d'un réfrigérant puissant; le reflux de ce dernier vient s'écouler sur le contenu de la capsule.

On dispose 9,6 g de phényl-2 oxo-4 benzothiazine-1.3 dans la capsule d'extraction tandis que 2,5 g de tétrahydroaluminate de lithium sont mis en suspension dans le ballon réactionnel, au sein de 50 ml d'éther totalement anhydre. On agite le contenu du ballon et le porte à ébullition douce. Lorsque l'extraction est terminée (6 h environ) on poursuit le chauffage durant 5 h. On refroidit le contenu du ballon puis l'additionne avec précautions d'acétate d'éthyle (10 ml) puis de HCl 1/1 (70 ml).

La *phase aqueuse* est alcalinisée; l'éther en sépare alors une petite quantité (1 g environ) de *bensisothiazole* identifié par son odeur caractéristique, son point de fusion et celui de son dérivé avec $AgNO_3$ ([6]). La solution aqueuse, filtrée puis refroidie, est additionnée de chlorure de benzoyle en excès (15 ml). On observe la précipitation d'un solide

blanc (10 g) fondant à 141°. Celui-ci s'est révélé identique au dérivé N,S-dibenzoylé de la mercapto-2 benzylamine ([5]). Sa formation démontre la présence indiscutable de *mercapto-2 benzylamine* dans la liqueur de départ.

La *phase éthérée* abandonne, après départ du solvant, un résidu huileux jaune qui, distillé, fournit 3,8 g d'un liquide incolore, sirupeux : $É_{740}$ 117-118°; n_D^{26} 1,5369. Il a tous les caractères d'un alcool et les multiples dérivés que nous en avons obtenus (*p*-nitrobenzoate, dinitro-3.5 benzoate, nitro-3 phtalate acide) l'identifient sans ambiguïté à l'*alcool benzylique*.

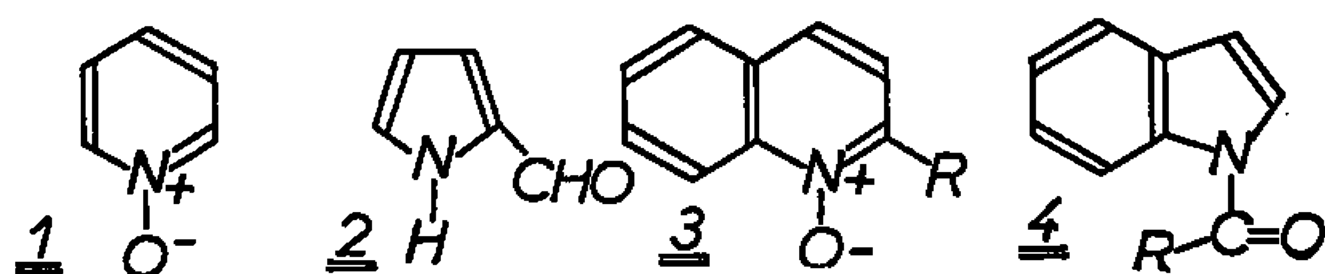
(*) Séance du 6 mars 1967.

([1]) R. BOUDET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1791.
([2]) D. BOURGOIN-LEGAY et R. BOUDET, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 77.
([3]) J. STRATING et H. S. BACKER, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 69, 1950, p. 638 et 909.
([4]) MAILHE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 35, 1924, p. 376.
([5]) R. BOUDET et D. BOURGOIN-LEGAY, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 596.
([6]) R. STOLLE, *Chem. Ber.*, 58, 1925, p. 2095.

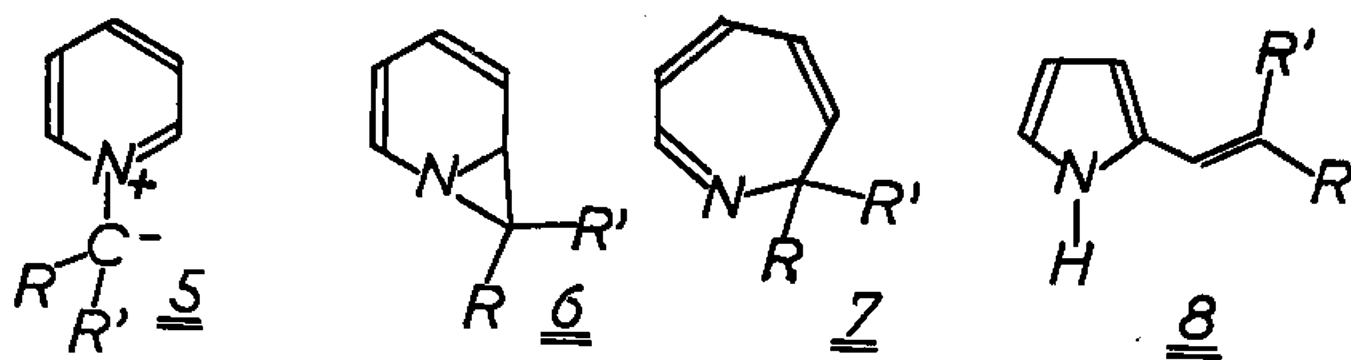
(*Laboratoire de Chimie organique, Université de Dakar.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *La photoisomérisation du dicyanométhylide de pyridinium en vinyl-2 (dicyano-2'.2') pyrrole.* Note (*) de MM. **Jacques Streith** et **Jean-Marie Cassal**, présentée par M. Georges Champetier.

La photoisomérisation ultraviolette des pyridine-N-oxydes 1 en formyl-2 pyrroles 2, découverte dans notre laboratoire ([1]), ne semble pas avoir son pendant dans la série des quinoline-N-oxydes 3, où les produits de contraction de cycle sont tous des indoles ou des dihydro-2.3 indoles formylés à l'azote ([2]).

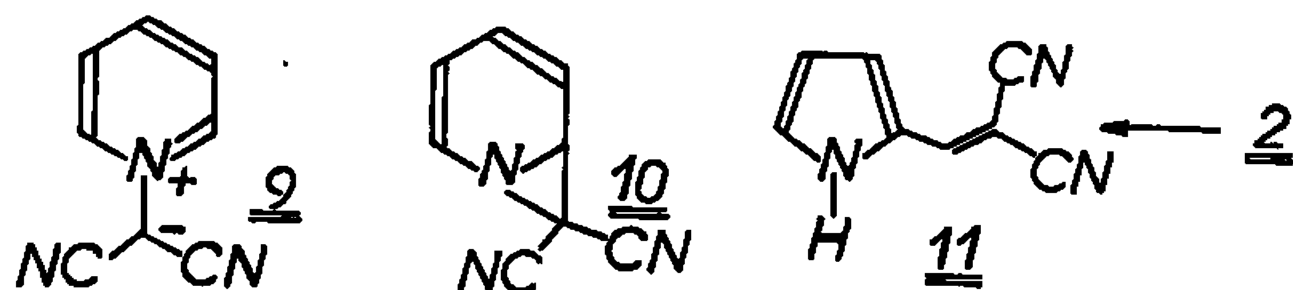


Il semblait, par contre, intéressant d'étudier le comportement photochimique des ylides de pyridinium 5, dont la structure électronique méso-ionique présente une analogie formelle avec les pyridine-N-oxydes. Sur la base d'un mécanisme complexe, que nous avons postulé provisoirement comme hypothèse de travail ([1]), nous prévoyons la formation, à partir des méthylides de pyridinium 5, de l'aziridine bicyclique 6 qui subirait une tautomérie de valence en azépine 7; celle-ci à son tour subirait une isomérie de valence suivie d'une prototropie en pyrrole 8.



Le dicyanométhylide de pyridium 9 ([3]), en solution benzénique, est irradié à 70°C au moyen d'une lampe à vapeur de mercure haute pression filtrée par verre « Pyrex »; on isole du mélange réactionnel deux composés cristallisés 10, incolore, et 11 de couleur jaune pâle. Le composé 10, F 97°, a pu être identifié au dicyano-7.7 norcaradiène ([4]) déjà synthétisé par Ciganek ([5]); ce composé provient d'une addition du dicyanocarbène, mis en liberté par coupure photolytique de 9, sur le benzène. Le composé jaune 11, F 131-132°C; ultraviolet (MeOH), λ_{max} 375 mμ; $\varepsilon = 32\,000$, présentait en particulier un spectre de R. M. N. analogue à celui du formyl-2 pyrrole; ainsi, après deutération de l'azote pyrrolique les couplages

spin-spin entre protons du cycle se simplifient-ils comme prévu. La preuve de structure est d'ailleurs définitivement établie par synthèse de 11 à partir de formyl-2 pyrrole et de malodinitrile en présence de triéthylamine.



En répétant cette expérience, la lumière ultraviolette étant néanmoins éliminée au moyen d'un filtre « G. W. C. » (Glaswerk Wertheim), on induit uniquement la transition électronique de plus faible énergie (λ_{max} de 9, 393 mμ; ε = 21 400). De la sorte on isole bien le pyrrole 11, mais l'énergie des photons n'est plus suffisante pour produire la cassure de l'ylide; le composé 10 ne se forme plus. Enfin le chauffage à reflux de 9 dans le benzène pendant 3 jours n'entraîne aucune modification de cette molécule.

Nous poursuivons l'étude du comportement photochimique des ylides de pyridinium et de leurs intermédiaires.

(*) Séance du 13 mars 1967.

(1) J. Streith et C. Sigwalt, *Tetrahedron Letters*, n° 13, 1966, p. 1347.
(2) (*a*) J. Streith, H. K. Darrah et M. Weil, *Tetrahedron Letters*, n° 45, 1966, p. 5555.
(*b*) O. Buchardt et coll., *Acta Chem. Scand.*, 20, 1966, p. 262 et publications suivantes.
(*c*) C. Kaneko et coll., *Chem. Pharm. Bull.* (Japan), 13, 1965, p. 747 et publications suivantes.
(3) W. J. Linn, O. W. Webster et R. E. Benson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 3651.
(4) Le Docteur Ciganek nous a envoyé un échantillon de dicyano-7.7 norcaradiène.
(5) E. Ciganek, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 652.

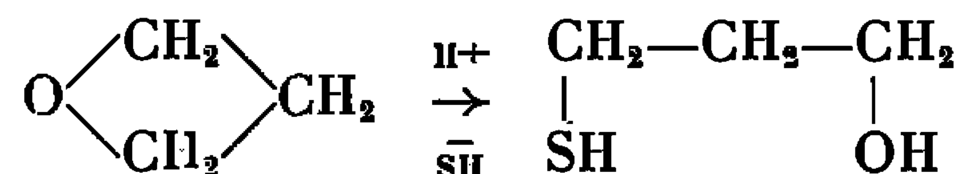
(*Collège Scientifique Universitaire,
rue des Frères-Lumière, Mulhouse, Haut-Rhin.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de la thiourée sur l'oxétanne et les oxétannes substitués.* Note (*) de Mme CATHERINE SCHAAL, présentée par M. Henri Moureu.

Dans le dioxanne aqueux, en présence d'acide perchlorique, le méthyl-2 oxétanne et l'éthyl-2 oxétanne réagissent avec la thiourée en donnant un seul produit réactionnel : le thiol-1 ol-3. Dans les mêmes conditions, le phényl-2 oxétanne conduit au phényl-1 propanediol-1.3 et ce n'est qu'en milieu totalement anhydre, acidifié par l'acide paratoluènesulfonique, que la thiourée attaque le phényl-2 oxétanne en donnant le mélange thiol-1 ol-3 et thiol-3 ol-1.

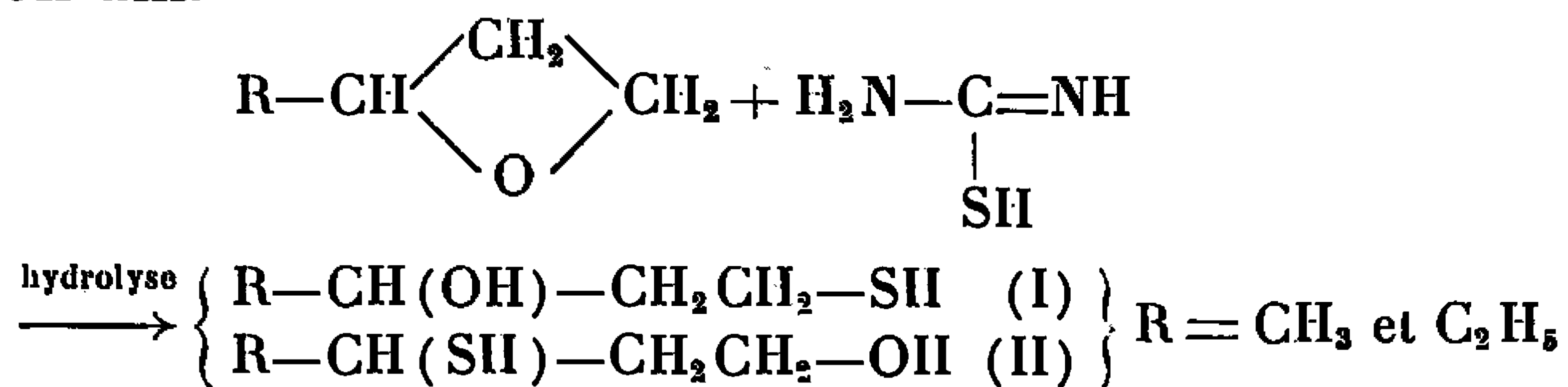
Les travaux effectués par Rondestvedt ([1]) sur l'action de la thiourée sur le diméthyl-3.3 oxétanne en milieu chlorhydrique dans l'éthanol ont montré que l'ouverture de l'hétérocycle n'était pas univoque. Aussi, nous sommes-nous proposé d'étudier le mécanisme de la réaction de la thiourée sur les oxétannes en choisissant des alkyl et aryl-oxétannes asymétriques.

L'oxétanne s'ouvre très rapidement en présence d'acide perchlorique dans le dioxanne aqueux et la thiourée se fixe pour donner le mercapto-3 propanol-1 identifié par son point d'ébullition et préparé par une autre voie selon Harding et Owen ([2]) :



Nous avons superposé les spectres infrarouges du produit réactionnel et du mercapto-3 propanol-1.

1. ACTION DE LA THIOURÉE SUR LE MÉTHYL-2 OXÉTANNE. — Deux possibilités sont à envisager : le réactif nucléophile attaque l'hétérocycle sur le carbone le plus substitué et conduit alors au thiol-1 ol-3 (I) ou bien sur le carbone le moins substitué pour former (II) après hydrolyse du sel d'isothiouronium.

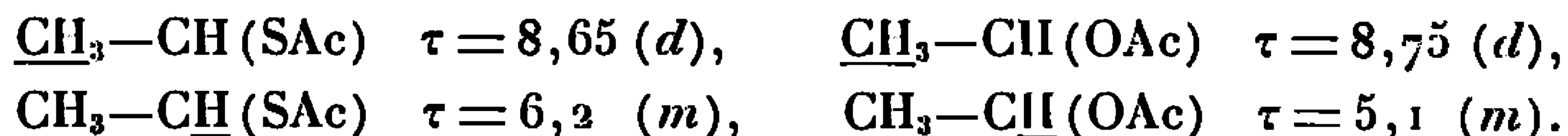


Comme les thiols s'oxydent très rapidement, les produits réactionnels n'ont pas été isolés à l'état de thiol-ols mais sous forme d'esters acétiques :



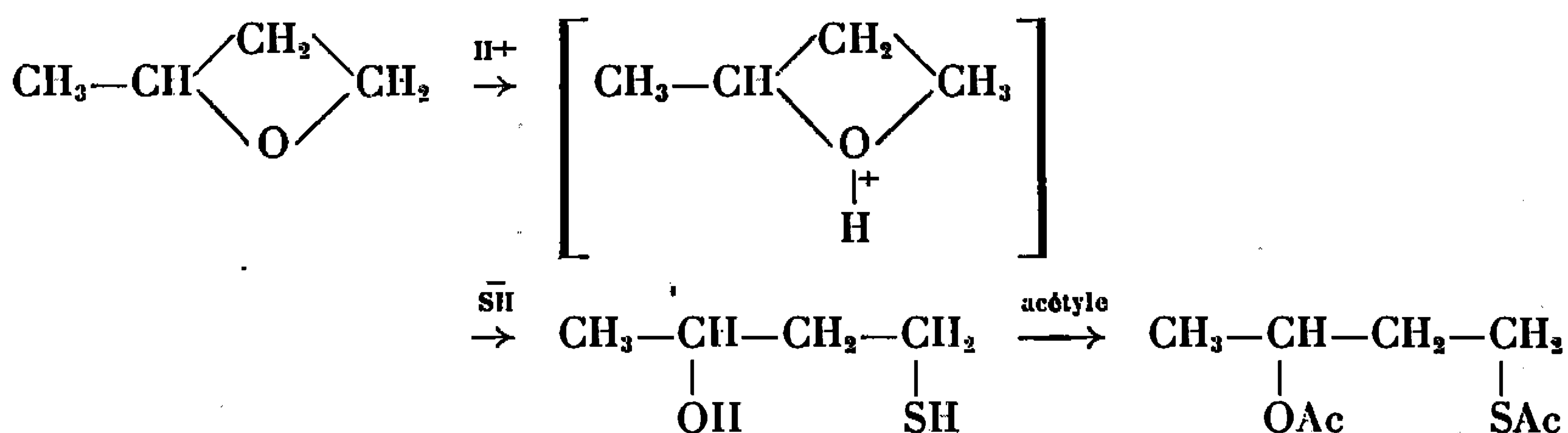
Les isomères (III) et (V) ont été obtenus sans ambiguïté par d'autres méthodes : l'acétyl-3 thiobutylacétate (III) a été préparé selon ([2]) et son isomère (V) a été obtenu à partir de la vinylcétone correspondante selon Seyden-Penne et Schaal ([3]).

Les points d'ébullition de ces deux isomères étant trop proches, ils sont inséparables par chromatographie en phase vapeur; cependant, la résonance magnétique nucléaire ([4]) permet de les distinguer, car les protons du groupement méthyl d'une part, et ceux associés à OAc et SAc ne résonnent pas aux mêmes champs.



Le méthyl-2 oxétanne réagit dans la dioxanne aqueux en présence d'acide perchlorique en donnant le thioester primaire identifié par son spectre de résonance magnétique nucléaire : doublet à τ = 8,75 et multiplet à τ = 5,1.

En conséquence, il s'agirait d'une réaction SN_2 suivant le processus :



2. Action de la thiourée sur l'éthyl-2 oxétanne. — Comme précédemment, il est possible d'obtenir les deux isomères (IV) et (VI).

Ceux-ci ont été préparés sans ambiguïté : (IV) par analogie à (III) ([2]) et son isomère (VI) à partir de la vinyleétone correspondante ([3]), mais nous n'avons pu les identifier que par leur spectre de résonance magnétique nucléaire.



Le produit réactionnel de l'éthyl-2 oxétanne et de la thiourée ne donne qu'un signal à τ = 5,1. Donc, l'éthyl-2 oxétanne ne donne, avec la thiourée, que l'isomère (IV) réagissant de la même façon que le méthyl-2 oxétanne par un mécanisme SN_2.

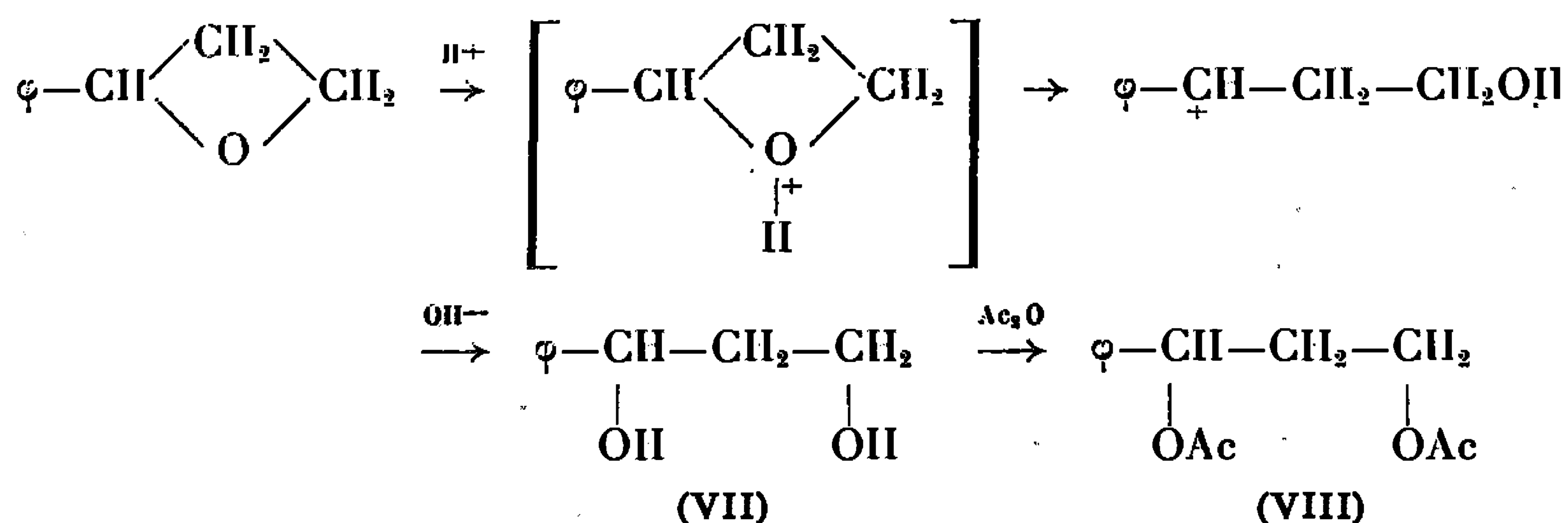
Les réactions d'ouverture de ces deux alkyl-oxétannes sont en accord avec les résultats obtenus par Searles et Pollart ([5]) en faisant réagir l'acide chlorhydrique sur ces deux dérivés.

3. Action de la thiourée sur le phényl-2 oxétanne. — Le comportement du phényl-2 oxétanne avec la thiourée a été étudié comparativement aux réactions précédentes.

Lorsque nous opérons dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment, c'est-à-dire en présence d'acide perchlorique dans le dioxanne aqueux, nous obtenons uniquement le phényl-1 propanediol-1.3 (VII). Ces résultats sont analogues à ceux obtenus par Owen, Gladys et Rield ([6]) avec les époxydes-1.2 et la thiourée.

Le remplacement des groupements méthyl et éthyl par le groupement phényl change donc le mécanisme de la réaction.

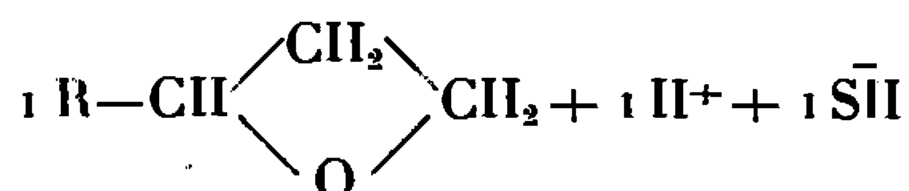
L'obtention du phényl-1 propanediol-1.3 peut être due à la formation primaire d'un carbocation qui réagirait très rapidement sur l'eau présente (dioxanne aqueux, solution aqueuse d'acide perchlorique, ou eau fixée par le phényl-2 oxétanne fortement hygroscopique) pour donner le diol correspondant (VII) qui, acétylé, conduit au diacétate (VIII).



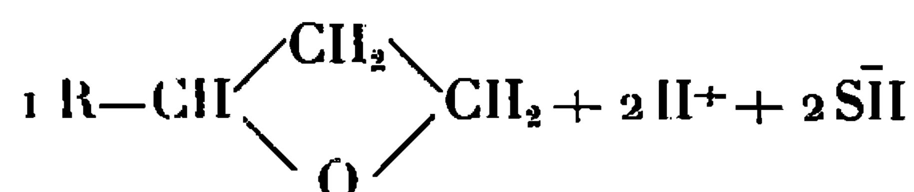
A côté de ce mécanisme, on peut également proposer une attaque nucléophile par l'eau sur l'oxétanne protonisé en position dite « anormale », c'est-à-dire sur le carbone le plus substitué, car en milieu acide la sélectivité des différents réactifs nucléophiles est moins forte.

Pour obtenir un thioester, nous avons fait réagir la thiourée sur le phényl-2 oxétanne desséché sur sodium, en acidifiant le milieu réactionnel par l'acide paratoluènesulfonique et en changeant les proportions relatives de l'acide vis-à-vis de l'oxétanne et de la thiourée. De plus, nous avons choisi comme solvant le D. M. F. anhydre et enfin nous avons neutralisé le milieu réactionnel avant l'hydrolyse basique par la triéthylamine anhydre.

Lorsque R = CH_3, C_2H_5, nous avions



pour R = φ, nous prenons



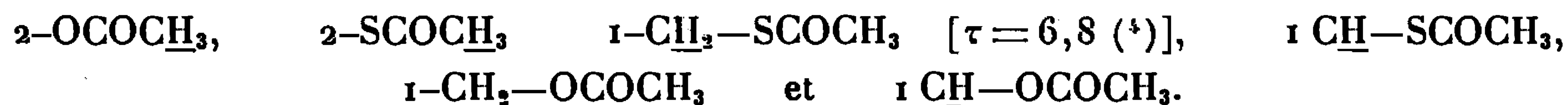
Dans ces conditions, il y a protonisation complète du phényl-2 oxétanne et de la thiourée permettant l'attaque de celle-ci; nous obtenons un mélange des deux thioesters :



Ces deux isomères sont identifiables en résonance magnétique nucléaire.

Nous avons préparé (IX) sans ambiguïté à partir de la chloro-3 phényl-1 acétophénone et du thioacétate de sodium. Le thioacétate correspondant est ensuite réduit par l'hydroborure de potassium et l'alcool obtenu, acétylé par l'anhydride acétique, conduit à (IX) caractérisé par son spectre de résonance magnétique nucléaire.

Le produit de notre réaction donne des signaux d'égale intensité, mais dédoublés, correspondant à



$2\text{-OCOC}\underline{\text{H}}_3$, $2\text{-SCOC}\underline{\text{H}}_3$ $1\text{-C}\underline{\text{H}}_2\text{—SCOCH}_3$ [$\tau = 6{,}8$ (4)], $1\ \text{C}\underline{\text{H}}\text{—SCOCH}_3$, $1\text{-C}\underline{\text{H}}_2\text{—OCOCH}_3$ et $1\ \text{C}\underline{\text{H}}\text{—OCOCH}_3$.

Donc, dans le cas du phényl-2 oxétanne, il y a attaque compétitive aux deux sites réactionnels.

(*) Séance du 20 mars 1967.

(1) C. S. Rondestvedt Jr, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 3024.
(2) J. S. Harding et L. N. Owen, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 1543.
(3) J. Seyden-Penne et C. Shaal, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 323.
(4) E. D. Brown, S. M. Iqbal et L. N. Owen, *J. Chem. Soc.*, (C), 1966, p. 415.
(5) S. Searles Jr., K. A. Pollart et F. Block, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 952.
(6) T. C. Owen, C. L. Gladys et L. Field, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 501.

(*Institut de Pharmacologie, Faculté de Médecine, 21, rue de l'École-de-Médecine, Paris, 6e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réactivité des organométalliques allyliques du zinc et du cadmium.* Note (*) de M. **David Abenhaïm**, Mme **Erica Henry-Basch** et M. **Pierre Fréon**, présentée par M. Henri Normant.

Tandis que les organozinciques et cadmiens R—M—R qui ont pu être étudiés jusqu'ici à l'état pur, exempts d'halogénure métallique, sont extrêmement peu réactifs, ceux pour lesquels R = allyle présentent une réactivité exceptionnelle, sensiblement égale à celle des magnésiens, et vraisemblablement liée à une structure ionique plus prononcée.

Contrairement aux organocadmiens habituellement utilisés en synthèse, et qu'on peut considérer comme prenant naissance dans un milieu réactionnel renfermant un halogénure métallique :



$$2\,R{-}Mg{-}X + CdX_2 \rightarrow \text{« } R{-}Cd{-}R + 2\,MgX_2 \text{ »},$$

les cadmiens purs du type R—Cd—R exempts d'halogénure, qui ont été isolés jusqu'ici, et pour lesquels on a



$$R = CH_3,\quad C_2H_5,\quad C_3H_7,\quad C_4H_9,\quad \ldots,$$

se montrent d'une passivité exceptionnelle vis-à-vis de la plupart des réactifs classiques des organométalliques. Pratiquement seuls, les chlorures d'acides et surtout ceux dérivant d'acides aliphatiques réagissent d'une façon utilisable.

Une différence analogue, mais un peu moins importante, se manifeste avec les organozinciques des mêmes types ([1]).

Nous avons voulu étudier le comportement des organométalliques allyliques $(CH_2{=}CH{-}CH_2)_2M$, qu'on peut obtenir à l'état pur d'après les récents travaux de Thiele et Zdunneck ([2]), en utilisant une réaction d'échange à partir du triallylbore ([3]) et du diméthylzinc ou cadmium.

Le schéma de la réaction est



$$B(CH_2{-}CH{=}CH_2)_3 + 3/2\,(CH_3)_2M \rightarrow B(CH_3)_3 + 3/2\,M(CH_2{-}CH{=}CH_2)_2.$$

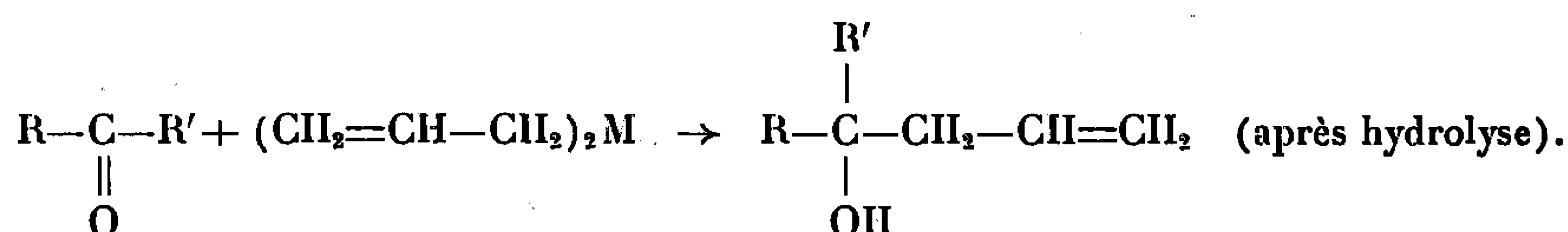
Ces auteurs ont ainsi isolé le diallylzinc à l'état solide et concluent à sa structure ionique. Sans donner de précision, ils signalent que le diallylcadmium peut être obtenu de la même manière.

Pratiquement, nous avons seulement cherché à obtenir ces composés en milieu éthéré. L'absence totale d'halogénures a été soigneusement contrôlée dans les matières premières : triallylbore, diméthylzinc et cadmium.

A une solution de 0,05 mole de triallylbore dans 50 cm^3 d'éther on ajoute une solution éthérée d'un volume équivalent renfermant 0,08 mole de diméthylzinc ou cadmium. La réaction est effectuée dans un ballon noirci, et sous atmosphère d'azote. On laisse en contact 30 mn environ, au reflux de l'éther pour le diallylzinc, et à température ambiante pour le diallylcadmium, qui paraît particulièrement instable.

L'identité et la pureté des organozinciques et cadmiens allyliques ainsi obtenus (en solution éthérée) ont été contrôlées de la manière suivante : absence de triallylbore contrôlée par volumétrie ([4]), et dosage de l'organozincique ou cadmien par iodométrie.

Sur le réactif ainsi obtenu, la condensation des aldéhydes et des cétones a été faite à une température inférieure à 10°C, selon le schéma



$$R{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}R' + (CH_2{=}CH{-}CH_2)_2M \rightarrow R{-}\overset{\overset{R'}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 \text{ (après hydrolyse).}$$

L'organométallique correspondant à un excès de l'ordre de 40 % par rapport à l'aldéhyde ou à la cétone. Après 3 h d'agitation à la même température, l'hydrolyse est faite par une solution de NH_4Cl à 20 %. Les alcools obtenus sont séparés par distillation et identifiés en comparant à ceux accessibles par synthèse magnésienne, notamment par infrarouge, chromatographie en phase vapeur et par analyse carbone, hydrogène.

Les rendements, en alcools d'addition, sont consignés dans le tableau ci-dessous :

	Rendements %.			
	([a]).	([b]).	([c]).	([d]).
Diallylzinc	71	83	65	75
Diallylcadmien	85	89	74	80

([a]) $CH_3{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}C_2H_5$; ([b]) $C_2H_5{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}C_2H_5$; ([c]) C_3H_7CHO; ([d]) $\Phi(CHO)$.

Conclusion :

1° Les produits obtenus sont très purs, ne présentant qu'un seul pic en chromatographie, aucune réaction secondaire n'étant décelable.

2° Les rendements sont exceptionnellement élevés et comparables à ceux des réactifs de Grignard.

3° C'est d'autant plus remarquable, qu'il s'agit d'organozinciques ou d'organocadmiens exempts d'halogénure et l'on sait que lorsqu'il s'agit de dérivés aliphatiques saturés, les zinciques sont déjà beaucoup moins réactifs que les magnésiens et les cadmiens pratiquement inertes.

4° Il faut également noter que la réactivité des cadmiens allyliques semble même dépasser celle des zinciques, contrairement à la règle générale.

5° On peut penser que la réactivité exceptionnelle de ces composés peut être imputable à leur caractère ionique plus prononcé.

Nous avons déjà constaté des résultats analogues avec le dicrotylzinc, dont nous poursuivons l'étude, mais, jusqu'ici, le dicrotylcadmium s'est montré trop instable pour être étudié.

(*) Séance du 20 mars 1967.

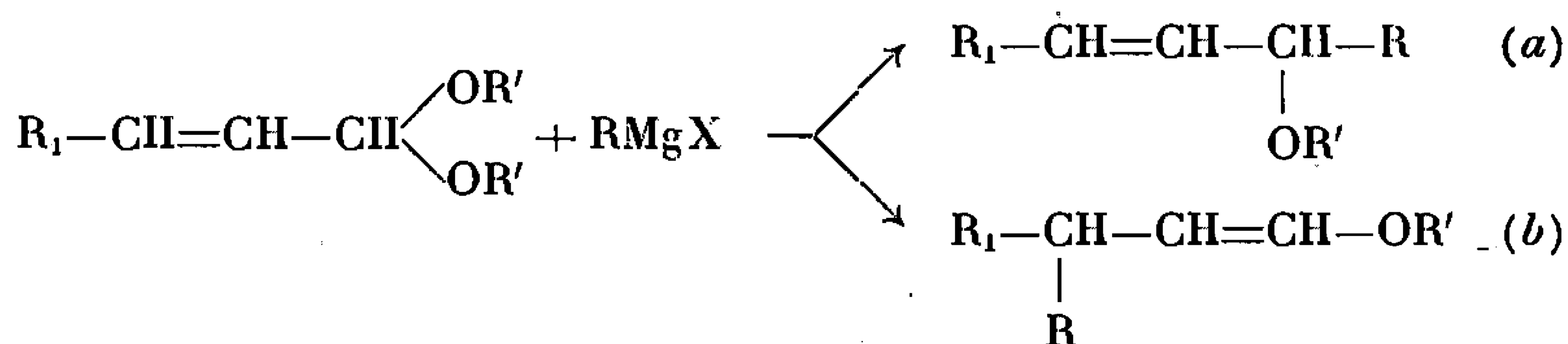
(1) B. Marx, E. Henry-Basch et P. Fréon, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 527.
(2) K. H. Thiele et P. Zdunneck, *J. Org. Chem.*, 4, 1965, p. 10-16.
(3) H. U. Topchiev, Yam Poushkin et A. A. Prohkorova, *Dokl. Ahed. Nouk S.S.R.*, 129, 1959, p. 598.
(4) Charlot, *Analyse quantitative*, 4e éd., Masson, Paris, p. 640.

(*Laboratoire de Synthèse organique, Faculté des Sciences, Orsay, Essonne.*)

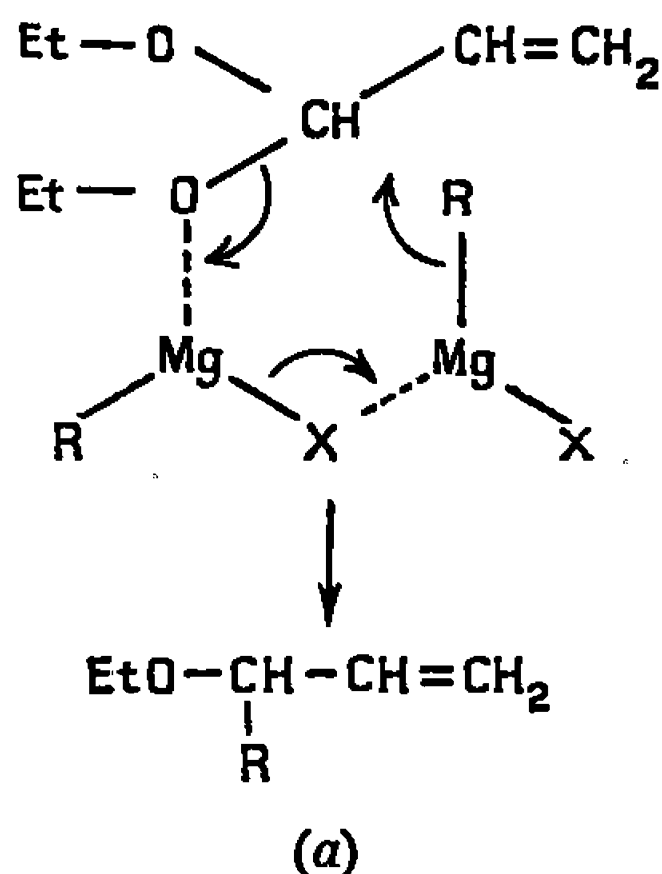
CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des composés organométalliques sur les acétals α-éthyléniques*. Note (*) de M. **Raymond Quelet** †, Mme **Colette Broquet** et M. **Jean d'Angelo**, transmise par M. Henri Normant.

On étudie l'influence du rapport acétal/RMgX dans la réaction de condensation du bromure de *n*-butylmagnésium sur l'acétal diéthylique de l'acroléine et l'on expose les résultats obtenus en utilisant un organolithien comme organométallique.

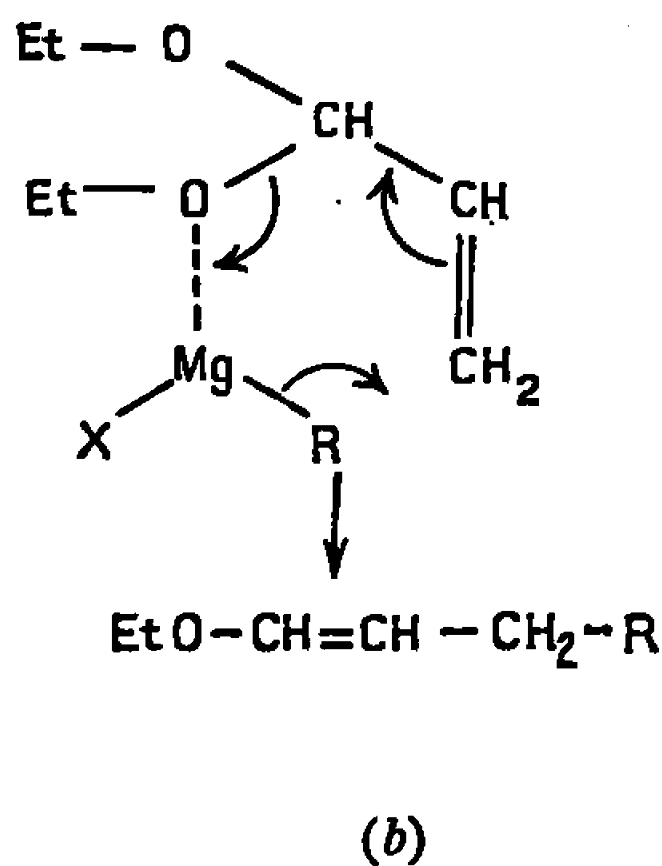
Il a été montré [(1), (2)] que l'action des organomagnésiens sur les acétals α-éthyléniques donnait lieu à deux réactions souvent concurrentes : substitution nucléophile normale (*a*) et transposition allylique conduisant à l'éther vinylique (*b*).



Les résultats sont à la fois fonction de la structure de l'acétal et de celle de l'organomagnésien. L'hypothèse d'un mécanisme par transfert électronique hexagonal faisait intervenir deux molécules d'organomagnésien par mole d'acétal dans le cas de la substitution (*a*), la transposition (*b*) ne nécessitant qu'une seule molécule de ce premier réactif :



(*a*)



(*b*)

Il devenait alors intéressant de compléter cette étude en faisant d'une part varier les proportions relatives d'acétal et d'organomagnésien et, d'autre part, en utilisant un organolithien moins encombrant par suite de l'absence de solvatation et d'association. Nous exposons ici les résultats obtenus.

1. Influence de la concentration relative des réactifs en présence. — Nous avons envisagé l'action du bromure de *n*-butylmagnésium sur l'acétal diéthylique de l'acroléine, dans les conditions opératoires déjà décrites ([1]). Les proportions normalement utilisées étant approximativement 1 acétal/1,5 RMg X, nous avons fait varier le rapport molaire acétal/RMg X.

Les résultats résumés dans le tableau A permettent de constater qu'un défaut d'organomagnésien semble favoriser le mécanisme (*b*); en effet, le taux de transposition diminue lorsqu'on augmente la proportion de RMg X, et d'autre part, le pourcentage de la forme *trans* de l'éther d'énol, inexistant au départ, devient prépondérant dès que les conditions habituelles de réaction sont atteintes.

Tableau A.

Rapport molaire acétal/RMgX.	Rdt (%).	Taux de transposition.	Stéréochimie de l'éther d'énol. % *cis*.	% *trans*.
4/1	56 (*)	94	100	0
3/1	51 (*)	72	100	0
2/1	53 (*)	46	100	0
1/1,5	72	39	20	80
1/3	70	39	27	73

(*) Rendements établis par rapport au magnésien mis en jeu.

2. Action des organolithiens. — *Conditions opératoires.* — La réaction a été effectuée à la température d'ébullition de l'éther, dans les proportions 1 acétal/2 RLi et le reflux a duré en général 2 h. Les résultats montrent que les rendements globaux sont généralement meilleurs que dans le cas des organomagnésiens correspondants. La stéréochimie a été déterminée par chromatographie en phase vapeur. Nous avons envisagé successivement deux sortes d'acétal :

a. Acétal non substitué : acétal diéthylique de l'acroléine. — 1° *Action de n*BuLi. — On isole par distillation l'*éthoxy*-1 *heptène*-1, É 170°; identifié par comparaison avec un échantillon préparé antérieurement ([1]).

2° *Action de* C_6H_5Li. — On obtient par distillation l'*éthoxy*-1 *phényl*-3 *propène*-1, $É_{16}$ 110°; déjà obtenu ([1]).

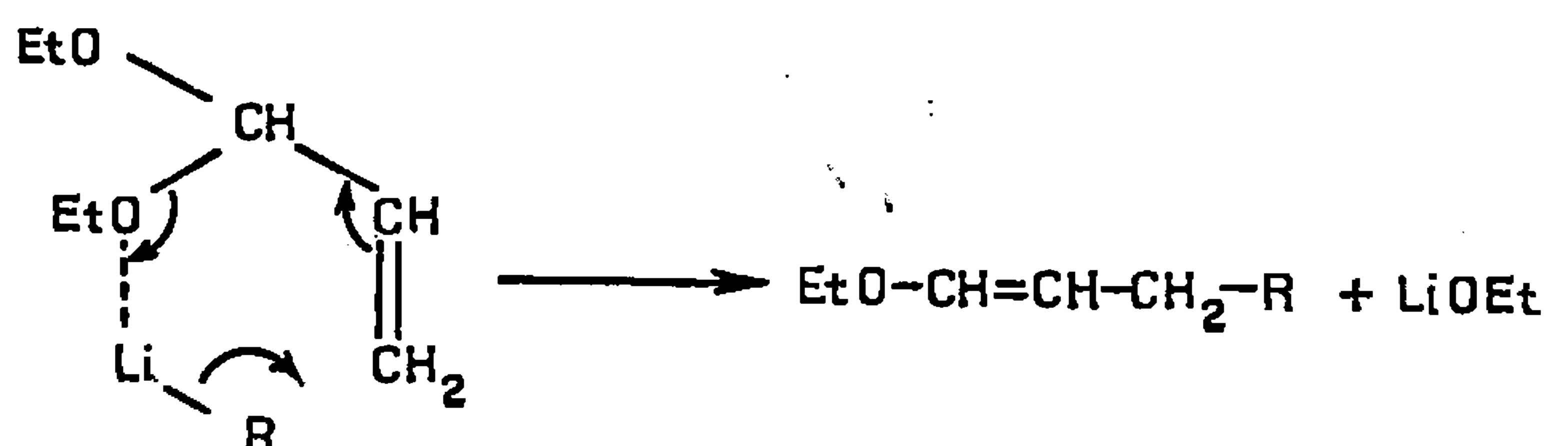
3° *Action de n*$C_8H_{17}Li$. — La distillation donne l'*éthoxy*-1 *undécène*-1 : C_9H_{19}—CH=CH—OEt, $É_{32}$ 142-145°; n_D^{18} 1,440 dont la structure a été vérifiée par infrarouge.

Analyse : $C_{13}H_{26}O$, calculé %, C 78,72; H 13,22; trouvé %, C 78,23; H 13,01.

2.4-DNPH correspondant à l'undécanal : F 108°.

Analyse : $C_{17}H_{26}N_4O_4$, calculé %, N 15,99; trouvé %, N 16,09.

La réaction procède vraisemblablement par transfert électronique circulaire hexagonal, en faisant intervenir une seule molécule de RLi :



en effet, le taux de transposition est total avec les organolithiens. Il est à signaler également que la stéréochimie des éthers énoliques obtenus est la même avec les deux organométalliques. Le tableau B regroupe les résultats et permet la comparaison avec RMgX.

TABLEAU B.

	Organométalliques.				
	n-C_4H_9MgBr.	n-C_4H_9Li.	C_6H_5MgBr.	C_6H_5Li.	n-$C_8H_{17}Li$.
Rdt (%)................	71	87	60	77	82
Taux de transposition.....	33	100	40	100	100
% isomère *trans* de l'éther énolique..............	80	87	89	86	80

b. Acétals α-éthyléniques substitués en β. — Les organomagnésiens ne donnent avec ces acétals qu'une réaction de substitution normale ([2]). L'action du butyllithium a été étudiée sur deux acétals différents :

1° *Acétal diéthylique de l'aldéhyde crotonique.* — Dans les conditions déjà décrites, la réaction se fait avec transposition totale et fournit l'*éthoxy*-1 *méthyl*-3 *heptène*-1 : C_4H_9—CH—CH=CH—OEt, $É_{22}$ 80-83°; n_D^{17} 1,4315;



CH_3

Rdt 62 %; constitué d'un mélange de 19 % de *cis* et 81 % de *trans*.

Analyse : $C_{10}H_{20}O$, calculé %, C 76,86; H 12,90; trouvé %, C 76,74; H 12,87.

L'éther d'énol chauffé à reflux avec HCl 4 N, fournit le *méthyl*-3 *heptanal*, É 163-164°; n_D^{18} 1,4210.

Analyse : $C_8H_{16}O$, calculé %, C 74,94; H 12,58; trouvé %, C 74,93; H 12,70.

2.4-DNPH, F 73° (éthanol, eau).

Les spectres infrarouges ont confirmé ces structures.

2° *Acétal diéthylique de l'aldéhyde cinnamique.* — Le mélange a pris, dès le début, une coloration rouge foncé qui s'est maintenue jusqu'à l'hydrolyse. L'action du *n*-butyllithium s'est traduite par une addition de type radicalaire sur la double liaison activée, déjà signalée sur le styrène par Cubbon et coll. ([3]).

La distillation a donné, avec un rendement de 46 %, l'*acétal diéthylique du benzyl-2 hexanal* : $C_6H_5—CH_2—CH—CH(OEt)_2$, $É_{0,3}$ 103-104° ; n_D^{17} 1,4800.



C_4H_9

Analyse : $C_{17}H_{28}O_2$, calculé %, C 77,22 ; H 10,67 ; trouvé %, C 77,79 ; H 10,80.

Le spectre infrarouge ne présente aucune absorption caractéristique des produits insaturés, mais les bandes acétaliques subsistent vers 1020 cm^{-1}.

Cet acétal donne une 2.4-DNPH, F 125° (éthanol, eau).

Analyse : $C_{19}H_{22}N_4O_4$, calculé %, C 61,61 ; H 5,99 ; N 15,12 ; trouvé %, C 62,02 ; H 6,30 ; N 15,22.

Le spectre de R. M. N. de cette 2.4-DNPH a confirmé la structure de ce composé.

(*) Séance du 29 mars 1967.

(1) R. QUELET, P. BERÇOT et J. D'ANGELO, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1191 ; *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 10, 1966, p. 3258.

(2) R. QUELET et J. D'ANGELO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967 (sous presse).

(3) R. C. P. CUBBON et D. MARGERISON, *Proc. Chem. Soc.*, 1960, p. 146.

(*Laboratoire de Chimie organique II, Faculté des Sciences, Sorbonne*, 1, *rue Victor Cousin, Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Basicité de quelques aminonitriles et des amino-amidoximes isologues*. Note (*) de Mlle **Huguette Gonçalves** et M. **Christian Foulcher**, transmise par M. Max Mousseron.

On a comparé les constantes d'ionisation des nitriles aminés en 2 ou en 3 et des aminoamidoximes isologues. Les mesures ont été effectuées sur des solutions aqueuses de mono ou dichlorhydrates et de soude.

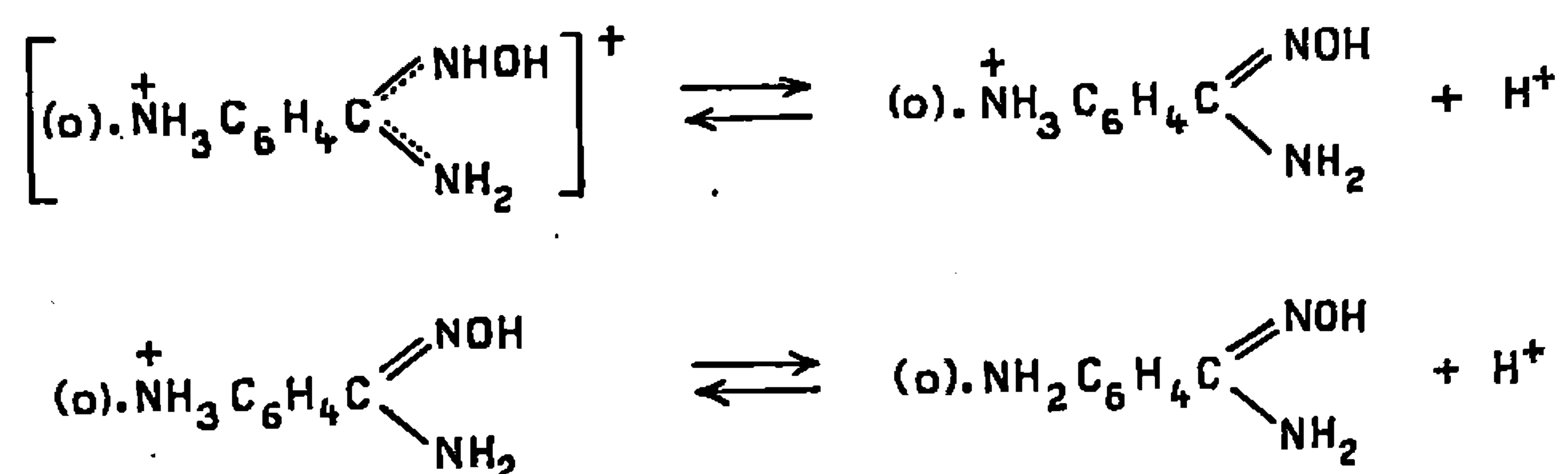
On a décrit dans une Note précédente ([1]), d'une part les aminonitriles suivants : l'amino-3, l'amino-3 méthyl-2, l'amino-3 méthyl-3 et l'amino-3 phényl-3 propanenitriles (I, II, III, IV); l'anilino-3, le méthylamino-3 et le *n*-butylamino-3 propanenitriles (V, VI, VII) et, d'autre part, les amino-amidoximes isologues.

Le phényl-2 amino-2 éthanenitrile (VIII) et l'amidoxime correspondante ont été préparés d'après ([2]).

Par réduction de l'orthonitrobenzonitrile, on a obtenu l'orthoamino-benzonitrile (IX) ([3]); l'amidoxime isologue (X) est préparée par action de l'hydroxylamine sur (IX) ([4]).

Les mono ou dichlorhydrates, nécessaires pour les mesures de pK_a, ont été obtenus par addition en quantité stœchiométrique de solution hydroéthanolique d'acide chlorhydrique 6 N sur les bases correspondantes.

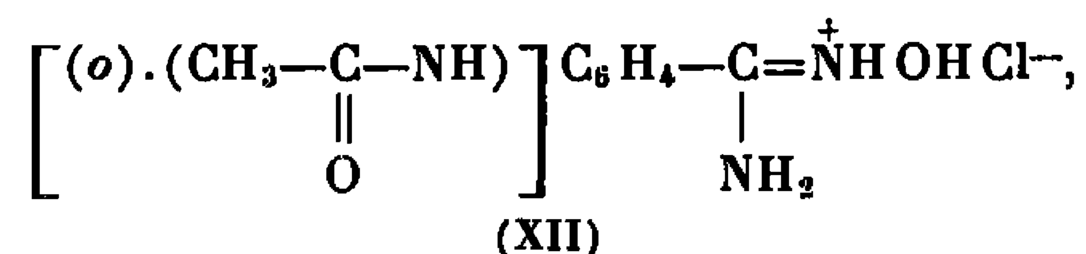
Basicité. — Les mesures ont été faites à 20°C, à partir de solutions aqueuses décinormales de mono ou dichlorhydrates et de soude, à l'aide d'un pHmètre « Metrohm E 396 » (électrode de verre EA-120-UX; réglage sur pH 7, étalonnage avec solutions tampons à pH 4, 8, 9, 10, 11). Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau I. Les pK_a donnés sont relatifs aux ionisations suivantes, par exemple pour l'orthoamino-benzamidoxime (X) :



Nous avons pensé que, comme dans le cas des amidines $\left(RC\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NH}{\diagdown NH_2}\right)$ ([5])

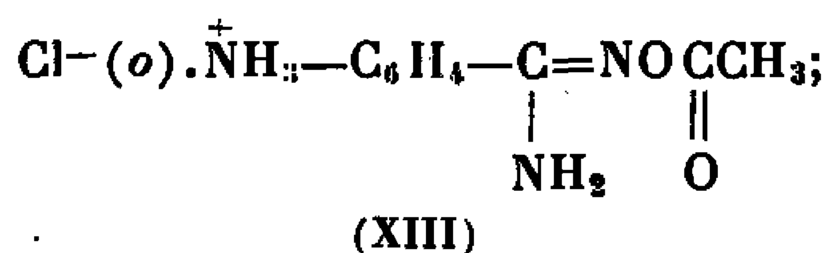
la protonation se faisait sur l'atome d'azote sp^2 et qu'il se produisait ensuite une distribution de charge entre les atomes d'azote conduisant à un cation stabilisé par résonance.

L'attribution des pK_a à la fonction amine ou à la fonction amidoxime se fait sans ambiguïté, sauf pour l'orthoaminobenzamidoxime (X) et l'anilino-3 propanamidoxime (XI). Ce problème peut être résolu par l'acylation du monochlorhydrate; en effet, la protonation de la fonction amidoxime empêche son acylation (1) et nous devrions avoir dans le cas de (X), par exemple : soit



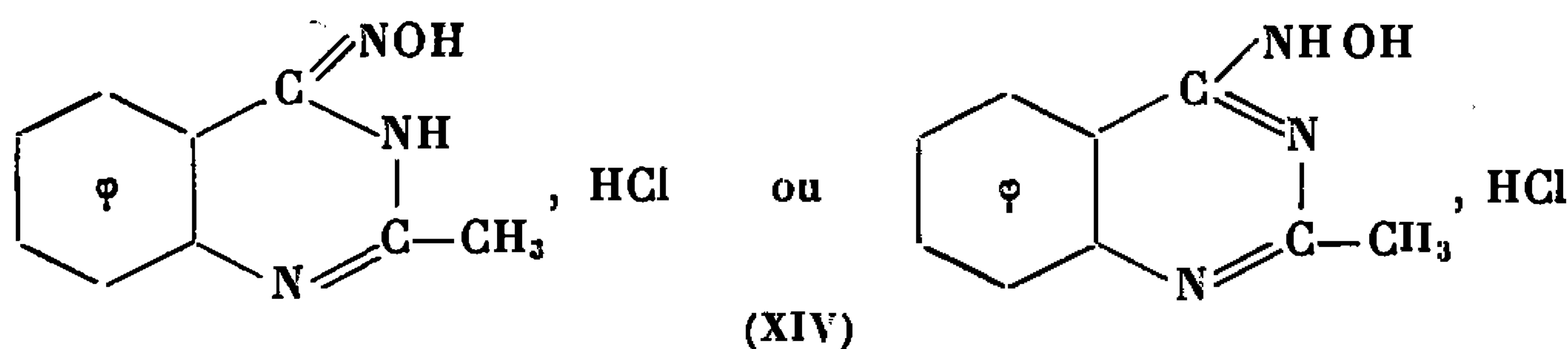
(XII)

soit



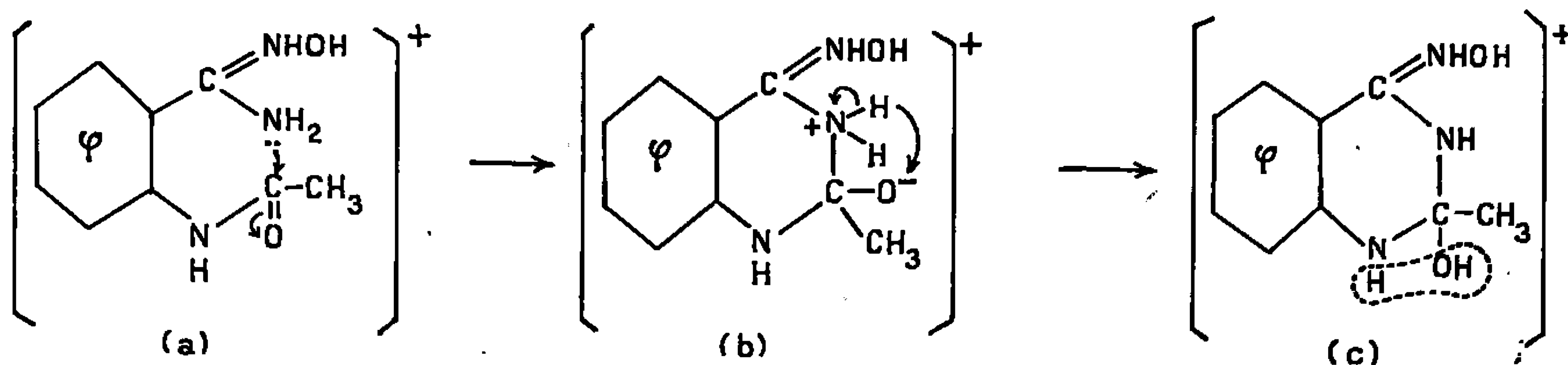
(XIII)

nous avons obtenu la quinazoline suivante (XIV) :



(XIV)

dont nous pouvons expliquer la formation à partir de (XII), par le mécanisme suivant :



(*c*) perd une molécule d'eau pour donner (XIV).

Ce mécanisme est favorisé par la protonation de la fonction amidoxime sur le groupement NOH.

Pour l'anilino-3 propanamidoxime, le problème n'a pu être résolu, car nous n'avons pas pu préparer le monochlorhydrate. En partant de quantité stœchiométrique d'acide et de base, on obtient toujours le dichlorhydrate.

DISCUSSION. — Quand on passe de l'aminonitrile à l'aminoamidoxime correspondante, on constate que le pK_a de la fonction amine augmente; on pourrait expliquer ceci par un effet inductif accepteur d'électrons plus grand pour le groupement nitrile que pour le groupement amidoxime.

D'autre part, les pK_a des fonctions amine et amidoxime, dans les aminoamidoximes, sont inférieurs à ceux des amines et des amidoximes à fonction simple correspondantes (éthylamine : 10,75; propanamidoxime : 5,9).

Si nous comparons les résultats obtenus pour les dérivés (IV)-(VIII) et (XV)-(XVI) (tableau I), nous voyons que lorsque les groupements NH_2 et C_6H_5 sont en position 2, les dérivés correspondants sont moins basiques.

Le cas le plus typique est celui de l'orthoaminobenzonitrile (IX); il existe une très forte conjugaison entre C≡N et le doublet de l'azote du groupement aminé à travers le noyau benzénique. Dans l'aminoamidoxime isologue (X), la conjugaison doublet (o-$\ddot{N}H_2$) noyau est prépondérante et le pK_a de la fonction amidoxime se rapproche de celui de la benzamidoxime, dont le pK_a est égal à 5,1.

N. B. — Dans (6) il a été donné par erreur un pK_a de 4,1 pour la fonction amidoxime de l'amino-3 propanamidoxime, c'est 3,75 qu'il faut lire comme il est indiqué dans le tableau I.

TABLEAU I.

pK_a de R—C≡N et $R—C\begin{smallmatrix}\nearrow NOH \\ \searrow NH_2\end{smallmatrix}$

R.	Aminonitrile.	Aminoamidoxime. Fonction amine.	Aminoamidoxime. Fonction amidoxime.
$NH_2CH_2CH_2$	7,80 (I)	9,15	3,75
$(NH_2CH_2)CH(CH_3)$	7,75 (II)	9,15	3,65
$(CH_3)_2(NH_2)CH—CH_2$	7,85 (III)	9,15	3,75
$(C_6H_5)(NH_2)CH—CH_2$	6,70 (IV)	8,00 (XV)	3,75
$(C_6H_5)(NH_2)CH$	4,40 (VIII)	7,15 (XVI)	2,30
o-$NH_2—C_6H_4$	1,80 (IX)	2,20 (X)	4,50
$C_6H_5NHCH_2CH_2$	4,50 (V)	2,45 ou 5,35 (XI)	5,35 ou 2,45
$CH_3NHCH_2CH_2$	8,10 (VI)	9,60	3,60
n-$C_4H_9NHCH_2CH_2$	8,30 (VII)	9,60	3,75

(*) Séance du 13 mars 1967.

(1) H. GONÇALVES, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1206.
(2) J. BARRANS, *Thèse* [*Ann. Fac. Se. Toulouse*, 25, 1961 (imprimé en 1963), p. 8].

([3]) M. TAYLOR BOGERT et W. FLOWERS HAND, *J. Amer. Chem. Soc.*, 24, 1902, p. 1038.
([4]) J. PINNOW et C. SÄMANN, *Chem. Ber.*, 29, 1896, p. 623.
([5]) R. MECKE et W. KUTZELNIGG, *Spectrochim. Acta*, 16, 1960, p. 1216.
([6]) H. GONÇALVES et F. MATHIS, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3056.

(*Laboratoire de Chimie physique II,*
118, *route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Spectres hertziens et infrarouge lointain de l'acide acétique. Mesure de la polarisation atomique du dimère.* Note (*) de MM. **Renaud Fauquembergue**, **Eugène Constant** et **Ladislas Raczy**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous donnons les résultats d'une étude en infrarouge lointain de solutions benzéniques et chlorocarboniques d'acide acétique. Le spectre infrarouge lointain permet un calcul direct de la polarisation atomique du dimère cyclique de l'acide acétique et donne quelques renseignements sur les associations intermoléculaires.

Dans un travail antérieur ([1]) sur les spectres hertziens d'absorption dipolaire de l'acide acétique (pur et en solution), nous avons obtenu des valeurs de la permittivité extrapolée à fréquence infinie ε_∞ anormalement élevée.

Nous avons interprété ce phénomène à partir de l'existence au sein du liquide d'une grande proportion de dimères cycliques; la polarisation atomique anormalement importante serait due aux vibrations des deux molécules associées.

Le but de ce travail est : d'une part, de confirmer quantitativement cette hypothèse en mesurant les intensités des raies de vibration des dimères cycliques en infrarouge lointain, d'autre part, de voir dans quelle mesure le spectre infrarouge lointain peut apporter des renseignements sur les associations intermoléculaires.

Résultats expérimentaux. — Afin de rendre négligeable la probabilité de formation de polymères en chaîne, nous avons étudié des solutions diluées (0,005 à 0,1 en fraction molaire) d'acide acétique dans le benzène et dans le tétrachlorure de carbone.

Pour chaque solution étudiée nous avons porté le coefficient d'absorption α_p en fonction de la longueur d'onde λ; nous donnons sur la figure 1 l'un des spectres obtenus; on peut remarquer quelques-unes des raies dont les fréquences ont été calculées par T. Myazawa et K. S. Pitzer ([2]) et dont certaines ont déjà été observées par ailleurs [([3]), ([4])].

Détermination de la polarisation atomique du dimère. — A partir de la courbe d'absorption $\alpha_p = f(\lambda)$, il est possible de déterminer la variation de permittivité réelle ε', due aux raies de vibration du dimère.

En effet, si $\varepsilon'_{\infty 1}$ est la valeur de ε' obtenue par extrapolation des spectres hertziens, et ε'_∞ la valeur pour $\lambda \to 0$, les relations de Kramers-Kronig donnent $\varepsilon'_{\infty 1} - \varepsilon'_\infty$:

$$\varepsilon'(\omega) - \varepsilon'_\infty = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{u\varepsilon''(u)}{u^2 - \omega^2} du,$$

soit en première approximation :

$$\varepsilon'_{\infty 1} - \varepsilon'_{\infty} = \frac{2}{\pi} \int_{\omega 1}^{\infty} \frac{\varepsilon''(\omega)}{\omega} d\omega,$$

or

$$\varepsilon'' = \frac{nc\alpha_p}{\omega} = n\alpha_p \frac{\lambda}{2\pi}.$$

On peut considérer que n, indice à la longueur d'onde λ varie peu dans la gamme de longueur d'onde étudiée : $n \# \sqrt{\varepsilon'_{\infty 1}}$. On obtient alors

$$\varepsilon'_{\infty 1} - \varepsilon'_{\infty} = \frac{\sqrt{\varepsilon'_{\infty 1}}}{\pi^2} \int_{\lambda_2=0}^{\lambda_1} \alpha_p d\lambda.$$

La connaissance du spectre d'absorption $\alpha_p = f(\lambda)$ en infrarouge lointain nous permet donc de déterminer la variation de permittivité ε' due

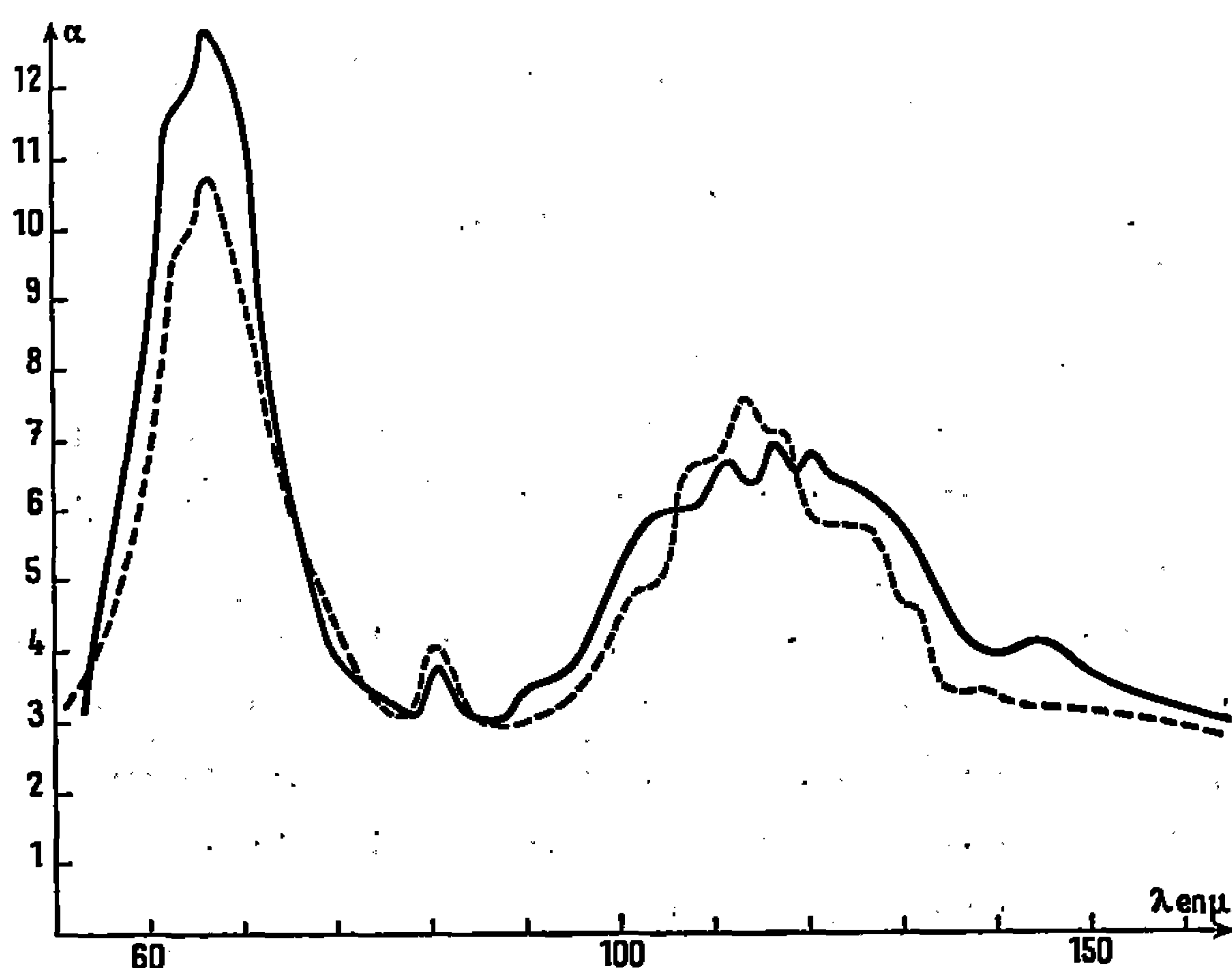


Fig. 1. — $\alpha_p = F(\lambda)$.
——— CH_3—COOH—CCl_4, X = 5 %;
- - - - CH_3—COOH—C_6H_6, X = 5 %.

aux raies de vibration du dimère. Nous donnons, tableau I, les résultats obtenus pour les solutions étudiées.

La connaissance de $\varepsilon'_{\infty 1} - \varepsilon'_{\infty}$ permet d'accéder à la valeur de la polarisation induite du dimère ($P_{\text{atomique}} + P_{\text{électronique}}$) :

$$P_{\text{induit}}\left[\frac{\text{Dimère}}{2}\right] - P_{\text{induit}}[\text{Monomère}] = \frac{V}{x}\left[\frac{\varepsilon'_{\infty 1} - 1}{\varepsilon'_{\infty 1} + 2} - \frac{\varepsilon'_{\infty} - 1}{\varepsilon'_{\infty} + 2}\right],$$

or $\varepsilon'_{\infty 1} + 2 \# \varepsilon'_{\infty} + 2$, il vient

$$P_i\left[\frac{D}{2}\right] - P_i[M] = \frac{V}{x}\left[\frac{\varepsilon'_{\infty 1} - \varepsilon'_{\infty}}{\varepsilon'_{\infty 1} + 2}\right],$$

soit finalement

$$P_{at}\left[\frac{D}{2}\right] - P_{at}[M] = P_i\left[\frac{D}{2}\right] - P_i[M] = \frac{V}{x} \frac{\sqrt{\varepsilon'_{\infty 1}}}{\pi^2[\varepsilon'_{\infty 1} + 2]} \int_0^{\lambda_1} \alpha_p d\lambda.$$

TABLEAU I.

x_{molaires}.	$\varepsilon'_{\infty 1} - \varepsilon'_{\infty}$. CH_3COOH — CCl_4.	CH_3COOH — C_6H_6.
0,01	0,003 8	0,003 6
0,03	0,011 5	0,011 0
0,05	0,019 0	0,018 5
0,1	0,039 5	0,038 5

Nous obtenons par cette méthode, des valeurs de polarisation induite du dimère comprises entre 43,2 et 44,8 cm^3, valeurs très comparables à celles admises par Hobbs (44 cm^3) (5) et mesurées par Constant (43,5 cm^3) (1).

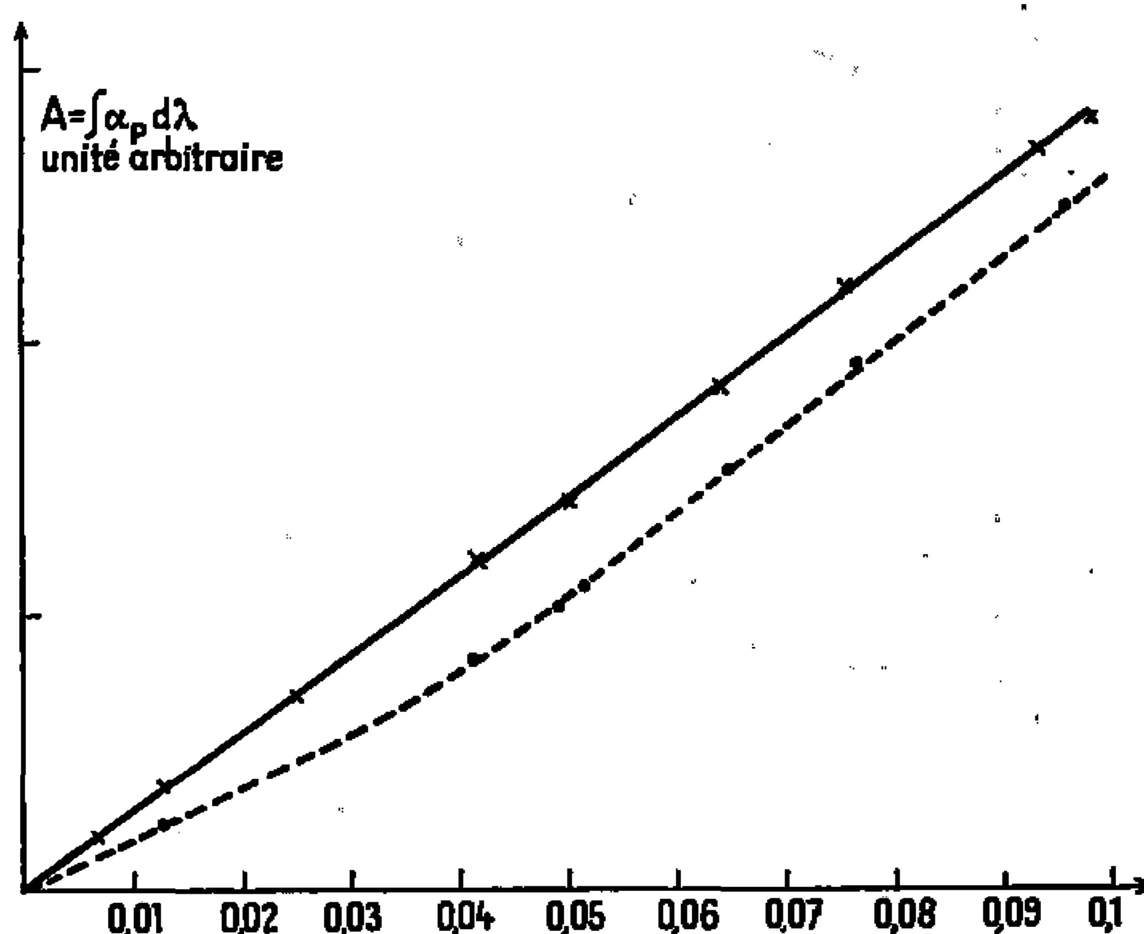


Fig. 2. — A = F (x).
——— CH_3—COOH—CCl_4;
- - - - - CH_3—COOH—C_6H_6.

ÉTUDE DES ASSOCIATIONS INTERMOLÉCULAIRES. — Si l'on admet que les raies observées en infrarouge lointain sont uniquement dues à la présence de dimères cycliques au sein du liquide, on peut alors considérer que la quantité $A = \int \alpha_p d\lambda$ est proportionnelle au nombre de ces dimères cycliques.

Nous donnons sur la figure 2, la variation de A avec la concentration; on peut remarquer que cette variation est sensiblement linéaire, ce qui semble indiquer que le pourcentage de dimères cycliques reste constant dans le domaine de concentration étudié.

Ces résultats sont en assez bon accord avec les statistiques d'association déterminées à partir d'autres méthodes physicochimiques. Dans la gamme de concentration étudiée, le pourcentage de molécules associées sous forme de dimères cycliques serait en effet voisin de 90 %.

Dans le but d'étudier la complexation acide acétique-dioxanne, nous avons tracé dans un domaine restreint, les spectres infrarouges lointain

de solutions ternaires : 5 % en fraction molaire d'acide acétique dans un mélange dioxanne tétrachlorure de carbone; la concentration x de dioxanne dans le tétrachlorure de carbone étant variable.

Nous donnons sur la figure 3 quelques-uns des spectres obtenus.

Pour le spectre acide acétique-dioxanne, on observe une raie déplacée vers les basses fréquences par rapport à la raie du dimère cyclique. Il

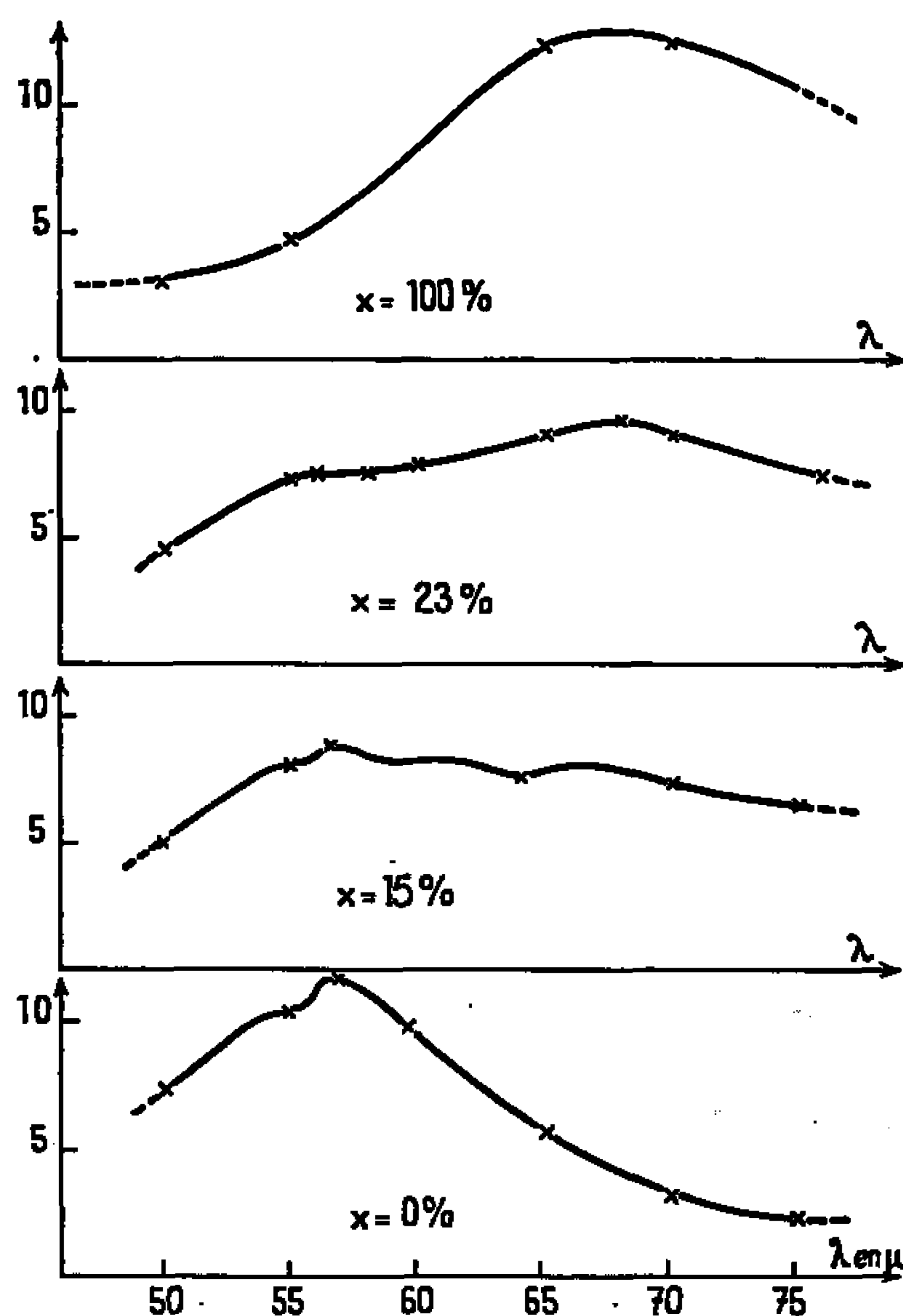


Fig. 3. — Acide acétique 5 % dans CCl_4. Dioxanne x %.

semble possible d'attribuer cette raie aux complexes formés entre molécules d'acide acétique et de dioxanne.

Pour une concentration quelconque les raies obtenues semblent résulter de la superposition de la raie du dimère et de celles dues au complexe acide acétique-dioxanne; une interprétation quantitative semble cependant difficile, étant donné la largeur des raies observées.

(*) Séance du 6 mars 1967.

(1) E. Constant, *Thèse Doctorat Sciences physiques*, Lille, 1962.
(2) T. Myazawa et K. S. Pitzer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 74-79.
(3) Y. Nakai et K. Mirota, *J. Chem. Soc. Jap.*, 6, 1960, p. 81.
(4) V. Lorenzelli, *Ann. Chim.* (Rome), 53, 1963, p. 1018.
(5) H. A. Pohl, M. E. Hobbs et P. M. Gross, *J. Chem. Phys.*, 9, 1941, p. 406.

(*Laboratoire de Radioélectricité et Électronique, Faculté des Sciences, 50, rue Gauthier-de-Châtillon, Lille, Nord.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par résonance magnétique nucléaire (noyaux* ^{1}H *et* ^{31}P) *de divers phosphonates.* Note (*) de MM. **Michel Lenzi**, **Georges Sturtz** et **Gilbert Lavielle**, présentée par M. Jean Lecomte.

On décrit à l'aide des spectres de R. M. N. (^{1}H et ^{31}P), différents phosphonates halogéno-β-éthyléniques diéthyliques intervenant dans l'obtention de phosphonates carbonylés.

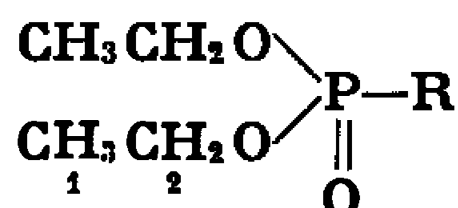
Les propriétés et les applications des phosphonates halogéno-β-éthyléniques sont en cours d'étude [(1), (2)]. La présente Note, relative à l'interprétation des spectres R. M. N. de ces composés (3), a pour but d'apporter des précisions sur leur structure et d'essayer de mieux comprendre leur réactivité vis-à-vis de divers agents nucléophiles.

Les spectres ont été obtenus avec un appareil « Varian DP 60 » : champ, 14 902 Gs; fréquences de résonance, 24,288 MHz (^{31}P) et 60 MHz (^{1}H). Tubes de 5 mm. Température de la sonde : 32 ± 1°C.

Les déplacements chimiques ont été mesurés par la méthode des bandes latérales avec, comme référence, le tétraméthylsilane pour ^{1}H soit en réfé-

Tableau I.

Phosphonates halogéno-éthyléniques.



	δ/T. M. S. int.					J.							
N°	1.	2.	3.	4.	5.	P-2.	P-3.	P-4.	P-5.	1-2.	3-4.	4-5.	δP.
2.	1,32	4,07	2,67	5,54 à 6,52		8,9	21,6	–	–	7,4	–	–	—24,4
3.	1,28 / 1,29	4,08	2,71	5,62	2,14	8,5	21,8	7,3	5,6	7,1	7,6	1,4	—25
4.	1,25	4,05	2,76	5,88 à 6,62		8,7	23,1	–	–	7,3	6,7	–	—23,8
5.	1,31	4,06	3,03	1,88	1,90	8,4	21,5	–	–	7,0	4,8	0,5	—24,2
6*.	1,09 / 1,10	4,08	3,09	6,07	1,56	7,5	20,8	6,5	6,5	6,1	–	5,4	—23,2
7*.	1,28	4,10	3,13	5,60 / 5,95	–	8,9	21,2	5,0	–	7,5	–	–	—22,5
8*.	1,41	4,44	3,25	5,78 / 5,94	–	8,9	23,1	–	–	7,5	–	–	—22,6
9*.	1,30 / 1,31	4,11	3,29	6,80 / 7,00	–	8,9	22,2	5,0	–	7,5	–	–	—21,1

R :

n° 2 : $\underset{3}{CH_2}\underset{4}{CH}{=}\underset{5}{CH}Cl$; n° 3 : $\underset{3}{CH_2}\underset{4}{CH}{=}CCl\underset{5}{CH_3}$; n° 4 : $\underset{3}{CH_2}\underset{4}{CH}{=}\underset{5}{CH}Br$;

n° 5 : $\underset{3}{CH_2}CBr{=}C(\underset{4-5}{CH_3})_2$; n° 6* : $\underset{3}{CH_2}CBr{=}\underset{4}{CH}\underset{5}{CH_3}$; n° 7* : $\underset{3}{CH_2}CBr{=}\underset{4}{CH_2}$;

n° 8 : $\underset{3}{CH_2}CCl{=}\underset{4}{CH_2}$; n° 9* : $\underset{3}{CH_2}CBr{=}\underset{4}{CH}Br$.

rence interne, soit en référence externe et l'acide phosphorique à 85 % pour ^{31}P en référence externe. Ils sont exprimés en parties par million affectés du signe moins pour les noyaux résonnants à un champ plus faible que celui auquel résonnent les noyaux de référence. (Tous les protons étudiés résonnent à un champ plus faible; le signe moins a donc été omis.)

Les résultats sont la moyenne d'au moins trois mesures et sont donnés à $0{,}02.10^{-6}$ près pour ^{1}H. Les constantes de couplage sont exprimées en cycles par seconde à 0,2 c/s près.

Les produits ont été examinés à l'état liquide pur.

Quelques spectres de résonance protonique (indiqués par un astéristique) ont été effectués sur un appareil « Jeol 4 H » de 100 MHz (stabilisation sur T. M. S. en référence interne) en vue de vérifier certains couplages et de déterminer la présence d'isomères.

Les déplacements chimiques δ et les constantes de couplage J des spectres analysés sont regroupés dans le tableau I.

La réactivité des phosphonates halogéno-β-éthyléniques est étroitement liée à la mobilité des protons du méthylène en α du P=O. Les mesures des δ de ces protons permettent de comparer leur constante d'écran et, de ce fait, d'avoir un aperçu sur leur mobilité relative [4]. Le tableau II montre le classement des différents phosphonates par ordre croissant des δ des protons méthyléniques ainsi que les couplages $JP\text{-}CH_2$ et les δP. Les protons méthyléniques du dérivé dibromé (9) étant les plus acides, car ils résonnent dans le champ le plus faible.

TABLEAU II.

$$(C_2H_5O)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}-CH_2-R$$

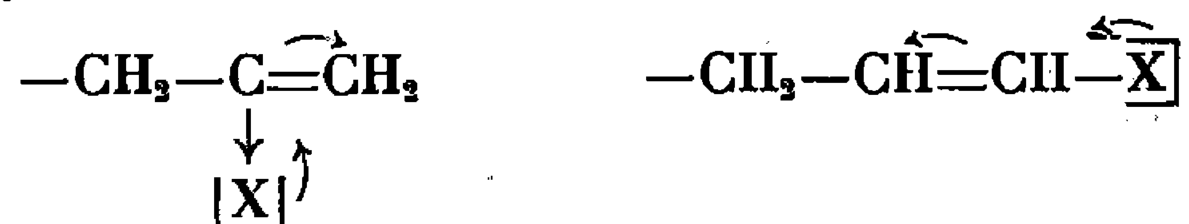
N°	R.	δCH_2.	$JP\text{-}CH_2$.	δP.
1.	$CH=CH_2$	2,61	–	—23,5
2.	$CH=CHCl$	2,67	21,6	—24,4
3.	$CH=CH(CH_3)Cl$	2,71	21,8	—25
4.	$CH=CHBr$	2,76	23,1	—23,8
5.	$CBr=C(CH_3)_2$	3,03	21,5	—24,2
6.	$CBr=CH(CH_3)$	3,09	20,8	—23,2
7.	$CBr=CH_2$	3,13	21,2	—22,5
8.	$CCl=CH_2$	3,25	23,1	—22,6
9.	$CBr=CHBr$	3,29	22,2	—21,1

Les caractéristiques de ces spectres appellent les remarques suivantes :

— La mobilité des protons est directement influencée par la nature et la position de l'halogène. Dans tous les cas, par son effet inducteur attracteur, l'halogène rend « plus acide » les protons méthyléniques par rapport à ceux du phosphonate allylique (1).

— Le chlore ou le brome en β ont les effets les plus grands : le déplacement chimique des protons méthyléniques varie de — 3,03 à — 3,29.10^{-6} pour les phosphonates nos 5 à 9; le phosphore devient plus négatif que dans (1).

— Par contre, cet effet est plus faible pour les composés dont l'halogène est en γ. Dans ce cas, il y a compétition entre l'effet mésomère et l'effet inducteur :



Le déplacement chimique varie de — 2,67 à 2,76.10^{-6}, quand on passe de 2 à 4, le phosphore devient plus positif que dans 1.

— Le chlore en β (8) rend les protons plus labiles que le brome (7), mais la densité électronique de l'atome de phosphore ne semble pas modifiée.

L'effet inverse est observé pour les composés 2 et 4 dans lesquels l'halogène est en γ.

Les constantes de Taft du chlore et du brome rendent compte de ce phénomène :

$$\mathrm{Cl}\begin{cases}\sigma_I = 0,47\\ \sigma_R = -0,24\end{cases} \quad \mathrm{Br}\begin{cases}\sigma_I = 0,45\\ \sigma_R = -0,22\end{cases}$$ [5].

— De même, pour le composé 9, qui possède les protons les plus acides, on peut remarquer l'additivité des contributions des deux bromes β et γ sur le déplacement chimique des protons.

$$(\delta_4 - \delta_1) + (\delta_7 - \delta_1) = (\delta_9 - \delta_1).$$

— Enfin, dans la série 5, 6, 7 des dérivés β-bromés, on constate une variation linéaire, par remplacement d'un hydrogène en γ par un groupement méthyle, du déplacement chimique des protons vers les champs faibles (— 0,04, — 0,05.$10^{-6}/CH_3$) et du phosphore vers les champs forts (0,7 à 1.$10^{-6}/CH_3$) attribuable à l'effet donneur du groupe méthyle.

L'attaque de différents réactifs nucléophiles sur ces protons « acides » conduit à de nouveaux composés dont l'étude fera l'objet d'une publication ultérieure.

Susceptibilité magnétique des phosphonates. — Pour obtenir les spectres protoniques des différents phosphonates étudiés, nous avons le plus souvent utilisé le tétraméthylsilane, soit en référence interne, soit en référence externe.

Nous avons pu ainsi calculer, de manière approchée, leurs susceptibilités magnétiques volumiques en appliquant la formule de correction des références cylindriques [6] avec χ_v T. M. S. = — 0,543.10^{-6} u. é. m. C. G. S. et $\Delta\delta$ = différence du déplacement chimique entre la référence externe et la référence interne exprimée en parties par million.

TABLEAU III.

Susceptibilité magnétique volumique de divers phosphonates.

$(EtO)_2P(=O)—R$

R.	Δδ.	χ.10⁶ (u. é. m. C. G. S.).	R.	Δδ.	χ.10⁶ (u. é. m. C. G. S.).
$—CH{=}C(OEt)H$	—0,26	—0,667	$—CH{=}C(OEt){=}CH_2CH_3$....	—0,26	—0,667
$—CH_2C{=}CH—P(O)(OEt)_2$.	—0,33	—0,700	$—CH_3COCH_3$..........	—0,27	—0,672
$—CH_2CH{=}CH(OEt)$........	—0,28	—0,676	$—CH_2COCH_2P(O)(OEt)_2$..	—0,37	0,720
$—CH{=}C(OEt)—CH_2OEt$....	—0,25	—0,662	$—CH_2COCH_2OCH_2CH_3$.	—0,27	—0,672
$—CH{=}C(OEt)—CH_3$........	—0,25	—0,662	$—CH_2CH_2COCH_3$......	—0,29	—0,681
$—CH_2—CH{=}C(CH_3)—OEt$..	—0,19	—0,633	$—CH_2COCH_2CH_3$......	—0,24	—0,668

Des valeurs ainsi calculées (tableau III), nous avons pu nous rendre compte qu'il y a peu d'influence sur les déplacements chimiques de ^{31}P en prenant l'acide phosphorique à 85 % ($\chi_v = -0{,}814 \cdot 10^{-6}$ u. é. m. C. G. S.) en référence externe.

(*) Séance du 10 avril 1967.

(¹) H. NORMANT et G. STURTZ, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1984; G. STURTZ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967 (sous presse).

(²) G. LAVIELLE et G. STURTZ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967 (à paraître).

(³) Une étude plus générale fera l'objet d'une publication de G. Mavel et R. Favelier.

(⁴) H. DAVID, G. MARTIN, G. MAVEL et G. STURTZ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1616.

(⁵) R. W. TAFT Jr, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1045.

(⁶) C. LUSSAN, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 462.

(M. L. : *Laboratoire de Chimie,*
École Nationale Supérieure des Mines,
60, *boulevard Saint-Michel, Paris,* 6ᵉ;
G. S. et G. L. : *Laboratoire de Synthèse organique.*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5ᵉ.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Fissuration intergranulaire d'un acier à 1 % de carbone par le lithium liquide.* Note (*) de MM. **François Benière, Claude Roques-Carmes, Marc Aucouturier** et **Marius Chemla**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le mécanisme de décarburation d'un acier à 1 % de carbone par le lithium liquide a fait l'objet d'une étude portant sur la progression et la morphologie des fissures ainsi que sur la cinétique d'écoulement du lithium à travers une paroi fissurée. Le rôle déterminant joué par les précipités de cémentite dans la structure de perlite coalescée de l'acier est démontré.

Les études de corrosion des différents matériaux par les métaux alcalins liquides et en particulier par le lithium [(1), (2), (3)] ont montré que les aciers ordinaires subissent en présence de lithium à haute température, une intense fissuration intergranulaire. La teneur en carbone des aciers a une influence fondamentale sur la propagation des fissures et certains auteurs ont tenté d'interpréter ce phénomène en suggérant une décomposition possible de la cémentite Fe_3C par le lithium [(1), (5)]. Il existe cependant, en dehors de quelques mesures de « diffusion » du lithium liquide dans le fer et l'acier [(4), (5)], peu de données sur le mécanisme du phénomène.

La présente étude a porté sur un acier du type XC 100 (1 % C, 0,3 % Mn, 0,2 % Si) dont la structure de départ perlite coalescée-cémentite permet d'apporter de nouveaux éléments à l'appui d'un mécanisme possible de fissuration due à la décarburation de l'acier.

On introduit une faible quantité de lithium (200 mg) sous atmosphère d'argon purifié, dans des tubes « borgnes » obtenus par perçage d'un barreau calibré brut de livraison : diamètres, extérieur 12 mm; intérieur 8 mm. Le lithium qui traverse les parois du tube au cours de l'expérience, est « piégé » par réduction d'une bague de silice placée concentriquement à celui-ci.

Les recuits sont effectués à des températures comprises entre 650 et 900°C, pendant des temps variables. Lorsque le lithium a traversé complètement la paroi du tube il s'établit un régime permanent tel que le flux de métal alcalin par unité de surface latérale est sensiblement constant. Ce flux est mesuré par attaque des bagues de silice aux acides nitrique et fluorhydrique, suivie d'un dosage au photomètre de flamme. Les résultats sont groupés dans le tableau suivant :

Températures (°C).......	660	680	725	760	800	860	900
Flux (mg/mn/cm² × 10³)...	11	18	38	44	52	62	64

Le contrôle micrographique de la plupart des échantillons a montré que, dès que le régime permanent est établi, les parois du tube sont entièrement fissurées. Les fissures, bien que de taille hétérogène, ont un volume total,

rapporté au volume de la matrice, constant dans l'ensemble de la paroi. D'autre part, une analyse des échantillons, découpés en anneaux successifs concentriques, montre que la teneur du lithium dans l'acier fissuré est sensiblement constante et égale à 0,5 % en masse. Une comparaison avec l'estimation du volume des fissures à la même température a prouvé que ces fissures sont entièrement remplies de lithium et que le passage du métal liquide en régime permanent serait gouverné par des phénomènes d'écoulement capillaire.

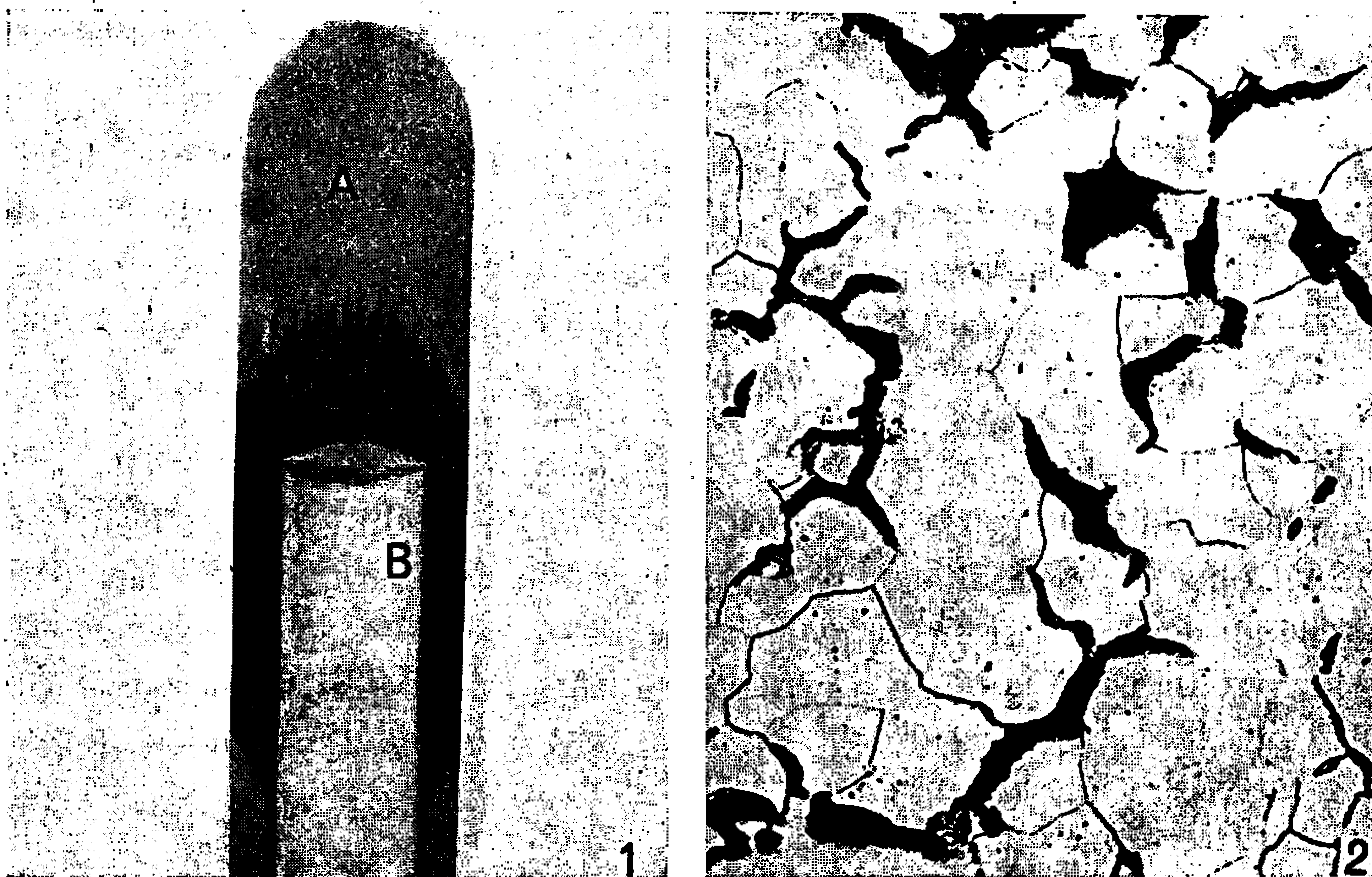


Fig. 1. — Macrographie d'un échantillon soumis à l'attaque par le lithium liquide pendant 20 h à 760°C. Attaque Nital à 2 %. (G × 2.)

Fig. 2. — Fissures intergranulaires et structure ferritique de la paroi d'un tube soumis à l'action du lithium liquide. Attaque Nital à 2 %. (G × 400.)

Cependant, lorsque le régime permanent est atteint, le volume des fissures ne varie pas avec le temps, mais il est fonction de la température, les fissures étant d'autant plus importantes que la température est plus élevée. La variation du flux en fonction de la température est donc liée à deux phénomènes : accélération des vitesses d'écoulement (par variation de la viscosité), et augmentation du volume des fissures. Compte tenu de ces réserves, nous pouvons exprimer la tendance du phénomène par une énergie d'activation, qui est de l'ordre de 6 000 cal/at-g entre 725 et 900°C.

En outre, nous avons tenté de préciser par des examens structuraux le mécanisme de formation des fissures. La constatation essentielle est que

la fissuration est liée à une décarburation de l'acier dont l'importance dépend de la température :

— Pour des températures de recuit inférieures à 800°C on retrouve dans les zones non fissurées (A, *fig.* 1), la structure initiale de l'acier. Au contraire, dans les zones soumises à la pénétration du lithium (B, *fig.* 1), les échantillons présentent une structure ferritique à gros grains presque parfaite où quelques précipités de cémentite tertiaire conduisent à penser que la teneur en carbone est de l'ordre de 0,05 % (*fig.* 2).





Fig. 3. — Micrographie, dans la zone fissurée, d'un échantillon soumis à l'action du lithium liquide pendant 310 mn à 900°C. Attaque Nital à 2 %. Structure ferrite-perlite. Hypoeutectoïde. (G × 1200.)

Fig. 4. — Micrographie, dans la zone des fissures longitudinales, d'un échantillon soumis à l'action du lithium liquide pendant 175 mn à 765°C. Attaque Nital à 2 %. (G × 200.)

— Pour des températures supérieures à 850°C, l'acier présente dans la zone fissurée l'aspect caractéristique d'un acier hypoeutectoïde (*fig.* 3) contenant 0,4 à 0,7 % de carbone suivant les zones. Pour ces hautes températures, on peut penser que deux phénomènes sont entrés en compétition : décarburation par le lithium et remise en solution de la cémentite dans l'austénite. Au refroidissement, le carbone, qui a eu le temps d'entrer en solution solide, reprécipite sous forme de perlite lamellaire. En d'autres termes, ceci signifie que la décarburation de l'acier par le lithium liquide est liée de façon fondamentale à l'existence de la cémentite globulisée, le lithium ayant peu d'action sur le carbone en solution solide austénitique.

Un autre phénomène vient à l'appui de cette constatation : nous avons observé l'existence de fissures (C, *fig.* 1), allongées suivant l'axe du barreau initial, les fissures se développant suivant les alignements, dus au filage, de précipités de cémentite globulisée.

Enfin nous avons tenté de préciser si les deux phénomènes de décarburation et de fissuration se produisaient simultanément ou successivement. La figure 4 prise au niveau des fissures longitudinales d'un échantillon recuit pendant un temps court à 760°C, montre bien que ces deux phénomènes ont lieu successivement, les fissures étant précédées dans leur progression par une zone décarburée importante. Il faut cependant noter que l'étendue de cette zone diminue lorsque le phénomène progresse pour devenir indécelable pour des temps de recuit très longs, ce qui signifie que les lois cinétiques de progression des fronts de décarburation et de fissuration sont différentes.

En résumé nous pouvons à partir des mesures et des observations tirer les conclusions suivantes :

1° Comme l'ont remarqué un certain nombre d'auteurs [(1), (5), (6)], les métaux alcalins et plus particulièrement le lithium sont de puissants agents décarburants des aciers au carbone.

2° Dans le cas de l'acier XC 100 coalescé, la présence de cémentite globulisée joue un rôle déterminant dans la décarburation par le lithium, tandis que le carbone entré en solution solide austénitique au cours du recuit se retrouve intégralement au refroidissement sous forme de perlite lamellaire.

3° Lorsque le régime permanent d'écoulement du lithium à travers l'acier fissuré est atteint, les fissures sont saturées de lithium et jouent dans l'espace tridimentionnel le rôle de canaux capillaires.

(*) Séance du 20 mars 1967.

(1) E. E. Hoffman, U.S.A.E.C., Report n° O.R.N.L., 2924, 1960.

(2) M. F. Amateau, Batelle mem. Inst. Defence Metals Inform. Cent., Report n° D.M.I.C. 169, 1962.

(3) J. R. Weeks, U.S.A.E.C., Report n° N.A.S.A. SP. 41, 1963.

(4) N. M. Beskorovainyi, V. S. Eremeev, M. T. Zuev, V. T. K. Ivanov et Ya. Ya. Tomashpolskii, *Metall*, 19, 1965, p. 1267.

(5) N. M. Beskorovainyi et V. T. K. Ivanov, *Met i Metalloved Chistykh Metal*, 5, 1966, p. 151.

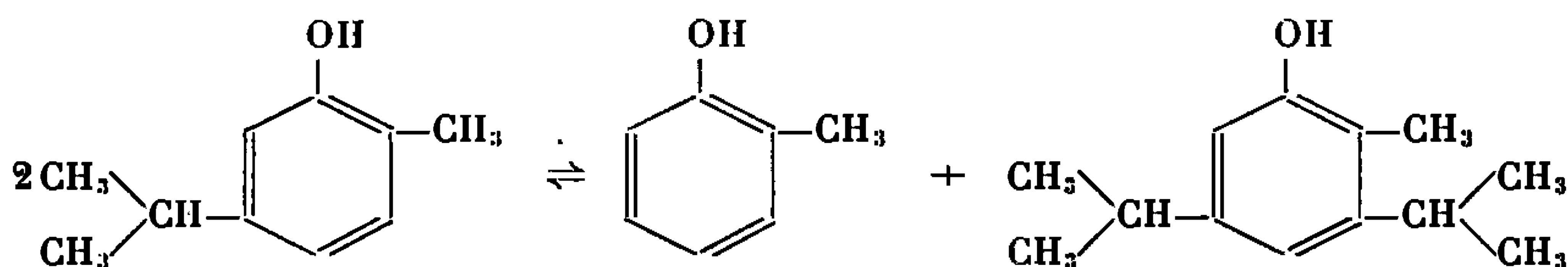
(6) A. A. Smith et G. C. Smith, *J. Iron and Steel Inst.*, 196, 1960, p. 29.

(Laboratoire de Chimie isotopique et Laboratoire de Métallurgie, Faculté des Sciences d'Orsay, Essonne.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude cinétique de la réaction de dismutation par le chlorure d'aluminium, du méthyl-2 isopropyl-5 phénol ou carvacrol.* Note (*) de MM. **Roger Lamartine** et **Robert Perrin**, transmise par M. Georges Champetier.

En présence de chlorure d'aluminium, le méthyl-2 isopropyl-5 phénol se dismute en méthyl-2 phénol et méthyl-2 diisopropyl-3,5 phénol. Cette réaction est limitée par la réaction inverse et conduit ainsi à un équilibre dont la constante est : K = 0,105. Du point de vue cinétique, la transformation envisagée peut être considérée comme une réaction d'ordre 2 opposée à une réaction d'ordre 2. L'énergie d'activation relative à la réaction directe est égale à 12,7 ± 0,3 kcal/mole.

Après avoir caractérisé le méthyl-2 diisopropyl-3,5 phénol, nous montrons par analyses chromatographique et infrarouge que le méthyl-2 isopropyl-5 phénol pur (F 2,5°C) se dismute en présence de chlorure d'aluminium suivant l'équation :



La réaction est équilibrée; en effet, le mélange équimoléculaire de méthyl-2 phénol et de méthyl-2 diisopropyl-3,5 phénol redonne dans les mêmes conditions le méthyl-2 isopropyl-5 phénol en même proportion. La constante d'équilibre K est égale à

$$K = \frac{[\text{M-2 phénol}].[\text{M-2 di I-3,5 phénol}]}{[\text{M-2 I-5 phénol}]^2} = 0,105.$$

Le mélange réactionnel est toujours réalisé avec 600 cm³ de dichloro-1,2 éthane, une mole de phénol et une mole et demie de chlorure d'aluminium. Le mode opératoire est le même que celui décrit dans une Note précédente [1].

Appelant a la concentration initiale en carvacrol, $a - x$ celle au temps t et $a - x_e$ la concentration à l'équilibre, nous avons représenté sur la figure 1 les courbes donnant en fonction du temps $\log[x(a - 2x_e) + ax_e]/[a(x_e - x)]$. Les droites obtenues montrent que la transformation étudiée peut être considérée comme une réaction d'ordre 2 opposée à une réaction d'ordre 2. Les constantes de vitesse peuvent être déterminées à partir de l'équation suivante [2] :

$$\vec{k} = \frac{x_e}{2a(a - x_e)t} \ln \frac{x(a - 2x_e) + ax_e}{a(x_e - x)}.$$

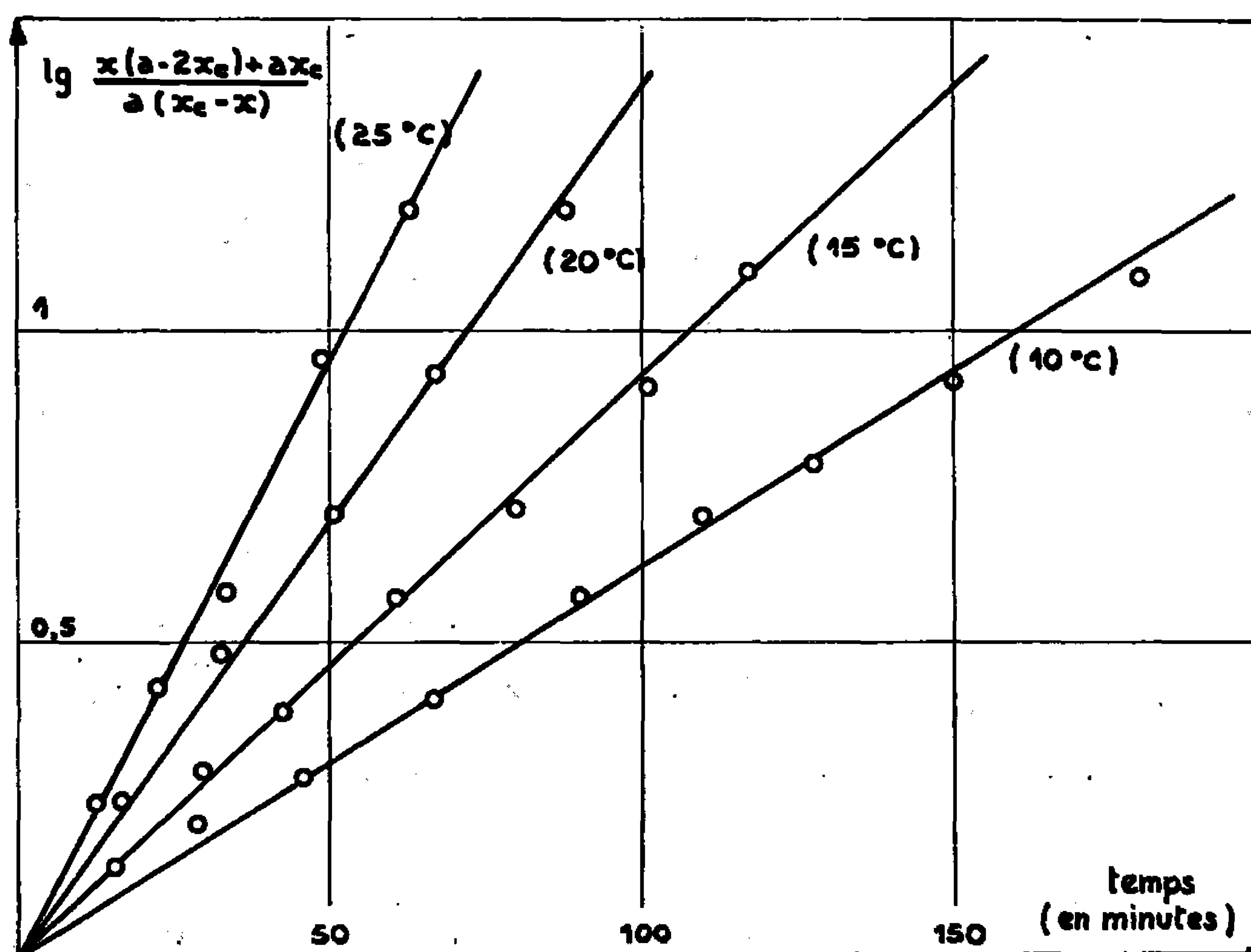


Fig. 1.

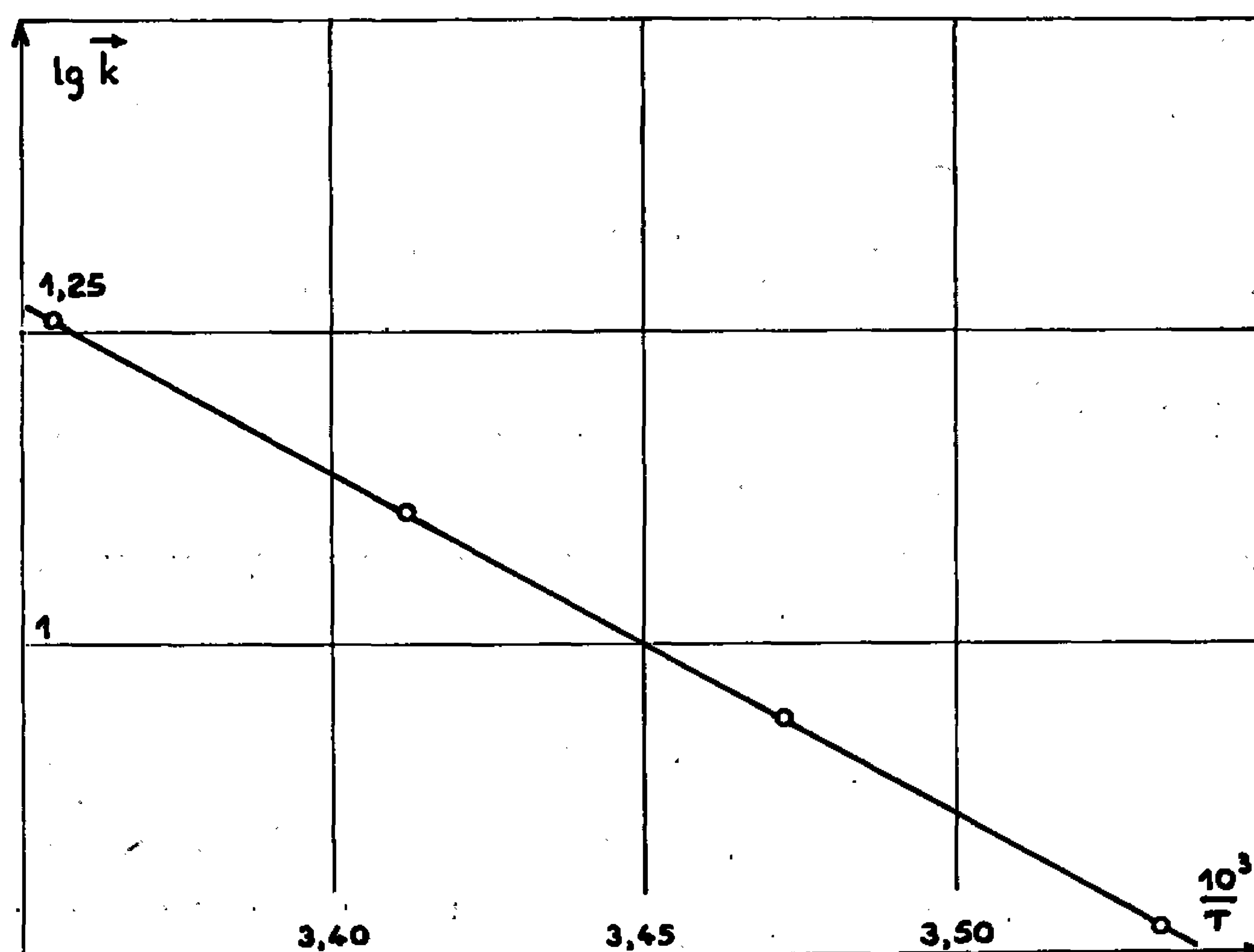


Fig. 2.

On obtient ainsi à différentes températures exprimées en degrés centésimaux :

$$\vec{k}_{10} = 0,59.10^{-4}\ \text{mole}^{-1}.\text{l}.\text{s}^{-1}$$

$$\vec{k}_{15} = 0,87.10^{-4} \quad »$$

$$\vec{k}_{20} = 1,29.10^{-4} \quad »$$

$$\vec{k}_{25} = 1,82.10^{-4} \quad »$$

Ces constantes de vitesse satisfont à la relation d'Arrhénius, comme le montre la droite de la figure 2, obtenue en portant en ordonnée les logarithmes décimaux des constantes de vitesse et en abscisse les inverses des températures absolues. On en déduit l'énergie d'activation relative à la réaction directe :

$$E = 12{,}7 \text{ kcal/mole.}$$

Nous avons observé d'autre part que, dans l'intervalle de températures 10-50°C, les concentrations à l'équilibre ne sont pas modifiées. Il en résulte que l'effet thermique correspondant à la réaction de dismutation est négligeable; les énergies d'activation des réactions directe et inverse sont donc égales ([3]).

(*) Séance du 10 avril 1967.

([1]) *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1473.

([2]) G. Pannetier et P. Souchay, *Cinétique chimique*, Masson, Paris, 1964, p. 146.

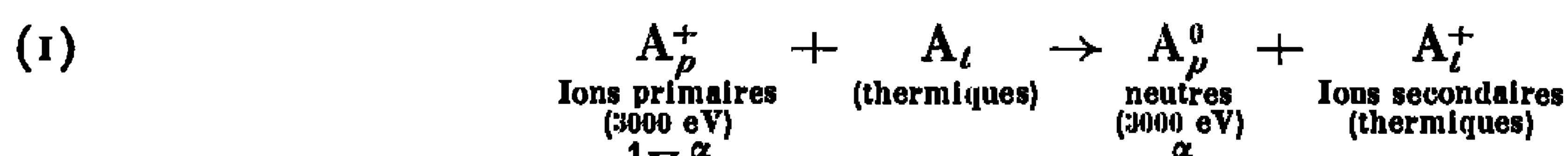
([3]) J. C. Jungers, *Cinétique chimique appliquée*, Société des éditions Technip, Paris, 1958, p. 138.

(*Laboratoire de Chimie générale II*,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918, *Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude des réactions ion-molécule dans la chambre d'analyse d'un spectromètre de masse* (1). Note (*) de M. **Alexandre Zvenigorosky**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Dans les réactions simples de transfert de charge entre un ion positif et une molécule neutre, les neutres produits ont sensiblement même énergie cinétique que les ions primaires. Nous avons mis cette propriété en évidence, de manière directe, en utilisant un spectromètre de masse à temps de vol qui permet d'obtenir, sur le même spectre, les pics de masse représentatifs des ions primaires n'ayant pas réagi et des neutres produits.

1. Introduction. — Lorsque la pression est comprise entre 10^{-4} et 10^{-6} torr dans la chambre d'analyse d'un spectromètre de masse, certains ions perdent leurs charges en réagissant sur les molécules neutres présentes dans la chambre. Nous avons étudié la réaction qui se produit entre des ions argon A^+ ayant une énergie de 3 000 eV et des atomes neutres d'argon animés de leur vitesse d'agitation thermique :

(1) 

$$A_p^+ + A_t \rightarrow A_p^0 + A_t^+$$

Les ions primaires et les atomes neutres secondaires obtenus à partir de ces ions primaires portent l'indice *p*. Les atomes neutres servant de « cible » et les ions secondaires obtenus à partir de ces atomes neutres portent l'indice *t*. On a désigné par α la fraction du nombre des ions primaires qui ont perdu leurs charges.

La réaction (1) comme toutes les réactions simples de transfert de charge dont elle est un exemple, possède la propriété suivante : les atomes neutres secondaires ont une vitesse pratiquement égale, en grandeur et en direction, à celle des ions primaires qui leur ont donné naissance (2). C'est cette propriété que nous avons mise en évidence en utilisant un spectromètre de masse à temps de vol (en abrégé TDV).

2. Montage expérimental. — La réaction de transfert de charge est produite dans le tube de vol d'un TDV. Les ions A_p^+ émis par la source réagissent avec des atomes neutres d'argon qu'on fait pénétrer dans le tube de vol. La pression dans le tube est constante et égale à 5.10^{-5} torr. Le tube de vol est habituellement libre de tout champ. La fraction $(1 - \alpha)$ du nombre des ions primaires A_p^+ n'ayant pas réagi et les atomes neutres secondaires formés A_p^0 sont détectés au même instant *t* grâce à deux propriétés du TDV (3). D'une part, les particules arrivent simultanément sur le détecteur si elles ont des vitesses identiques, et cela quelles que soient leurs masses et leurs charges. D'autre part, le multiplicateur d'électrons utilisé pour la détection est sensible aussi bien aux particules neutres qu'aux particules chargées. Si l'on veut maintenant séparer les ions A_p^+ et les atomes neutres A_p^0, il suffit d'introduire un champ retardateur à

l'intérieur du tube de vol, selon la technique utilisée par Hunt et Huffman [4]. Les atomes neutres A_p^0 seront encore détectés à l'instant t car le champ retardateur n'a aucune action sur eux. Au contraire, les ions primaires restant A_p^+ seront retardés et détectés à l'instant $t + \Delta t$. Les atomes neutres d'argon A_t et les ions secondaires A_t^+ ne sont pas détectés car leur vitesse, d'origine thermique, est faible et orientée au hasard.

Nous avons introduit dans le tube de vol du TDV que nous avons construit [5] un ensemble de quatre grilles numérotées 2, 3, 4 et 5, convenablement polarisées, dont le but est de créer une région retardatrice (*fig.* 1). La chambre de réaction comprise entre la grille de sortie de la source d'ions 1 et la grille 2 est un cylindre de 97,6 cm de long et de 2,8 cm de

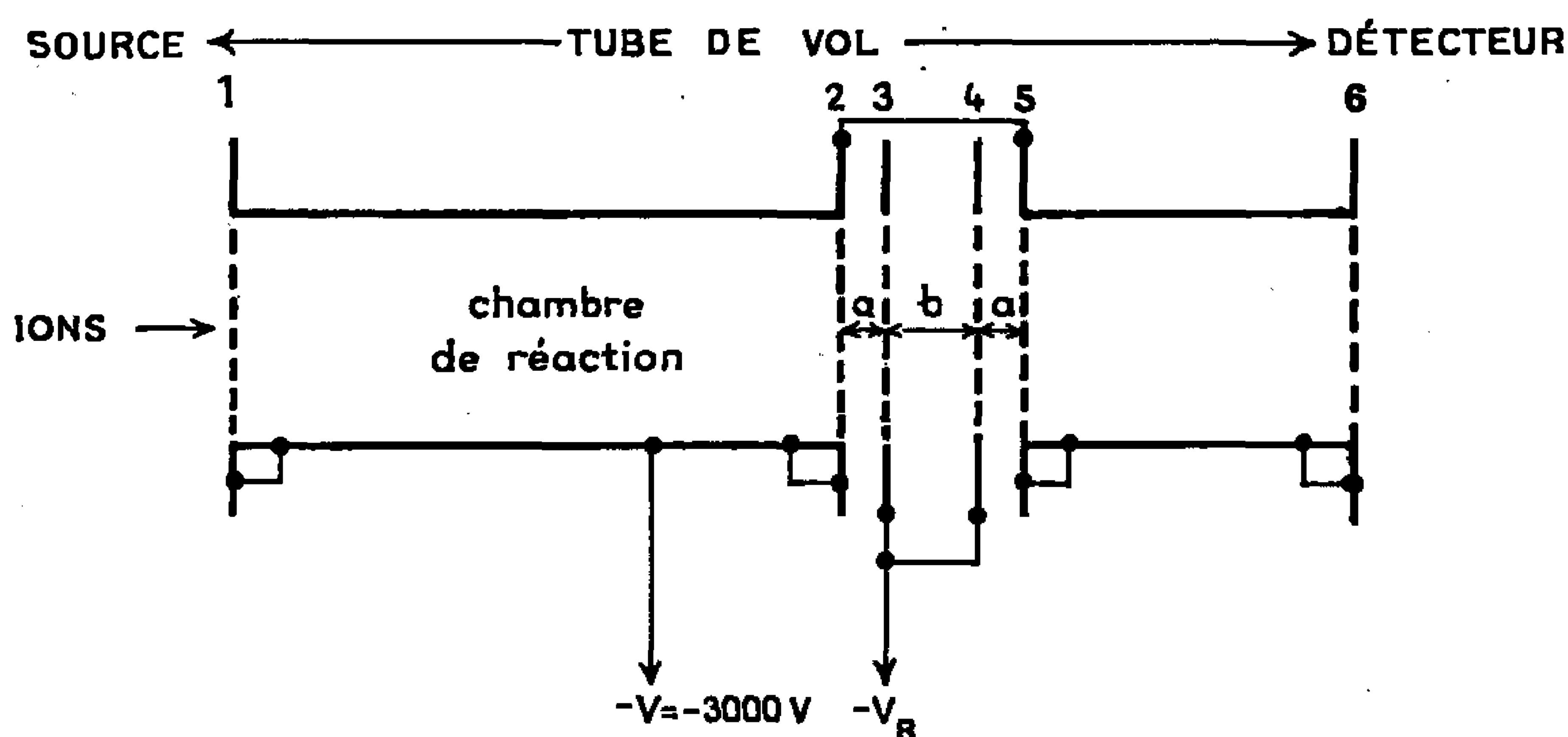


Fig. 1.

diamètre. Les produits de la réaction de transfert de charge s'effectuant entre les grilles 5 et 6 ne sont pas identifiés, car cette région n'est suivie d'aucune barrière de potentiel.

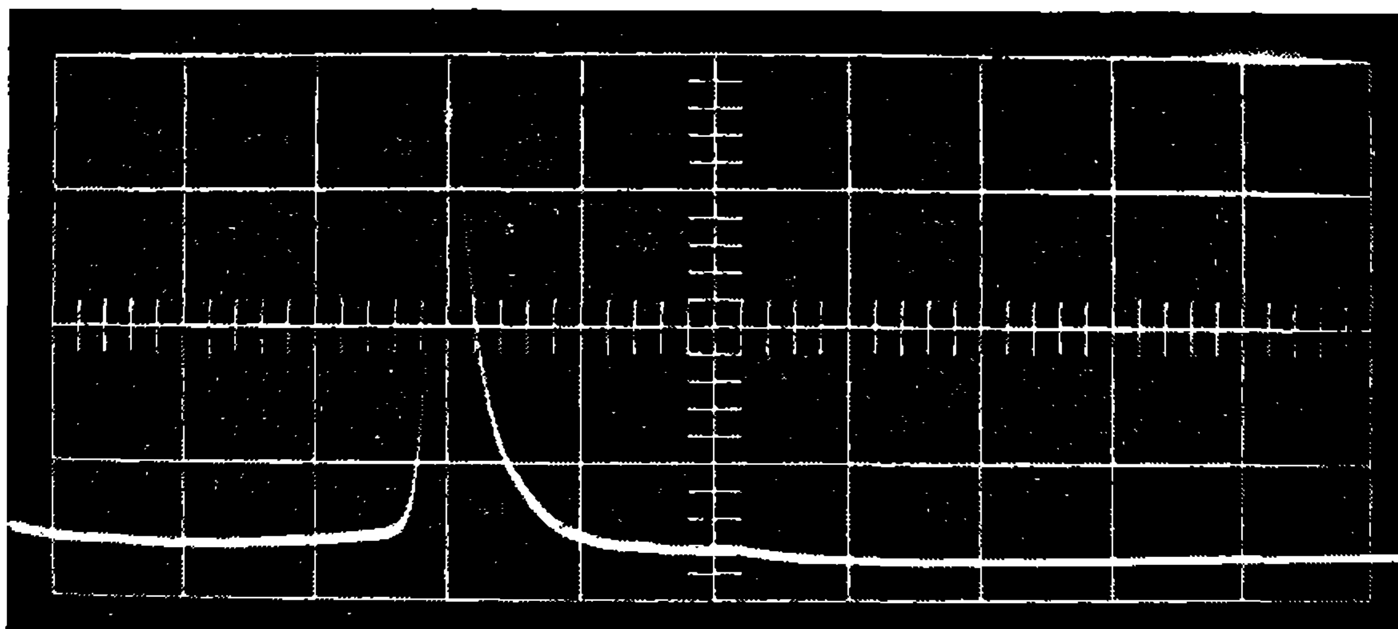
Soit t le temps de vol des ions A_p^+ et des atomes neutres A_p^0 lorsque le tube de vol limite une région équipotentielle ($-V_R = -3\,000$ V). Soit $t + \Delta t$ le temps de vol des ions A_p^+ lorsque le champ retardateur est créé ($0 < V_R < 3\,000$ V). En supposant que les ions sont formés dans la source d'ions avec une énergie cinétique initiale nulle, en des points où le potentiel est nul, on a

$$(2) \qquad \Delta t = 1{,}44 \left[2a \frac{V_R^{\frac{1}{2}} - V^{\frac{1}{2}}}{V_R - V} + \frac{b}{2V_R^{\frac{1}{2}}} - \frac{2a+b}{2V^{\frac{1}{2}}} \right] \sqrt{\frac{M}{q}}.$$

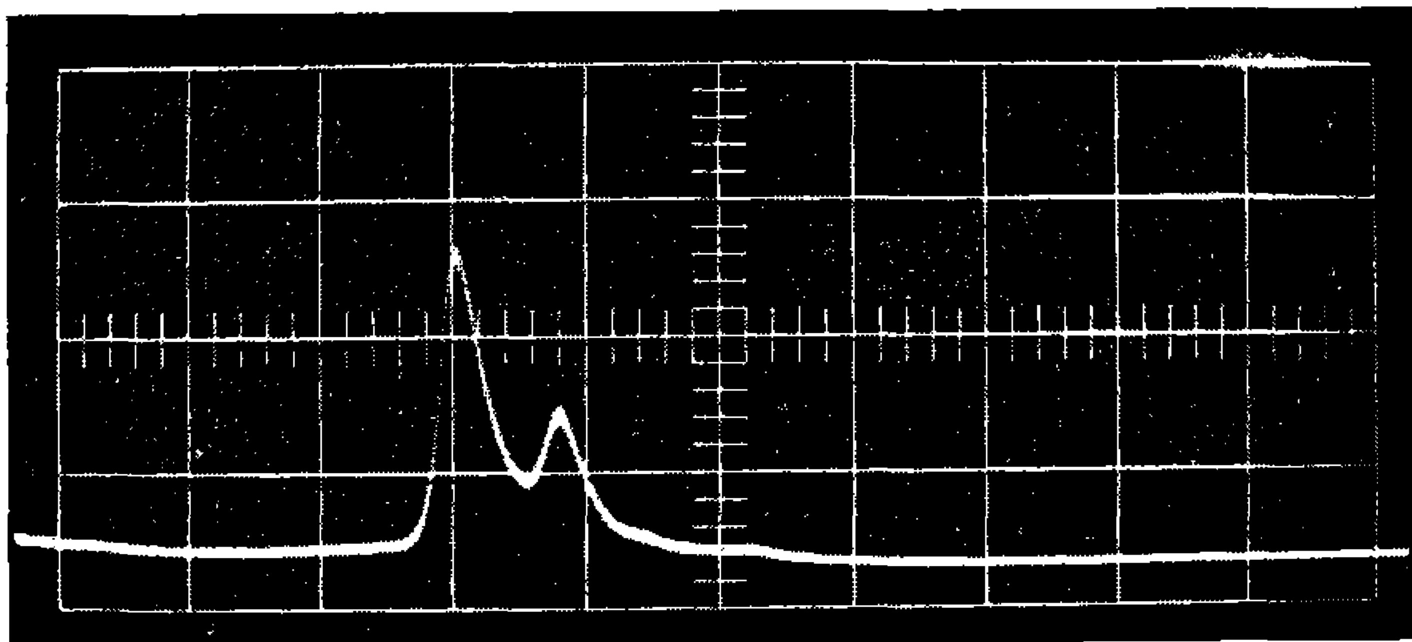
Les unités utilisées sont les suivantes : t en microsecondes, a et b en centimètres, V et V_R en volts, M en unité de masse atomique, q en nombre de charges élémentaires. Pour $a = 0{,}5$ cm, $b = 1$ cm, $V = 3\,000$ V, $V_R = 500$ V, $M = 40$ et $q = 1$ on trouve

$$\Delta t = 0{,}156\ \mu s.$$

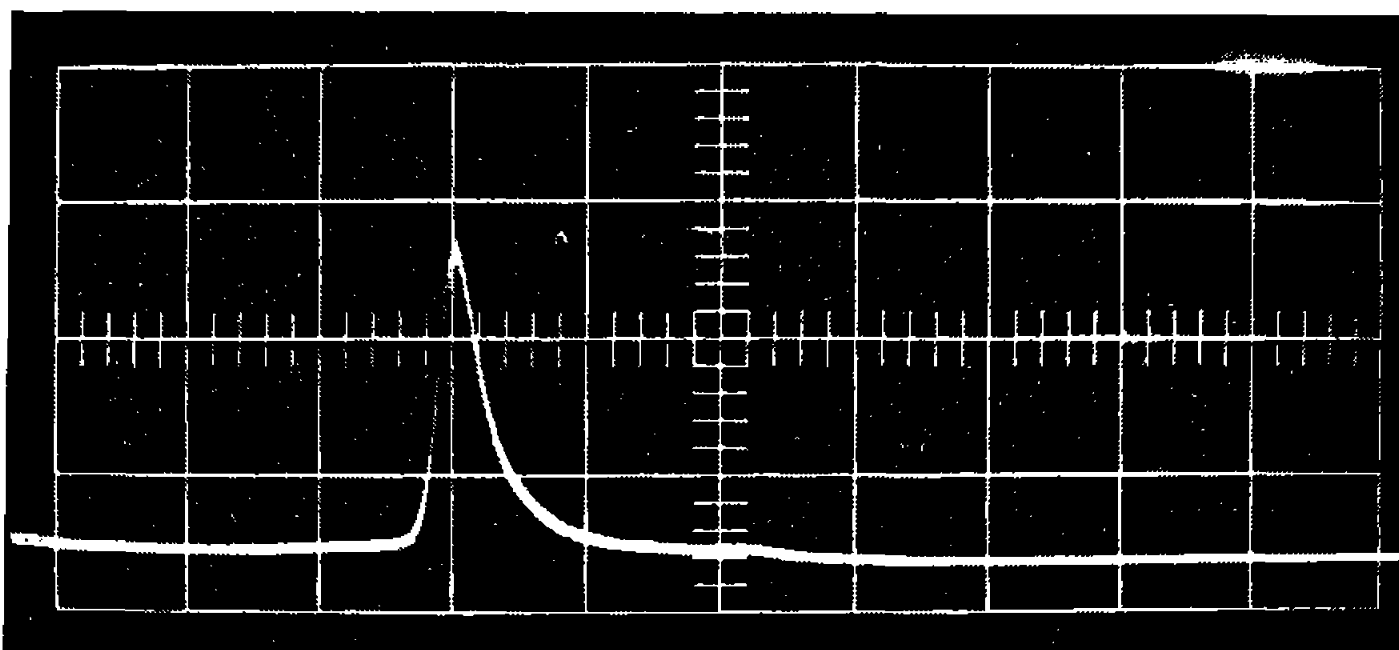
Si $V_R = 0$, les ions primaires A_p^+ restant perdent toute leur énergie entre les grilles 2 et 3 et ne poursuivent plus leur vol vers le détecteur. Dans ce cas on recueille seulement les atomes neutres A_p^0.



$V_R = 3\,000$ V.
Pic unique de hauteur H dû aux ions primaires A_p^+ n'ayant pas réagi et aux atomes neutres A_p^0.



$V_R = 500$ V.
Le pic de gauche de hauteur *h* est dû aux atomes neutres A_p^0.
Le pic de droite est dû aux ions primaires A_p^+ n'ayant pas réagi.



$V_R = 0$.
Pic unique de hauteur *h* dû aux atomes neutres A_p^0.

Fig. 2.

3. Résultats (*fig.* 2). — Les spectres que nous présentons ci-dessus sont une confirmation expérimentale directe de la propriété des réactions de transfert de charge énoncée plus haut. Ces spectres ont été obtenus pour différentes valeurs de V_R, toutes les autres conditions expérimentales

étant maintenues constantes. Le côté horizontal de chacun des carrés de la mire vaut 0,2 μs.

On constate que les atomes neutres secondaires ont un temps de vol constant t, égal à celui des ions primaires dans le cas où $V_R = 0$. Pour $V_R = 500$ V, l'écart expérimental entre les sommets des pics, égal à 0,16 μs, est en bon accord avec le résultat donné par application de la relation (2). Enfin si l'on admet en première approximation que les abondances relatives sont proportionnelles aux hauteurs des pics, on peut vérifier que l'abondance des atomes neutres A_p^0 est indépendante de V_R. La valeur approchée de la fraction du nombre des ions primaires qui ont perdu leur charge se calculera au moyen de la relation $\alpha = h/H$.

(*) Séance du 29 mars 1967.

(1) Cette Note expose une partie du travail expérimental effectué sur le spectromètre de masse à temps de vol qui a été construit dans notre laboratoire. La description de l'appareil et l'ensemble des résultats obtenus feront l'objet d'une thèse de Doctorat d'État ès sciences physiques qui sera soutenue devant la Faculté des Sciences de Toulouse.

(2) J. B. Hasted, *Atomic and Molecular Processes*, Academic Press, 1962, p. 696.

(3) G. Couchet et A. Zvenigorosky, *Rev. Quest. Sc.*, 136, 1965, p. 167 et 334.

(4) W. W. Hunt et R. A. Huffman, *Rev. Sc. Instr.*, 35, 1964, p. 82.

(5) A. Zvenigorosky, *Ann. Fac. Sc. Toulouse* (à paraître).

(*Laboratoire de Physique expérimentale,*
118, *route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Application de la méthode de l'inhibition momentanée des réactions de combustion à l'observation de l'action inhibitrice des dérivés halogénés du méthane.* Note (*) de M[mes] Colette Marsal, Françoise Gaillard-Cusin, Christiane Lalo-Kourilsky, MM. Henri James et Paul Laffitte, présentée par M. Georges Chaudron.

La méthode de l'inhibition momentanée paraît devoir être une méthode pratique d'étude des phénomènes d'inhibition provoquée des réactions de combustion.

L'étude d'un phénomène d'inhibition d'une réaction de combustion apparaît, en général, difficile en raison de la pluralité des actes réactionnels intervenant dans le mécanisme d'oxydation de la plupart des combustibles et, par suite, de la variété des centres actifs, participant à l'évolution de la réaction, susceptibles d'être interceptés par l'inhibiteur mis en jeu.

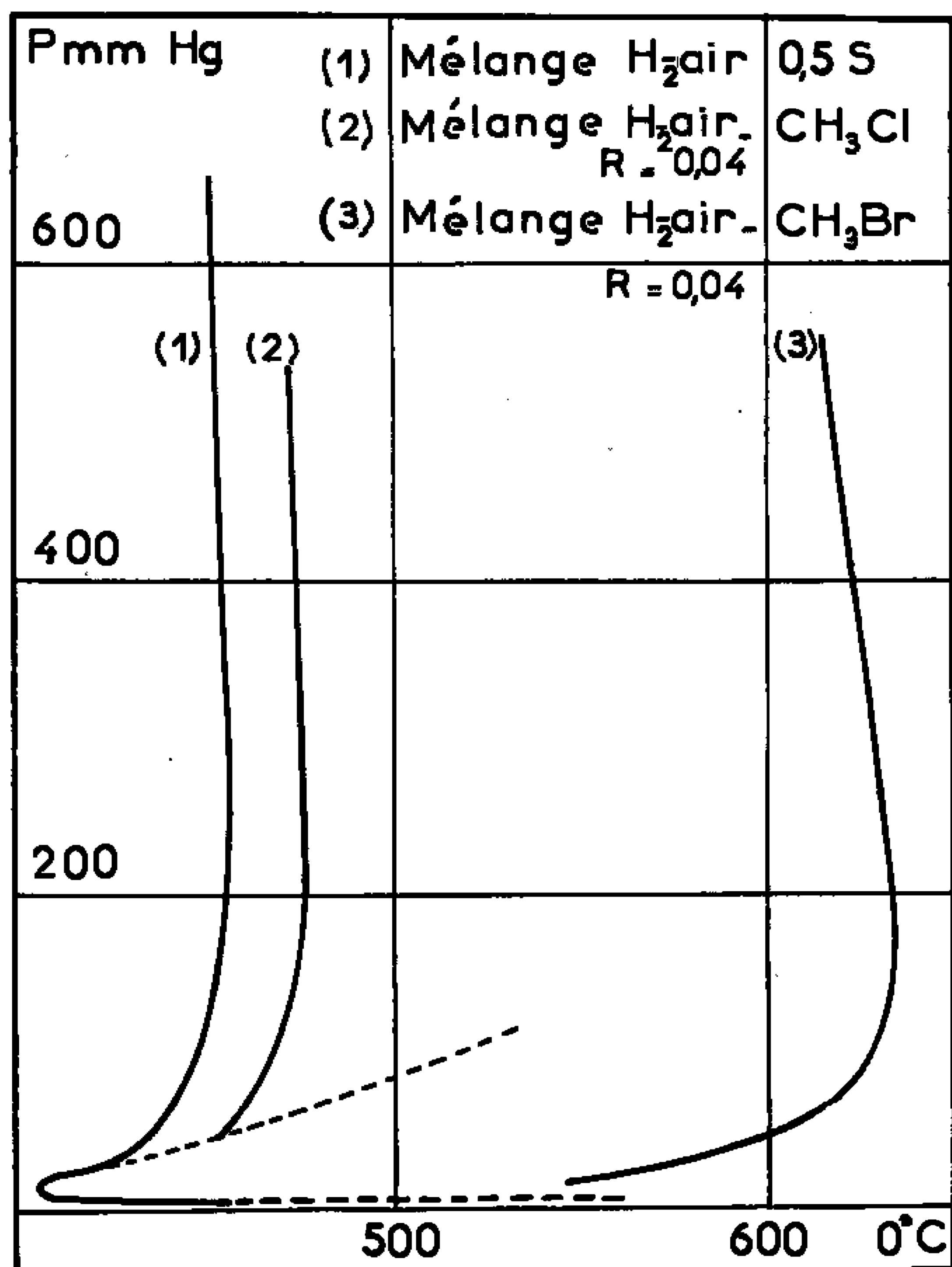


Fig. 1. — Modification du domaine d'explosion d'un mélange hydrogène-air (rapport $H_2/O_2 = 1$) par addition de chlorure de méthyle ou de bromure de méthyle (R = inhibiteur/H_2 = 0,04).

Par contre, les systèmes réactionnels à trois limites d'explosion, tels que la réaction hydrogène-oxygène ou la réaction oxyde de carbone-oxygène, présentent des mécanismes en chaînes qui, *différents*, pour chacun d'eux, selon les conditions expérimentales, ne font intervenir cependant qu'un nombre restreint de types de porteurs de chaînes bien identifiés, très réactifs et, par ailleurs, présents dans de nombreuses combustions.

En outre, les connaissances acquises récemment [(1), (2)] sur les mécanismes de ces deux réactions grâce à la méthode de l'inhibition momentanée (3) permettent d'observer l'action inhibitrice recherchée en fonction de cinétiques réactionnelles bien définies.

Les dérivés halogénés du méthane sont reconnus comme des inhibiteurs actifs de la combustion. Nous avons observé (3) l'efficacité de l'action du chlorure de méthyle sur la réaction hydrogène-oxygène et avons pu préciser les deux aspects, *homogène et hétérogène*, de cette inhibition (4). Celle-ci

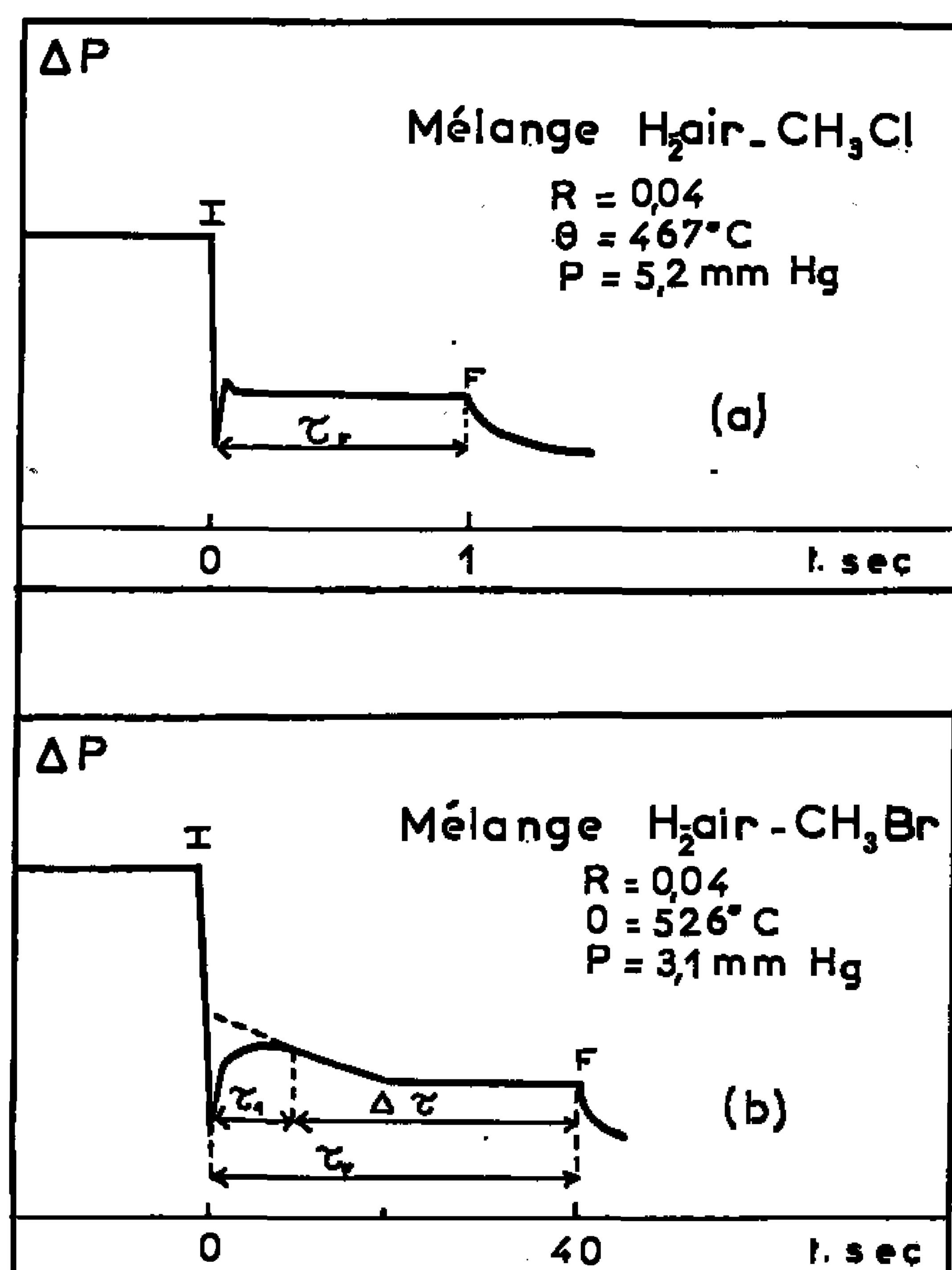


Fig. 2. — **Comparaison de l'évolution réactionnelle (variations de pression en fonction du temps) d'un mélange hydrogène-air (rapport $H_2/O_2 = 1$) en présence de : (*a*) chlorure de méthyle; (*b*) bromure de méthyle.**

demeure cependant relativement simple en raison de la stabilité, dans les conditions d'étude, du gaz chlorhydrique produit au cours de l'inhibition.

L'étude, par la méthode de l'inhibition momentanée, de l'influence du bromure de méthyle sur la réaction hydrogène-oxygène permet de mettre en évidence, de manière remarquable, son efficacité et de la comparer à celle du chlorure de méthyle, dans des conditions expérimentales semblables, par la modification de la morphologie du domaine d'explosion d'un mélange hydrogène-air (*fig.* 1). Malgré le caractère exclusivement homogène de l'inhibition introduite dans ce cas, on observe directement, sur cette figure, l'efficacité très supérieure du bromure de méthyle.

En outre, l'inhibition de la réaction hydrogène-oxygène dans le domaine de combustion en péninsule de basses pressions se caractérise par l'apparition *différée* de la flamme de l'hydrogène; le retard observé étant en

dépendance de la disparition de l'effet inhibiteur introduit et *fonction de l'activité réactionnelle* de la réaction inhibée. Mais alors que le chlorure de méthyle (*fig.* 2 *a*) conduit à l'observation d'une période d'inhibition simple, le bromure de méthyle (*fig.* 2 *b*) présente une inhibition en deux périodes. Si la première s'apparente à celle observée en présence du chlorure de méthyle, la seconde, de caractère plus complexe, revêt un double aspect d'*inhibition-promotion*. Ce phénomène est, pensons-nous, lié à la production, au cours de la réaction d'inhibition primaire, de gaz bromhydrique dont

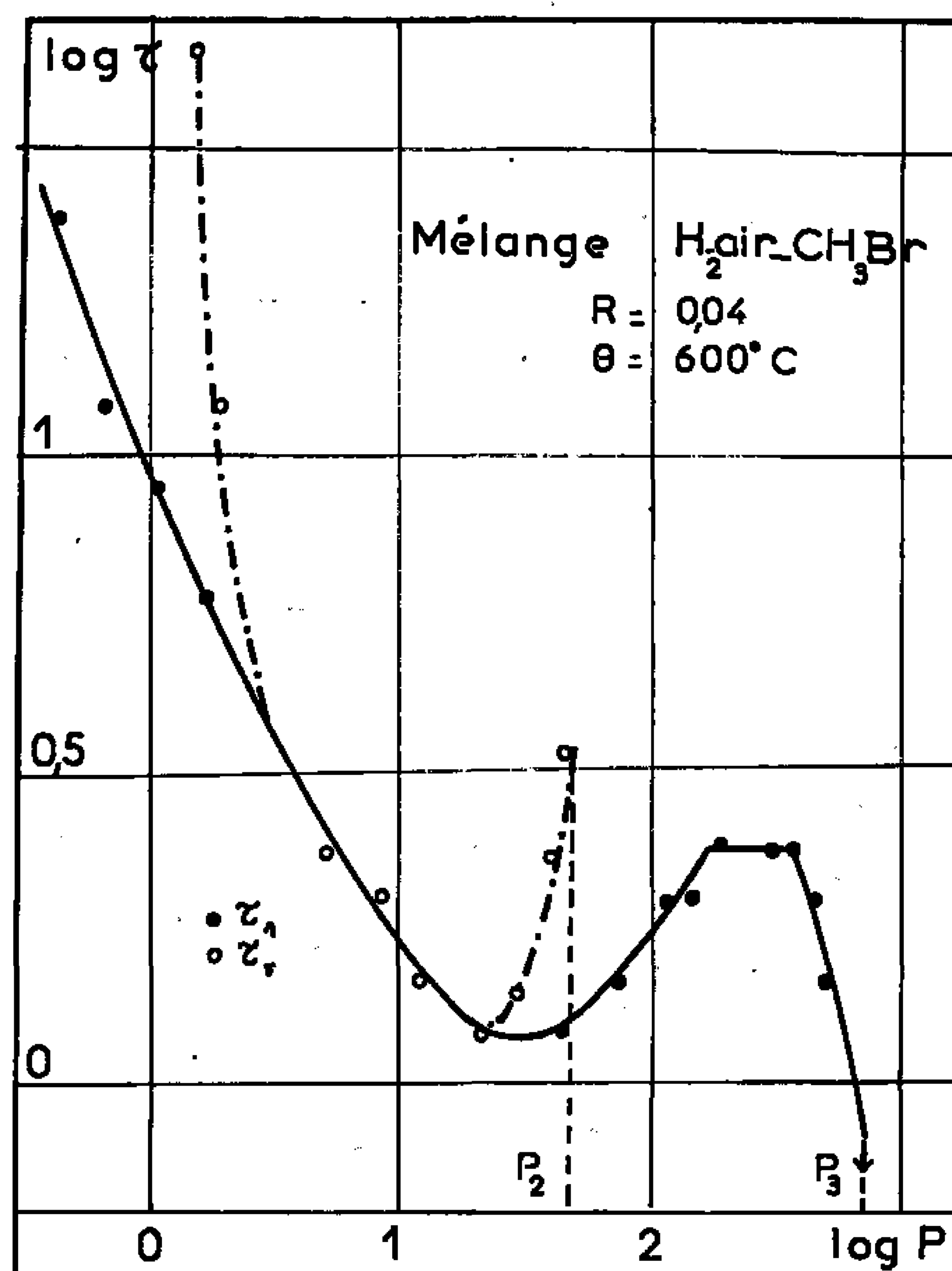


Fig. 3. — Variation isotherme, en fonction de la pression, des périodes d'inhibition d'un mélange hydrogène-air (rapport $H_2/O_2 = 1$) en présence de bromure de méthyle.

la relative stabilité permet d'envisager l'établissement d'une réaction d'équilibre telle que



$$HBr + H \rightleftarrows H_2 + Br$$

qui peut rendre compte de l'action inhibitrice continûment décroissante du gaz bromhydrique, en raison de sa consommation, corrélativement à la croissance de l'activité de la réaction inverse régénératrice des atomes d'hydrogène, porteurs de chaînes de la réaction inhibée. Les variations de ces deux périodes de l'inhibition se traduisent (*fig.* 3), en fonction des facteurs expérimentaux (ici, la pression) selon des diagrammes en relation directe avec l'activité réactionnelle de la réaction inhibée, respectivement, en présence de bromure de méthyle durant le temps τ_1 (1re période) et, après disparition de ce composé, en présence de gaz bromhydrique entre τ_1 et τ_F (2e période précédant l'apparition de la flamme).

L'exploitation, actuellement en cours, de ces résultats est, pensons-nous, susceptible de contribuer efficacement à l'interprétation des phénomènes complexes que constituent les processus d'inhibition.

(*) Séance du 13 mars 1967.

(1) F. GAILLARD-CUSIN, *Thèses*, Paris, 1963.
(2) C. LALO-KOURILSKY, *Thèses*, Paris, 1964.
(3) C. KOURILSKY, H. JAMES et P. LAFFITTE, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2715.
(4) C. KOURILSKY et H. JAMES, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 563-571.

(*Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie générale, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude du dépôt potentiostatique en couche mince d'alliages fer-nickel.* Note (*) de MM. **Jacques Guitton** et **Jean Valignat**, transmise par M. Louis Néel.

Le dépôt potentiostatique d'alliages fer-nickel a été comparé au dépôt, dans les mêmes conditions, de fer ou de nickel purs. Dans l'alliage on constate une augmentation de la masse de fer et une diminution de la masse de nickel déposés. L'explication de ce phénomène peut être cherchée dans le rôle du dégagement d'hydrogène, dans l'influence de la syncristallisation des deux métaux ou dans une modification des propriétés de chaque ion métallique en présence de l'autre.

Nous comparons dans cette Note les dépôts électrolytiques obtenus à partir de sulfate et sans additifs organiques, de fer, de nickel ou d'alliages fer-nickel. La méthode et les conditions expérimentales ont déjà été décrites lors de l'étude du dépôt potentiostatique du nickel sur une cathode d'or ([1]). Nous nous sommes limités aux dépôts dont l'épaisseur moyenne massique (épaisseur calculée à l'aide de la densité du métal massif) est inférieure à 500 Å, ce qui correspond à la période transitoire d'établissement du régime stationnaire.

Le tableau I indique la composition des trois électrolytes utilisés :

TABLEAU I.

Électrolytes......	A.	B.	C.
	$NiSO_4$: 0,9 M	$FeSO_4$: 0,19 M	$NiSO_4$: 0,9 M $FeSO_4$: 0,19 M

H_3BO_3 (0,4 M); Na_2SO_4, H_2SO_4 (q. s. p.)
$\rho = 24\ \Omega$.cm et pH fixé à la valeur choisie

Le fer, le nickel ou l'alliage fer-nickel sont d'abord déposés potentiostatiquement pendant une durée t qui correspond à une quantité d'électricité Q prédéterminée. On enregistre la courbe $I_{\text{total}} = f(t)$.

Ce dépôt est ensuite étudié de manière différente selon qu'il s'agit de l'un des deux métaux purs ou de l'alliage :

— Les dépôts de nickel et de fer purs (électrolytes A et B) sont immédiatement dissous anodiquement de manière intensiostatique dans la cellule qui a servi à leur préparation. Cette dissolution est contrôlée par potentiométrie et la quantité d'électricité Q' nécessaire correspond uniquement à la masse de métal déposé.

— Deux dépôts identiques sont nécessaires pour analyser l'alliage obtenu à partir de l'électrolyte C. Le premier est dissous anodiquement de la même façon que les métaux purs (la quantité Q' obtenue correspond ici à la masse métallique totale). Le deuxième est attaqué dans une solution concentrée d'acide sulfurique chaud en vue d'un dosage polarographique de la masse de nickel contenue dans l'alliage. Cette masse est équivalente à une quantité d'électricité Q'_{Ni}; Q'_{Fe} est obtenue par différence.

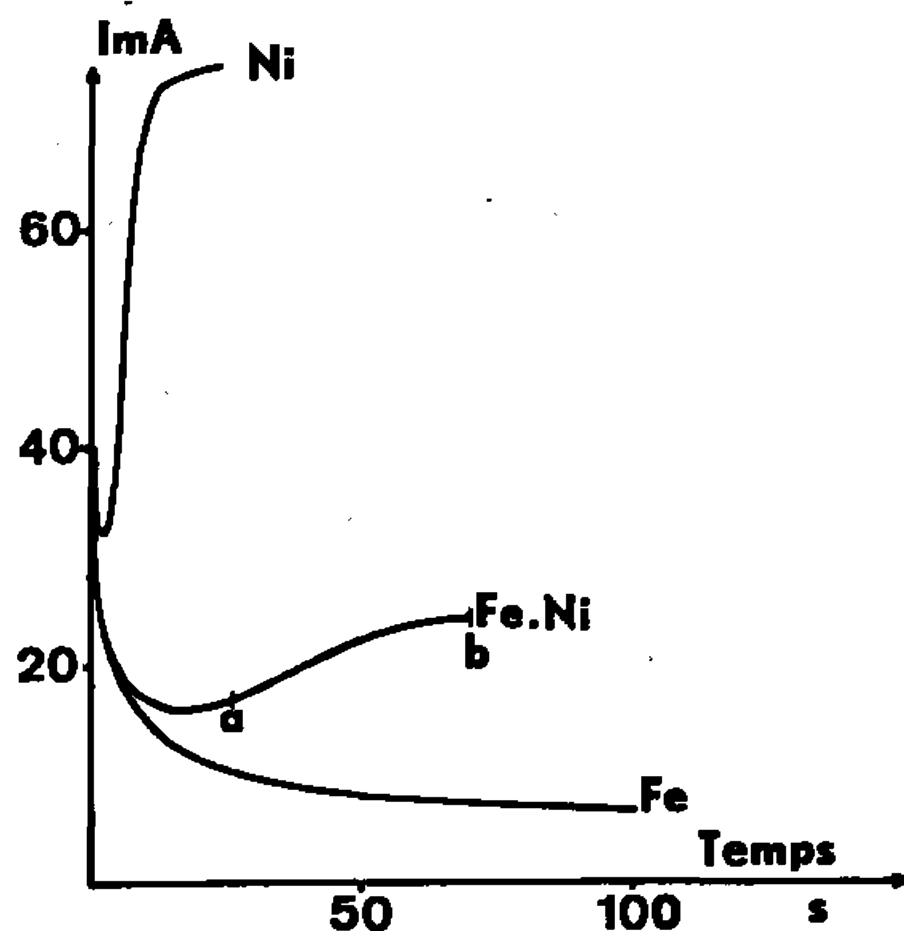


Fig. 1.

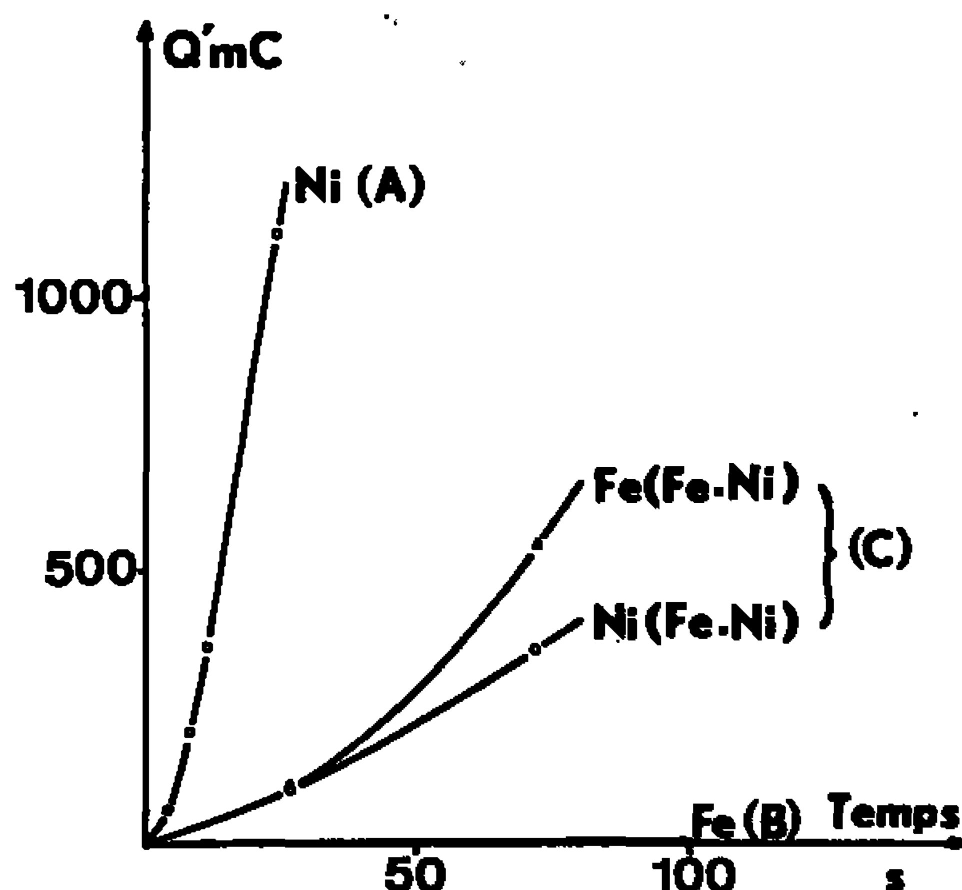


Fig. 2.

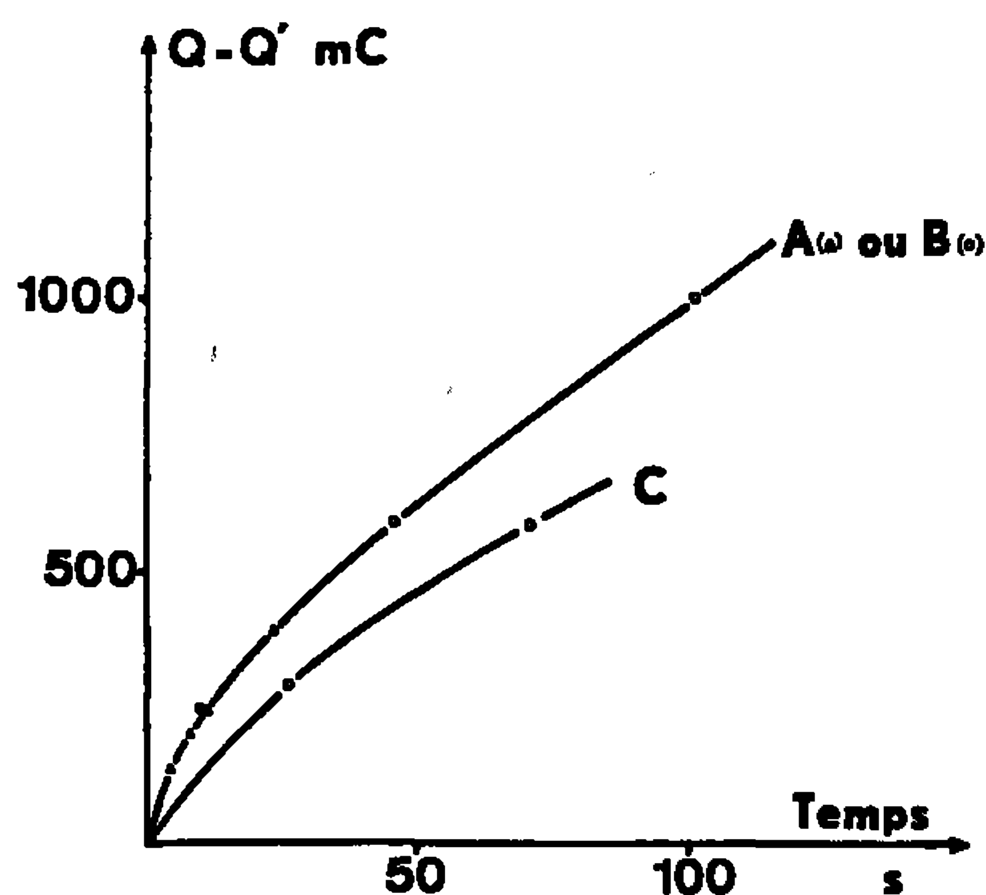


Fig. 3.

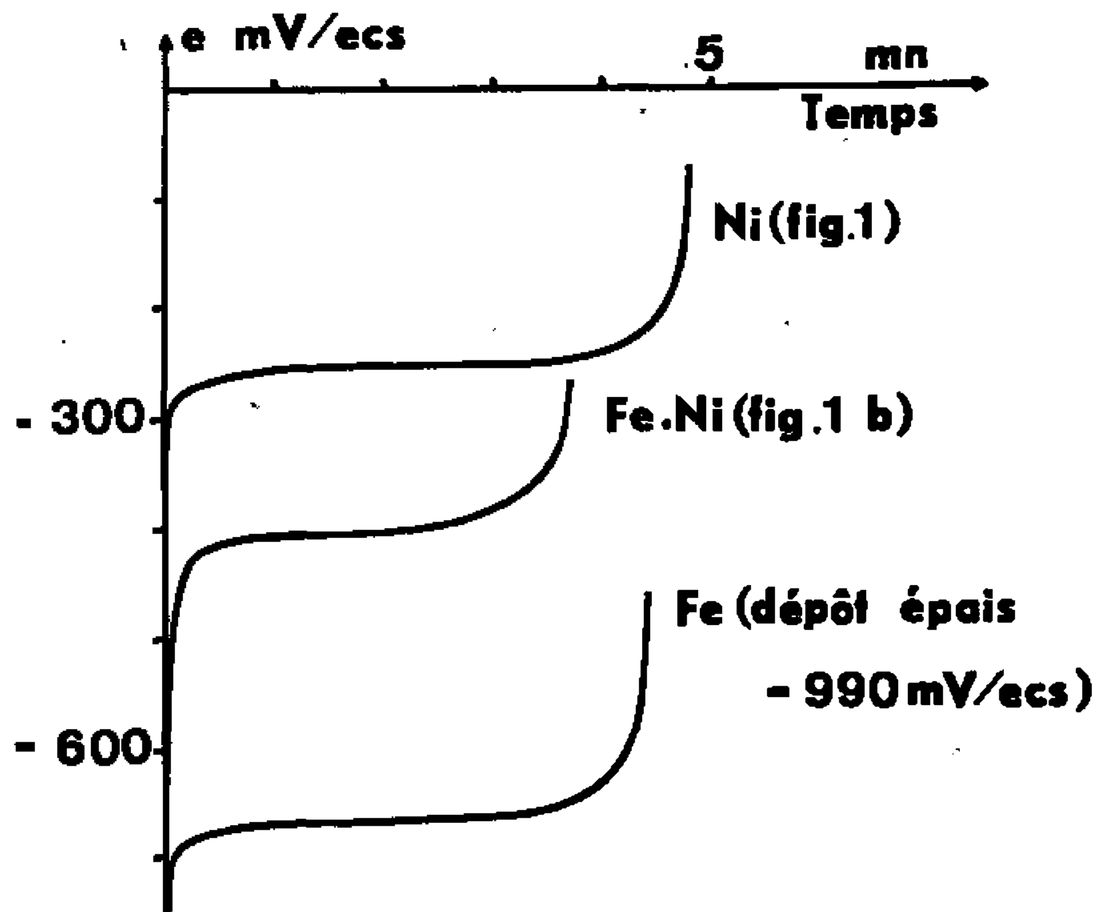


Fig. 4.

Fig. 1. — Variation en fonction du temps, du courant total d'électrolyse pour un dépôt potentiostatique (e_c = — 900 mV/e. c. s.) de nickel, de fer et d'alliage fer-nickel à pH 2,5 (courbes enregistrées).

Fig. 2. — Variation en fonction du temps de Q′ (e_c = — 900 mV/e. c. s.; pH 2,5).

Fig. 3. — Variation en fonction du temps de Q — Q′ (e_c = — 900 mV/e. c. s.; pH 2,5).

Fig. 4. — Variation de la tension de l'électrode de travail au cours de la dissolution anodique (courbes enregistrées).

Pour une tension cathodique et un pH imposés, les résultats expérimentaux sont traduits par les figures 1, 2, 3 et 4 qui représentent, en fonction du temps, respectivement la variation du courant total d'électrolyse (*fig.* 1), la quantité d'électricité Q′ correspondant à la masse métallique déposée (*fig.* 2), la quantité Q — Q′ correspondant à l'hydrogène (*fig.* 3) et la tension *e* de l'électrode lors de la dissolution anodique du dépôt (*fig.* 4).

La comparaison de ces différentes courbes conduit aux remarques suivantes :

— seule (*fig.* 1) la courbe $I = f(t)$ du dépôt de fer est monotone. Un minimum analogue à celui observé dans le cas du nickel et de l'alliage existe également avec le fer mais seulement pour des tensions plus négatives;

— si l'électrolyte ne contient que du fer (B), le dépôt métallique est pratiquement inexistant (*fig.* 2), tandis que si les deux éléments sont présents dans la solution (C), la concentration du fer est très importante dans l'alliage déposé [(2), (3)] et augmente avec le temps, donc avec l'épaisseur du dépôt. Dans celui-ci, en outre, la quantité de nickel est inférieure à celle qu'on dépose avec l'électrolyte B;

— les quantités $Q - Q'$ correspondant à l'hydrogène sont très voisines pour les dépôts de fer et de nickel; elles sont supérieures à celle observée dans le cas de l'alliage (*fig.* 3);

— la dissolution intensiostatique de l'alliage fer-nickel a lieu pour une tension comprise entre celles observées pour le nickel et le fer purs (*fig.* 4).

TABLEAU II.

pH.	I_{total} (mA) ($t = 25$ s). Ni (A).	Fe (B).	Fe-Ni (C).	$Q'_{métal}$ (mC) ($t = 15$ s). Ni (A).	Fe (B).	Ni (Fe-Ni) (C).	Fe (Fe-Ni) (C).
2.........	98	39	27	1300	0	95	80
2,5.......	76	10,4	17	1230	5	95	100
2,75......	66	6	37	1070	11	180	280
3.........	65	5	47	1070	15	260	390

pH.	$\frac{Q'}{Q}$ ($t = 25$ s). Ni (A).	Fe (B).	Fe-Ni (C).	% de Fe en poids dans l'alliage au point *a* (C).	au point *b* (C).	*e* 1/2 palier de dissolution de l'alliage (mV/e. c. s.) au point *a* (C).	au point *b* (C).
2.........	0,57	0	0,21	46	52	—345	—370
2,5.......	0,75	0,01	0,41	50	59	—370	—400
2,75......	0,79	0,04	0,66	54	59	—375	—410
3.........	0,82	0,06	0,75	53	63	—380	—415

Des expériences analogues ont été faites pour différentes valeurs de la tension cathodique ($e_c = -870$, -900, -930 mV/e. c. s.) et du pH (2, 2,5, 2,75, 3). Dans ces limites de tension cathodique et de pH, le fer ne se dépose en quantité importante que lorsque l'électrolyte contient aussi du nickel (C).

Pour une tension cathodique (— 900 m/Ve. c. s.) et une durée d'élcctrolyse (25 s) données, le tableau II montre l'influcnce du pH.

Des résultats analogues concernant l'influence de la tension cathodique (pour un pH et une durée d'électrolyse fixés) montrent que lorsqu'on impose une polarisation cathodique de plus en plus négative (de — 870 à — 930 mV/e. c. s.), les intensités, les quantités d'électricité Q' ainsi que les rendements Q'/Q augmentent pour le fer, le nickel et l'alliage. Pour ce dernier, la tension du palier de dissolution devient plus négative, ce qui est en relation avec l'augmentation de son pourcentage de fer.

Dans tous les cas, on observe donc lors du dépôt de l'alliage une nette augmentation de la vitesse de dépôt pour le fer et une importante diminution pour le nickel.

L'explication de ces phénomènes peut être recherchée :

— soit dans la diminution du dégagement d'hydrogène qui entraîne des changements dans la vitesse de dépôt respective des deux éléments;

— soit dans une influence de la syncristallisation lors de la formation d'alliage;

— soit dans une modification en solution de l'état ionique de chaque élément métallique, modification produite par la présence de l'autre.

Des recherches en cours permettront sans doute de préciser ces points.

(*) Séance du 20 mars 1967.

(1) J. Besson, J. Guitton et J. Valignat, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 800.
(2) A. Politycki, *Z. angew. Physik*, V, 13, 1961, p. 465.
(3) A. Brenner, *Electrodeposition of alloys*, New York, Academic Press, II, 1963, p. 239.

(*Laboratoire de Couches minces magnétiques,*
Service Recherche matériaux de S.I.B.G.E. au C. E. N.,
Service Électronique, B. P. n° 269, *Grenoble, Isère.*)

SPECTROCHIMIE. — *Étude de l'absorption du groupe* OH *libre dans la région de* 3 600 cm^{-1} : 3-*hydroxystéroïdes*. Note (*) de Mme **Jacqueline Weinman** et M. **Serge Weinman**, présentée par M. Léon Velluz.

La bande ν(OH) libre des 3-hydroxystéroïdes est un doublet. Son étude quantitative montre l'influence de la structure de la molécule sur l'intensité relative des composantes du doublet; l'hypothèse d'une interaction intramoléculaire H—O...H est proposée.

La complexité de la bande de vibration de valence ν(OH) libre des substances hydroxylées est fréquente ([1]). En série stéroïde, les auteurs se sont bornés à signaler des cas isolés pour lesquels le phénomène est particulièrement net [5α-hydroxy-, 7β-hydroxy- ([2]), 6α-hydroxy Δ_4- et 3α-hydroxy Δ_5-stéroïdes ([3])].

Technique. — Les stéroïdes utilisés dans ce travail ont été purifiés par chromatographie sur colonne d'alumine. L'appareillage, les conditions expérimentales et la méthode d'étude sont les mêmes que dans notre précédent travail ([1]).

Résultats. — Tous les corps étudiés présentent une absorption ν(OH) libre complexe, décomposable par méthode graphique en deux bandes, I et II, de profil sensiblement lorentzien. L'importance de la bande II, bande située du côté des basses fréquences, est exprimée par le rapport $1 - A_{\nu'_1(I)}^{\nu'_2}/A_{\nu_1(t)}^{\nu_2}$. De plus, l'étude du 3α-hydroxy (5α)-androstane aux concentrations 5, 2,5, 1,25 et 0,625.10^{-3} M et pour les trajets optiques 15, 10, 8 et 5 mm montre que la loi de Beer-Lambert est vérifiée (écart moyen : 3 %).

Deux faits apparaissent en examinant les résultats groupés dans le tableau I :

1° une relation marquée entre l'intensité de la bande II et la structure de la molécule;

2° une légère augmentation de l'intensité de la bande ν(OH) libre des 3-hydroxystéroïdes possédant un groupe carbonyle en 17; cet effet semble affecter plus particulièrement la bande I.

Discussion. — Certains auteurs [([2]), ([4])] ont déjà signalé qu'en général les alcools axiaux présentent un singulet alors que les alcools équatoriaux présentent un doublet. Dans le cas des 3-hydroxystéroïdes saturés, les hydroxyles axiaux possèdent en effet la bande ν(OH) libre la moins asymétrique de la série; ils n'en montrent pas moins une bande II représentant environ 10 % de l'absorption totale. Les alcools équatoriaux présentent une asymétrie nettement plus marquée, l'intensité de la bande II étant deux fois plus grande que pour les précédents. La présence d'une double liaison en β-γ de l'hydroxyle rend le phénomène encore plus important. L'intensité de la bande II des 3β-hydroxy Δ_5-stéroïdes atteint environ

TABLEAU I.

Fréquences et coefficients d'absorption intégrés des 3-hydroxystéroïdes.
(Solution CS_2; conc. 5.10^{-3} M; trajet optique : 15 mm.)

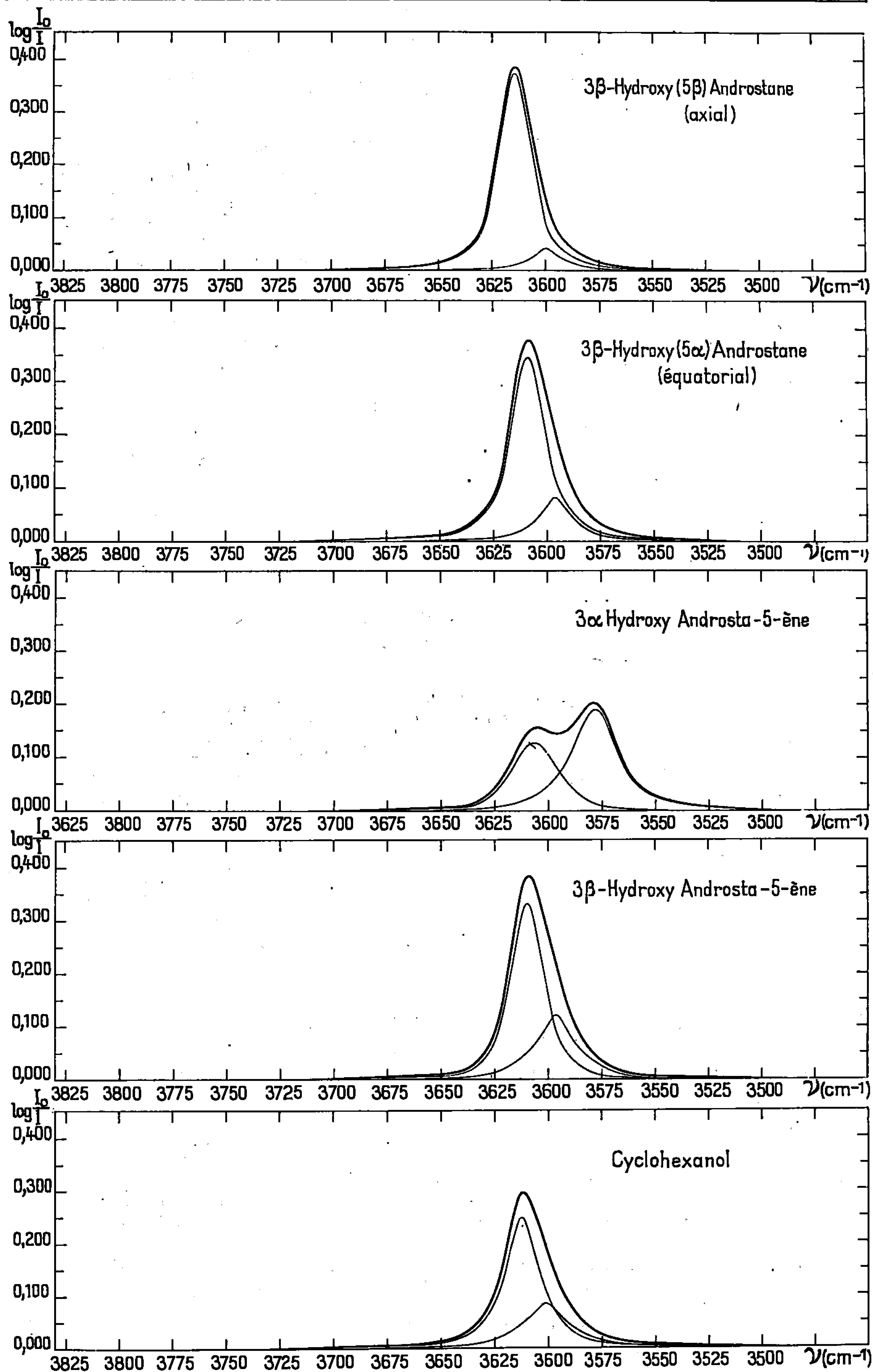
Monofonctionnels :

	ν_a.	ν_I.	ν_{II}.	$\Delta\nu$.
	(cm⁻¹).			
3 α-OH (5 α)-androstane	3 613,7	3 614	3 599,3	14,7
3 β-OH (5 β)-androstane	3 614	3 614,3	3 599,5	14,8
3 α-OH (5 β)-androstane	3 608,5	3 609	3 595	14
3 β-OH (5 α)-androstane	3 608,5	3 609	3 596	13
3 α-OH androsta-5-ène	–	3 606,5	3 578	28,5
3 β-OH androsta-5-ène	3 609	3 610	3 596,5	13,5
17-cétoniques :				
3 α-OH 17-oxo (5 α)-androstane	3 614,5	3 615	3 598	17
3 β-OH 17-oxo (5 β)-androstane	3 614,5	3 615	3 599	16
3 α-OH 17-oxo (5 β)-androstane	3 609	3 609,5	3 597,5	12
3 β-OH 17-oxo (5 α)-androstane	3 609	3 609,5	3 597,5	12
3 α-OH 17-oxo androsta-5-ène	–	3 607,5	3 580,5	27
3 β-OH 17-oxo androsta-5-ène	3 608,5	3 610	3 597	13
Cyclohexanol	3 611,5	3 612	3 601	11

Monofonctionnels :

	$A^{\infty}_{0(l)}$.	$A^{\nu_2}_{\nu_1(l)}$.	$A^{\nu'_2}_{\nu'_1(I)}$.	$A^{\nu''_2}_{\nu''_1(II)}$.	$1-\frac{A^{\nu'_2}_{\nu'_1(I)}}{A^{\nu_2}_{\nu_1(l)}}$.
	(cm².mol⁻¹.s⁻¹.10⁷).				
3 α-OH (5 α)-androstane	1,85	1,52	1,35	0,17	0,11
3 β-OH (5 β)-androstane	1,86	1,52	1,36	0,16	0,11
3 α-OH (5 β)-androstane	2,02	1,64	1,34	0,30	0,18
3 β-OH (5 α)-androstane	2,03	1,65	1,35	0,30	0,18
3 α-OH androsta-5-ène	2,01	1,60	0,61	0,99	0,62
3 β-OH androsta-5-ène	2,21	1,73	1,22	0,51	0,30
17-cétoniques :					
3 α-OH 17-oxo (5 α)-androstane	1,93	1,56	1,38	0,18	0,12
3 β-OH 17-oxo (5 β)-androstane	1,94	1,56	1,39	0,17	0,11
3 α-OH 17-oxo (5 β)-androstane	2,07	1,68	1,36	0,32	0,19
3 β-OH 17-oxo (5 α)-androstane	2,06	1,68	1,37	0,31	0,19
3 α-OH 17-oxo androsta-5-ène	2,06	1,64	0,76	0,88	0,54
3 β-OH 17-oxo androsta-5-ène	2,26	1,81	1,29	0,52	0,29
Cyclohexanol	1,98	1,75	1,26	0,49	0,28

ν_a : fréquence apparente de la bande totale.
ν_I : fréquence de la bande I, bande située du côté des hautes fréquences.
ν_{II} : fréquence de la bande II, bande située du côté des basses fréquences.
$\Delta\nu$: intervalle $\nu_I - \nu_{II}$.
$A^{\infty}_{0(l)}$: coefficient d'absorption intégré calculé au moyen de la formule de Lorentz.
$A^{\nu_2}_{\nu_1(l)}$: coefficient d'absorption intégré obtenu par la mesure de l'aire totale.
$A^{\nu'_2}_{\nu'_1(I)}$ et $A^{\nu''_2}_{\nu''_1(II)}$: coefficients d'absorption intégrés donnés respectivement par la mesure de l'aire de la bande I et de la bande II.
Chaque résultat est la moyenne de trois mesures au minimum (écart moyen : 2 %).



Bande (OH) libre des 3-hydroxystéroïdes et du cyclohexanol.

30 % de l'absorption totale. Le cas des 3α-hydroxy Δ_5-stéroïdes est particulièrement remarquable, la bande II dépassant en intensité la bande I.

Le cyclohexanol a été étudié comparativement aux stéroïdes. On note, sans en tirer ici de conclusion, une similitude assez marquée entre les valeurs des coefficients d'absorption intégrés des bandes I et II de cet alcool et ceux des stéroïdes de structure 3β-hydroxy Δ_5-.

Comme dans la précédente Note [1], nous retenons volontiers l'hypothèse de Saïer et coll. [5] pour interpréter les absorptions secondaires. Dans le cas particulièremect net de la structure 3α-hydroxy Δ_5-, le modèle moléculaire met en évidence la grande proximité de l'oxygène et de l'hydrogène axial fixé sur le carbone 1. Une interaction intramoléculaire serait donc possible, surtout si l'on admet, comme nous l'avons précédemment suggéré, la contribution d'une forme ionique O^-H^+ à côté de la forme covalente O—H; la forme ionique favoriserait la formation d'une liaison intramoléculaire qui serait la cause d'une perturbation de la vibration de valence ν(OH).

(*) Séance du 20 mars 1967.

(1) J. Weinman et S. Weinman, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1248.
(2) F. Dalton, G. D. Meakins, J. H. Robinson et W. Zaharia, *J. Chem. Soc.*, 305, 1962, p. 1566.
(3) P. Schleyer, D. S. Trifan et R. Bacskai, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 6691.
(4) H. S. Aaron et C. P. Rader, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 3046.
(5) E. L. Saïer, L. R. Cousins et M. R. Basila, *J. Chem. Phys.*, 41, 1964, p. 40.

(*Laboratoire de Chimie physique biologique* R. 217,
Faculté de Médecine, 45, *rue des Saints-Pères, Paris*, 6e.)

RADIOCHIMIE. — *Détermination par spectroscopie Mössbauer de l'état chimique du fer* 57 *formé par désintégration du cobalt* 57 *dans quelques composés du cobalt.* Note (*) de MM. **Jean-Marie Friedt** et **Jean-Pierre Adloff**, transmise par Mlle Marguerite Perey.

Le niveau de 14,4 keV de $^{57}Fe^{*}$ utilisé en spectrométrie Mössbauer est atteint par la capture électronique de ^{57}Co, suivie de l'émission d'un photon de 123 keV peu converti ($\alpha = 0{,}001$). L'énergie de recul des atomes de fer est insignifiante (0,142 eV), de sorte que l'état chimique de ces atomes est déterminé par les conséquences de la capture électronique dans la couche K ou L. On prévoit que l'effet Auger consécutif à l'ionisation d'une couche profonde confère à l'atome de fer une charge élevée, dont l'observation par spectroscopie Mössbauer est possible dans la mesure où la durée de vie de cet état est de l'ordre de la vie moyenne du niveau nucléaire, soit $1{,}4.10^{-7}$ s. Effectivement, les expériences déjà décrites, utilisant comme sources des composés variés de cobalt II [(1) à (8)], ont prouvé la formation de Fe^{3+}; dans un cas (1), l'état de charge 4^{+} aurait été mis en évidence.

Nous présentons dans cette Note les spectres Mössbauer obtenus avec les sources de chlorure, de sulfate et de fluorure de cobalt II dans divers états d'hydratation (*fig.* 1, 2 et 3), ainsi que des sources de sulfate et de fluorure de cobalt III (*fig.* 4 et 5). L'absorbant, mobile, est une feuille d'acier inox enrichie en ^{57}Fe.

Dans le cas du chlorure de cobalt anhydre, ^{57}Fe apparaît uniquement à l'état de Fe^{2+}; les spectres Mössbauer de tous les autres composés examinés révèlent la présence simultanée de Fe^{2+} et de Fe^{3+} quel que soit l'état d'oxydation du cobalt. La proportion de la fraction oxydée dans les composés de cobalt 2^{+}, croît avec le degré d'hydratation. Elle est toujours plus élevée dans les composés de cobalt III que dans les composés cobalteux correspondants. Aucun indice d'un état de charge supérieure à 3 n'a été relevé.

Une interaction magnétique hyperfine est observée dans le cas des sources de CoF_3, qui est un composé antiferromagnétique. Nous avons étudié un absorbant de CoF_3 contenant de 0,5 à 2 % de ^{57}Fe, par rapport à une source mobile de ^{57}Co diffusé dans l'acier inox (*fig.* 5 *c*). L'allure du spectre s'explique par une valeur élevée de la fréquence de précession des interactions spin-spin (9). Dans les spectres obtenus avec la source de $^{57}CoF_3$ apparaît de plus un doublet caractéristique de Fe^{2+} (*fig.* 5 *a* et 5 *b*) L'intensité des pics extérieurs correspondant à l'éclatement magnétique hyperfin, diminue avec l'augmentation de la température au profit du doublet central. Simultanément le champ magnétique interne décroît de 630 kGs à 77°K, à 520 kGs à 298°K. Les expériences n'ont pas pu

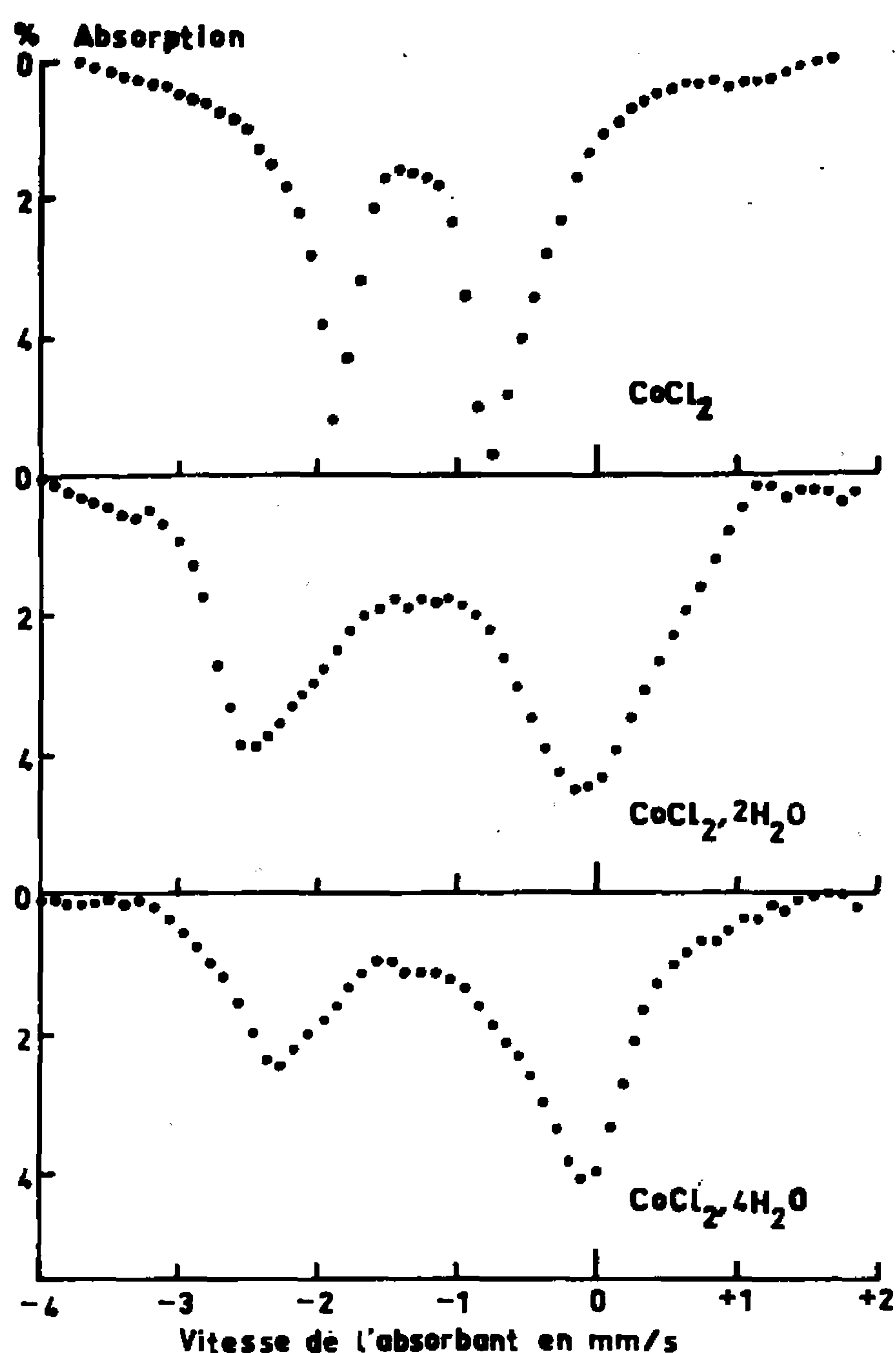


Fig. 1.

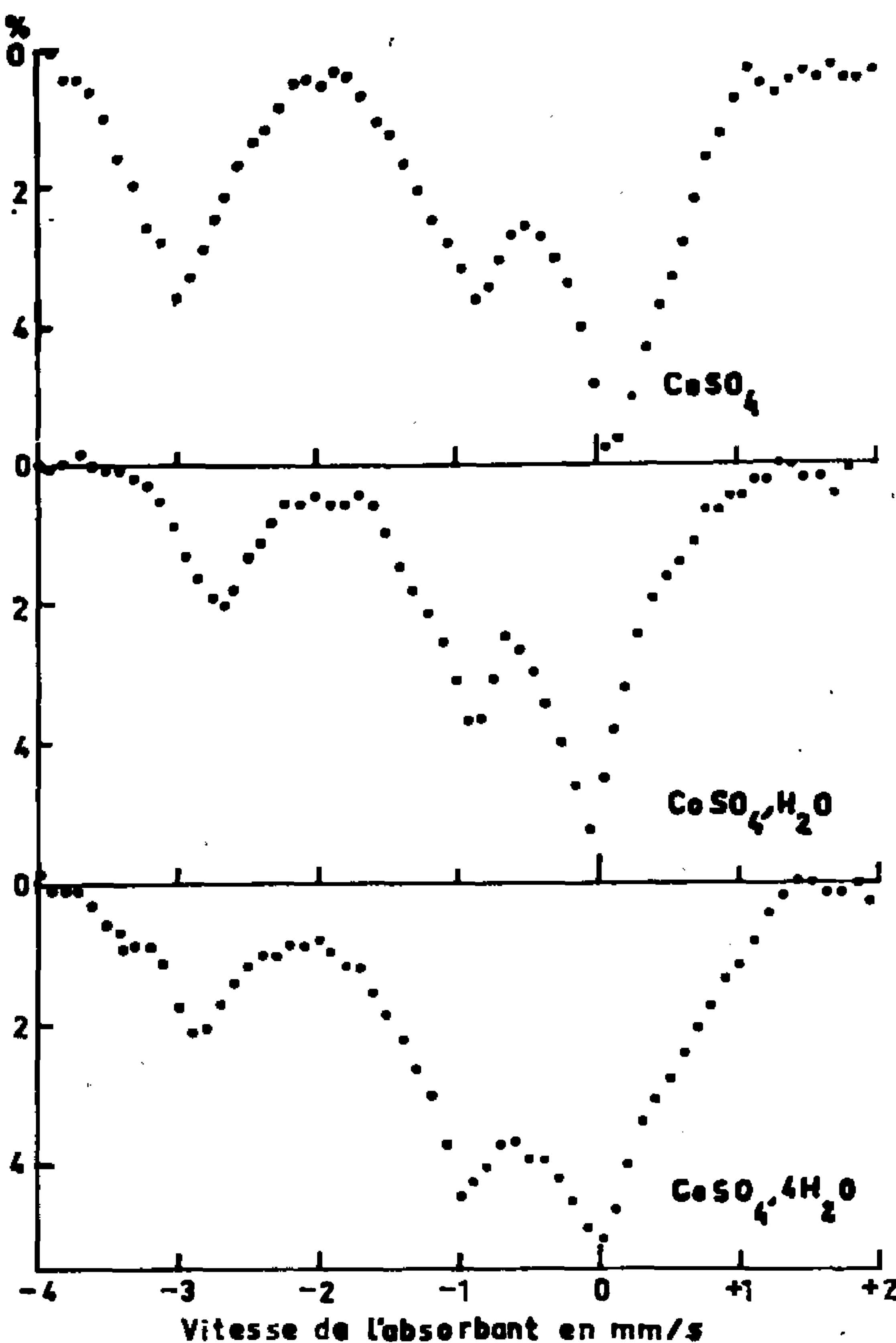


Fig. 2.

Fig. 1. — Source : $^{57}CoCl_2$, nH_2O.
Absorbant : inox enrichi en ^{57}Fe. Température : 25°C.
Fig. 2. — Source : $^{57}CoSO_4$, nH_2O.
Absorbant : inox enrichi en ^{57}Fe. Température : — 196°C.

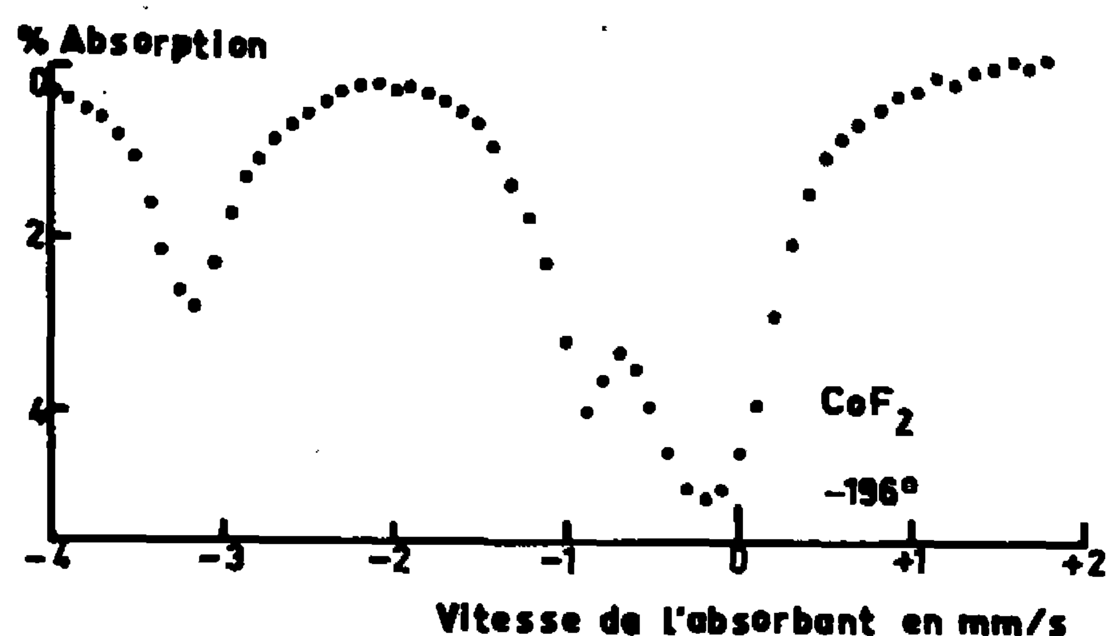


Fig. 3.

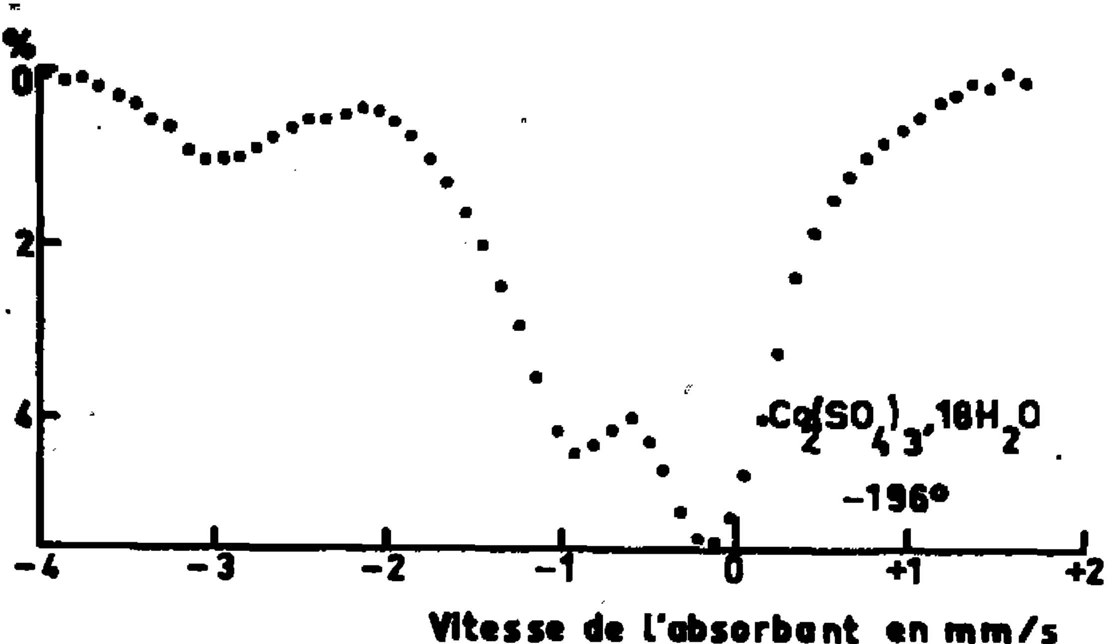


Fig. 4.

Fig. 3. — Source $^{57}CoF_2$.
Absorbant : inox enrichi en ^{57}Fe. Température : — 196°C.
Fig. 4. — Source $^{57}Co_2(SO_4)_3$, $18\,H_2O$.
Absorbant : inox enrichi en ^{57}Fe. Température : — 196°C.

être poursuivies jusqu'à la température de Néel (460°K) car CoF_3 se décompose au-dessus de 400°K, avec formation de CoF_2.

Ces expériences soulignent le rôle de l'environnement immédiat des atomes de ^{57}Co sur l'état chimique de ^{57}Fe, formé par la capture électro-

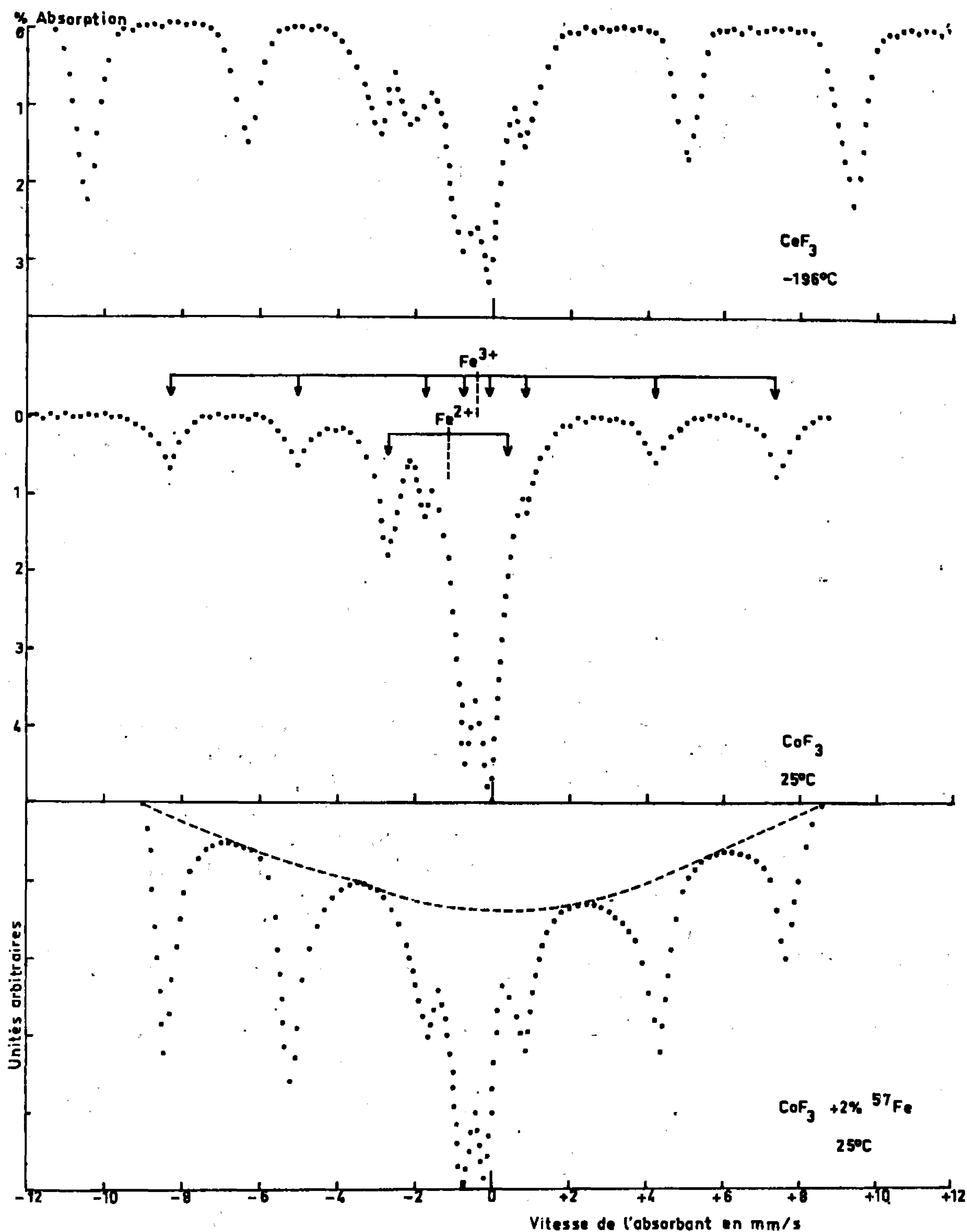


Fig. 5.

(*a* et *b*) Source : $^{57}CoF_3$. Absorbant : inox enrichi en ^{57}Fe.
(*c*) Source : ^{57}Co diffusé dans l'inox. Absorbant : CoF_3 + 2 % ^{57}Fe.
Température : — 196 et 25°C.

nique. Triftshäuser et Craig (⁸) ont montré que la durée de vie des charges élevées consécutives à la cascade Auger était très brève, même dans les milieux non conducteurs. L'état chimique des atomes de fer serait donc déterminé avant l'émission du photon de 14,4 keV, et résulterait de réac-

tions chimiques avec les atomes voisins ou les espèces radiolytiques créées autour du site de la désintégration sous l'action des électrons Auger. Par exemple, l'augmentation de la fraction de la forme oxydée avec la teneur en H_2O des échantillons, serait due à l'action oxydante des radicaux $OH^{\cdot}$.

Ces expériences sont poursuivies activement. Elles soulignent l'apport de la spectrométrie Mössbauer à la détermination *in situ* des effets chimiques qui accompagnent les désintégrations par capture électronique.

(*) Séance du 10 avril 1967.

(1) R. Ingalls et G. de Pasquali, *Phys. Lett.*, 15, 1965, p. 262.
(2) G. K. Wertheim et H. J. Guggenheim, *J. Chem. Phys.*, 42, 1965, p. 3873.
(3) G. K. Wertheim, W. Kingston et R. H. Herber, *J. Chem. Phys.*, 37, 1962, p. 687.
(4) G. K. Wertheim et R. H. Herber, *J. Chem. Phys.*, 38, 1963, p. 2106.
(5) H. Sano et F. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38, 1965, p. 1565.
(6) J. G. Mullen et H. Nam Ok, *Phys. Rev. Lett.*, 17, 1966, p. 287.
(7) G. K. Wertheim, *Phys. Rev.*, 124, 1961, p. 764.
(8) W. Triftshäuser et P. Craig, *Phys. Rev. Lett.*, 16, 1966, p. 1161.
(9) F. van der Woude et A. J. Dekker, *Phys. Stat. Sol.*, 9, 1965, p. 775.

(*Centre de Recherches nucléaires,*
Département de Chimie nucléaire,
rue du Lœss, Strasbourg, 3, Bas-Rhin.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude dilatométrique de l'évolution structurale au cours du revenu de l'acier « Maraging » à 18 % de nickel.* Note (*) de MM. JEAN-PAUL THÉVENIN et GEORGES CIZERON, présentée par M. Georges Chaudron.

La courbe dilatométrique représentant l'évolution structurale d'un échantillon chauffé de 20°C jusqu'au domaine austénitique présente trois anomalies successives. Si la première n'a pu encore être expliquée, par contre la seconde peut être associée à la formation d'une austénite plus riche en nickel et demeurant stable au cours du refroidissement à la température ambiante; la troisième anomalie correspond à une évolution de composition, par un mécanisme de diffusion, de cette phase austénitique apparue au cours du revenu, vers l'austénite titrant 18 % de nickel stable à haute température.

Les alliages fer-nickel à 18 % en poids de nickel, contenant en outre du cobalt, du molybdène et du titane, présentent des propriétés mécaniques exceptionnelles après revenu vers 480°C, succédant à une trempe martensitique. En fait, l'évolution structurale de l'alliage au cours du revenu s'opère en plusieurs stades successifs que nous avons étudiés essentiellement par dilatométrie, micrographie et radiocristallographie.

A cet effet, nous avons utilisé un alliage du type « Maraging » de composition suivante :

$$\text{Ni} = 18{,}54\,\%, \qquad \text{Co} = 8{,}94\,\%, \qquad \text{Mo} = 4{,}85\,\%, \qquad \text{Ti} = 0{,}59\,\%.$$

L'évolution dimensionnelle d'un échantillon soumis à un cycle complet de chauffage et de refroidissement est représentée par la courbe (*fig.* 1) enregistrée à l'aide d'un dilatomètre différentiel, sous atmosphère d'hydrogène et à des vitesses de chauffe et de refroidissement égales à 300°/h. Au cours du réchauffage de l'alliage trempé à 20°C depuis le domaine γ, trois anomalies successives apparaissent, correspondant à des contractions d'amplitudes inégales : elles se produisent respectivement entre 525-570°C (zone I), 600-660°C (zone II) et 690-785°C (zone III). Au refroidissement, on note une seule anomalie à forte dilatation, qui débute à 190°C et se poursuit jusqu'à 20°C : elle correspond à une transformation martensitique. Un deuxième cycle thermique conduit à une courbe globale rigoureusement identique.

Nous avons donc étudié successivement les phénomènes se développant dans les trois domaines de températures précités. En fait, l'évolution structurale de l'alliage à température inférieure à 570°C ne peut être précisée qu'à l'aide de la microscopie électronique, ce qui fera l'objet d'une publication ultérieure.

Par contre, l'étude dilatométrique isotherme du revenu effectué en portant l'alliage préalablement trempé à différentes températures comprises entre 575 et 785°C a permis un certain nombre d'observations. En premier lieu, en condition isotherme, il se produit une évolution dimensionnelle avant même que la température de l'essai ait atteint la température minimale de la zone II (600°C environ). On obtient en effet deux types différents de courbes suivant la température de l'essai isotherme, la courbe (*fig.* 2 *a*) enregistrée lors d'un revenu à 575°C qui comporte d'abord un court palier suivi d'une contraction très progressive de faible amplitude

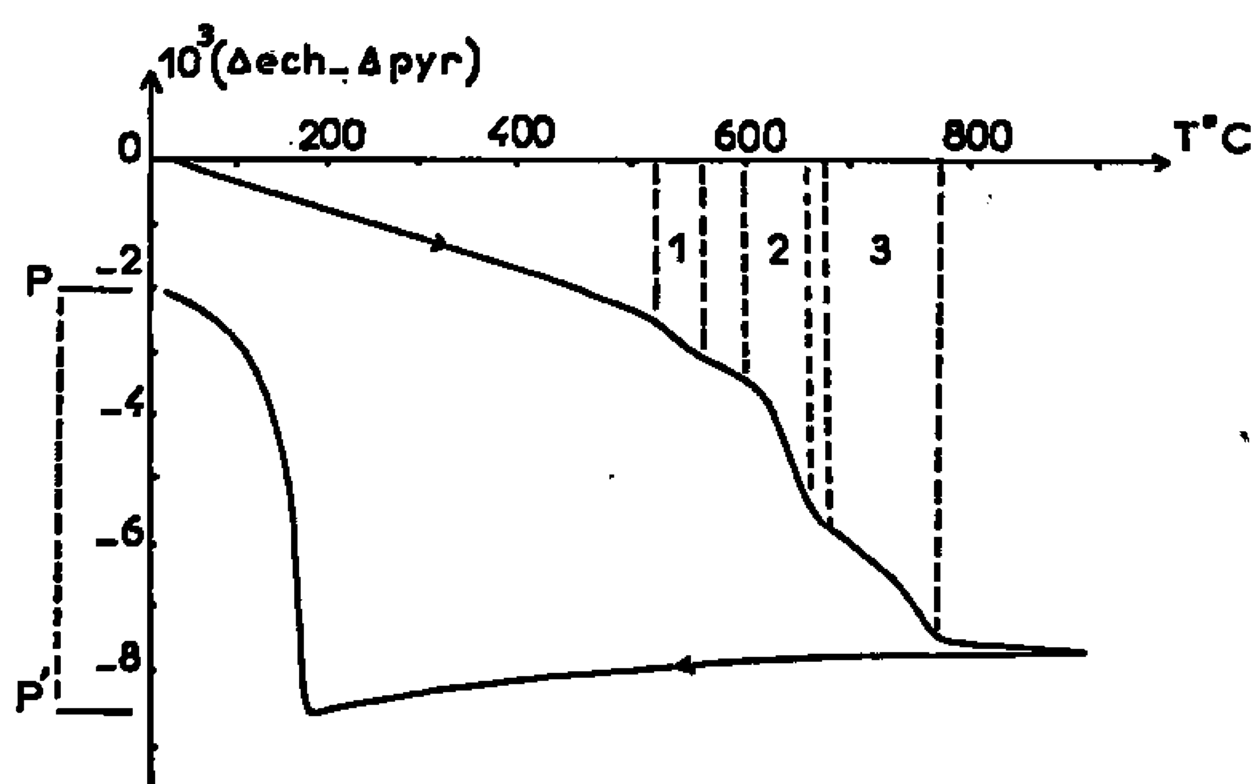


Fig. 1. — Cycle dilatométrique complet.

totale. Au contraire, la courbe (*fig.* 2 *b*) correspondant à un revenu à 625°C est caractérisée par une contraction d'amplitude nettement plus grande et qui débute dès les premiers stades du maintien isotherme. Lors du refroidissement final de l'alliage (après traitement isotherme), on n'observe plus de transformation de type martensitique, mais seulement un faible changement de pente à une température d'autant plus faible que la température du revenu isotherme a été plus élevée. L'étude par rayons X à 20°C de l'alliage soumis à des revenus isothermes entre 575 et 625°C, montre que ces traitements provoquent la formation de quantités croissantes d'une austénite stable à température ambiante. L'analyse thermomagnétique a montré que cette austénite, paramagnétique à sa température d'apparition, devient ferromagnétique au cours du refroidissement succédant au revenu isotherme (*fig.* 3). Cette transformation magnétique s'opère à une température qui correspond précisément au changement de courbure observé sur les courbes dilatométriques de refroidissement.

Au sujet des phénomènes associés à la troisième anomalie un traitement isotherme montre, comme dans le cas précédent, que l'évolution dimensionnelle commence à être observée avant que la température minimale définissant la zone III soit atteinte. D'autre part, l'allure de la courbe

isotherme est très différente suivant la température de revenu choisie. La courbe (*fig.* 4 *a*) enregistrée à 685°C montre qu'il se produit une contraction progressive dont l'amplitude totale croît avec la température de revenu; lors du refroidissement final, on observe une transformation martensitique entre 190 et 20°C, d'amplitude inférieure à celle donnée par l'alliage porté à 900°C (soit PP′, *fig.* 1). Ces observations restent valables pour des températures de revenu inférieures à 750-760°C.

Par contre, un revenu isotherme effectué entre 760 et 785°C (*fig.* 4 *b*) provoque une contraction très rapide dès le début du revenu. L'échan-

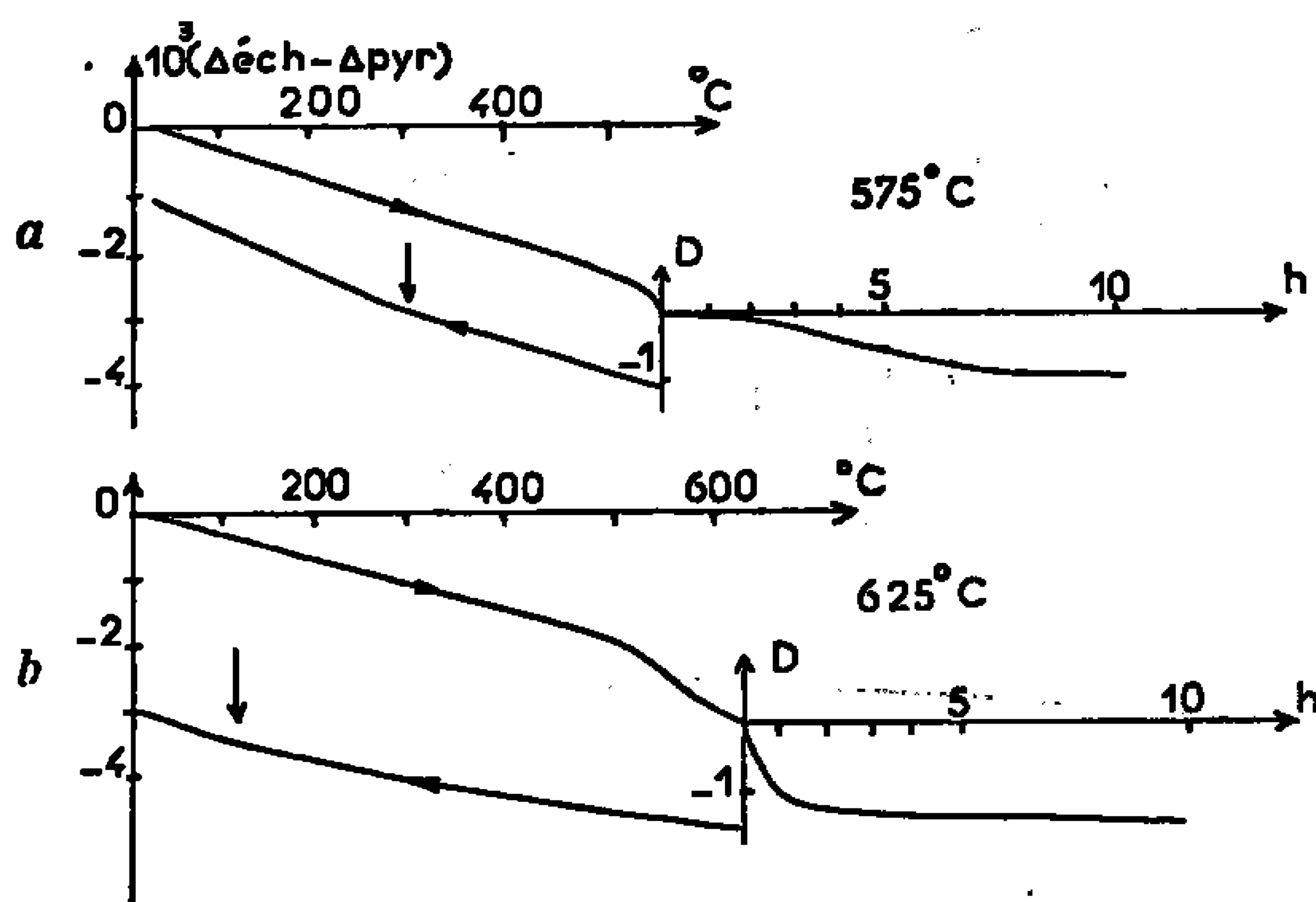


Fig. 2.

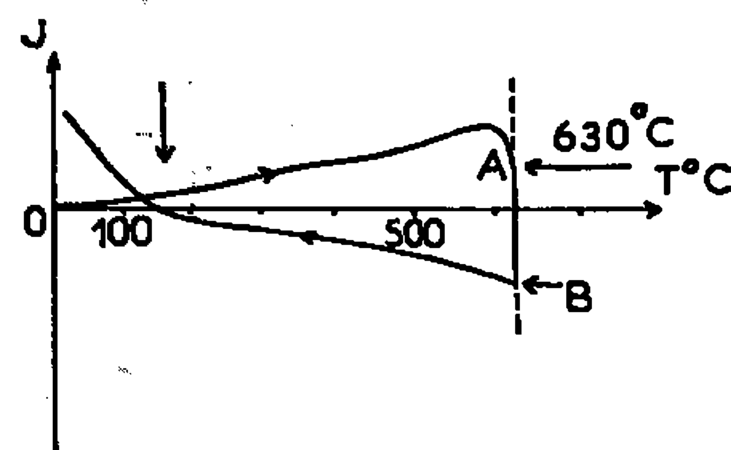


Fig. 3.

Fig. 2. — Cycles dilatométriques isothermes : (*a*) à 575°C; (*b*) à 625°C.

Fig. 3. — Courbe thermomagnétique isotherme (12 h à 630°C) suivi d'un refroidissement à 20°C à 300°/h.

tillon conserve ensuite une longueur invariable. Lors du refroidissement final succédant à de tels revenus, on observe une transformation martensitique entre 190 et 20°C, dont l'amplitude est égale à celle observée après austénitisation à 900°C. L'étude par rayons X des échantillons soumis à des revenus entre 690 et 785°C montre, en dehors de l'austénite résiduelle, la présence d'une phase cubique centrée : en fait, il s'agit là aussi bien de la ferrite résultant de la décomposition de la martensite initiale, que de la martensite formée lors du refroidissement de l'austénite apparaissant à la température de revenu, comme second produit de décomposition de la martensite initiale.

L'ensemble des observations précédentes apporte une confirmation à l'hypothèse émise par divers auteurs [(1), à (4)]. Dans le domaine de températures correspondant à la zone II, la martensite de départ se décompose

partiellement en deux phases suivant la réaction $M = \alpha' + \gamma'$, où α' est de type ferritique, à teneur en nickel inférieure à la composition nominale de l'alliage, l'autre γ' de type austénitique à titre en nickel supérieur à 18 % (de ce fait cette austénite reste stable à température ambiante). Dans le domaine de températures correspondant à la zone III, l'austénite formée dans la zone II se transforme essentiellement en une austénite de titre en nickel de plus en plus voisin de 18 %. Parallèlement, la ferrite de type α' formée dans la zone II voit sa composition en nickel augmenter; cette ferrite enrichie donnera ultérieurement naissance à de l'austénite

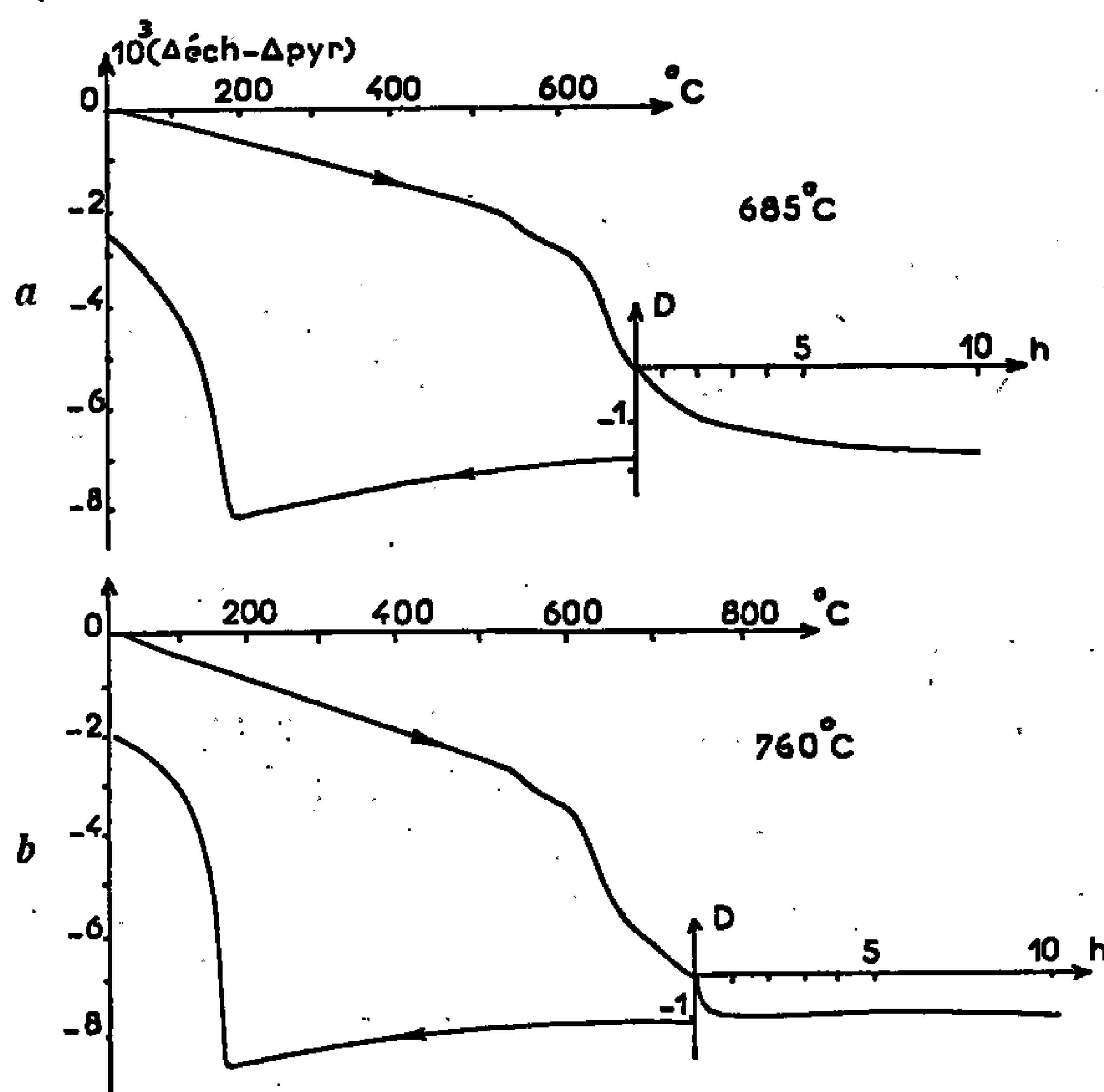


Fig. 4. — Cycles dilatométriques isothermes : (*a*) à 685°C; (*b*) à 765°C.

à 18 % de nickel. Ces deux austénites d'origines différentes sont susceptibles de se transformer au refroidissement en martensite.

Le terme final de toute cette évolution est la formation d'une seule phase austénitique homogène titrant 18 % de nickel à une température supérieure à 785°C.

(*) Séance du 20 mars 1967.

(1) F. W. Jones et W. Pumphrey, *J. Iron Steel Inst.*, 163, 1949, p. 121.
(2) N. P. Allen et C. C. Early, *J. Iron Steel Inst.*, 166, 1950, p. 281.
(3) A. J. Sedricks et J. V. Craig, *J. Iron Steel Inst.*, 203, 1965, p. 268.
(4) P. Legendre et X. Wache, *Mém. scient. Rev. Métallurgie*, 61, 1964, p. 33.

(*Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines de Paris, 60, boulevard Saint-Michel, Paris, 6e.*)

PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur l'augmentation de la viscosité intrinsèque de certaines solutions macromoléculaires avec le gradient de vitesse.* Note (*) de M. CLAUDE WOLFF, présentée par M. René Lucas.

La viscosité intrinsèque [η] d'un polystyrène de grande masse en solution dans la décaline à diverses températures et dans le malonate d'éthyle à température θ passe par un minimum en fonction du gradient de vitesse G; simultanément, la constante de Huggins passe par un maximum.

Diverses études expérimentales [(1) à (4)] montrent que la viscosité η des solutions diluées de molécules en chaînes, après la décroissance classique, passe par un minimum puis augmente avec le gradient de vitesse G de l'écoulement. Certains de ces résultats [(1), (2)] sont obtenus à concentrations relativement élevées; d'autres (3) révèlent que la remontée disparaît dans l'extrapolation à concentration nulle. Ces résultats ne peuvent donc être comparés à une théorie de Peterlin (5) relative à une quantité extrapolée à concentration nulle, la viscosité intrinsèque [η]. Cette théorie prévoit que la variation des interactions hydrodynamiques entre chaînons due à l'expansion des chaînes dans l'écoulement entraîne une augmentation de [η] à partir d'une certaine valeur de G; dans un calcul plus récent (6), Peterlin tient compte, en outre, de l'effet de volume exclu. Seules les mesures de Burow, Peterlin, Turner (4), effectuées toutefois dans des conditions particulièrement difficiles (viscosités de solvants très élevées, dégradation des polymères dans l'écoulement et influence de la durée du cisaillement) ont apporté des arguments en faveur de cette théorie.

Les observations rapportées dans ce qui suit se rapprochent du comportement décrit par Peterlin; les mesures ont été effectuées dans des solvants de faibles viscosités et d'utilisation courante dans l'étude des solutions de macromolécules.

1. PRODUITS UTILISÉS. — Nous avons étudié la fraction de tête de masse $M = 10^7$ (mesurée par diffusion de lumière) d'un autopolystyrène.

TABLEAU I.

Solvant.	t(°C).	$\eta_0 . 10^2$ p.	$[\eta]_0$(cm³/g).	θ(°C).
Décaline (mélange *cis-trans*)	17,5	2,57	229	15
	20	2,42	260	–
	25	2,24	312	–
	30	1,97	360	–
	35	1,83	400	–
Décaline *trans*	25	1,85	251	23,5
Malonate d'éthyle	36	1,53	195	35

Les différents solvants utilisés sont indiqués dans le tableau ci-dessus. On a donné, en outre, la température t de la mesure, les valeurs correspondantes de la viscosité absolue η_0 du solvant et de la viscosité intrinsèque

à gradient nul $[\eta]_0$ du polystyrène, ainsi que les températures θ de Flory, déterminées par diffusion de lumière.

Une partie des mesures a été faite à des températures légèrement supérieures à θ afin d'éviter la précipitation et les aggrégats, tout en se rapprochant des conditions du solvant idéal.

2. Mesures. — Pour chaque solvant, on a étudié quatre solutions de concentrations respectives 0,37, 0,75, 1,12 et $1{,}50.10^{-3}$ g/cm³; les viscosités relatives s'échelonnaient entre 1,07 et 1,50 environ; après avoir été agitées et portées à 50°C les solutions ont été laissées au repos pendant 10 jours.

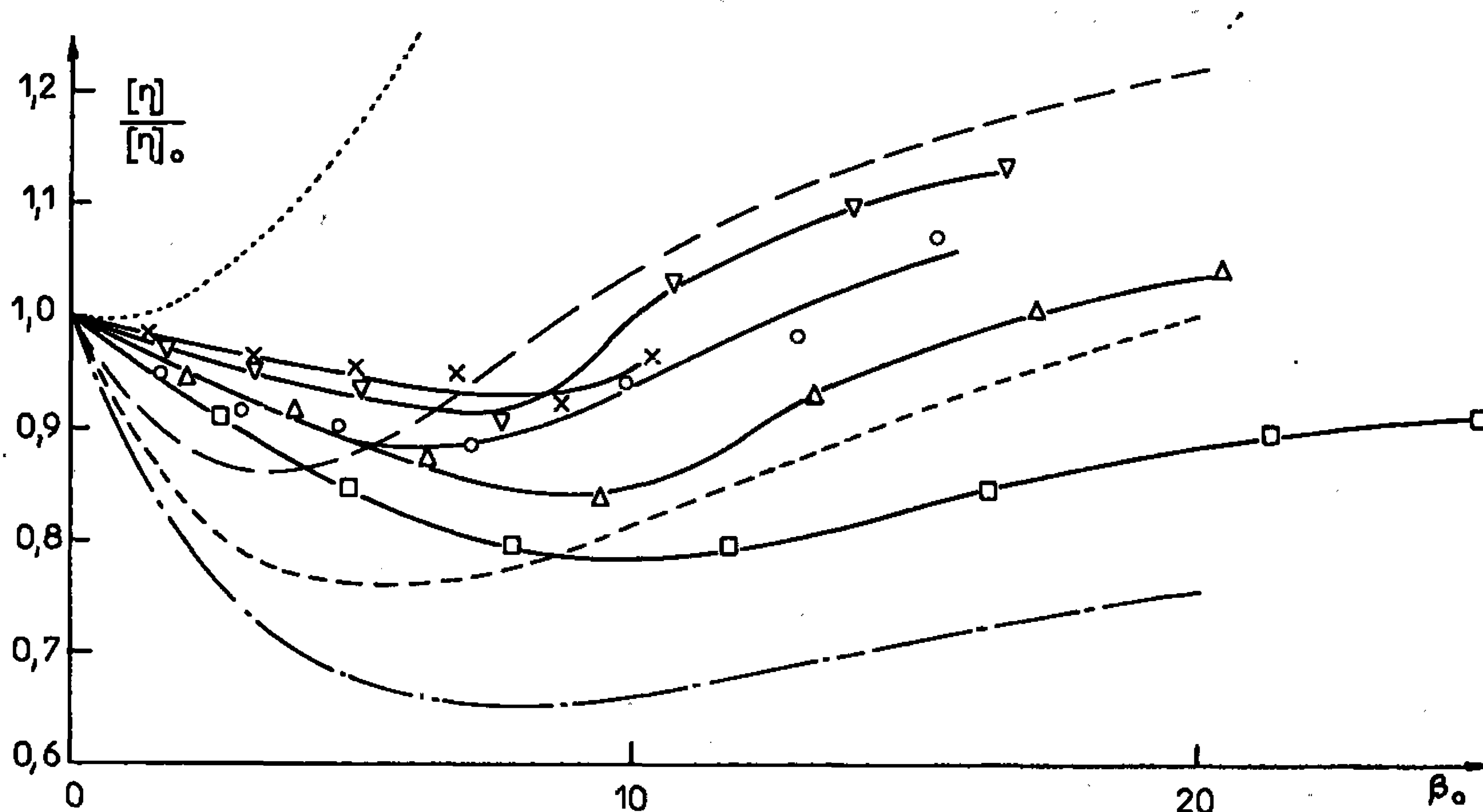


Fig. 1. — $[\eta]/[\eta]_0 = f(\beta_0)$.
Décaline *cis-trans* : 17,5°C (○); 25°C (△); 35°C (□);
Décaline *trans* : 25°C (▽); malonate d'éthyle : 36°C (×).
Théorie : $\alpha = 1$ (—·—); 1,414 (- - -); 2,000 (— —); 4,000 (....).

Nous avons vérifié l'absence de dégradation et d'autres perturbations en nous assurant de la parfaite reproductibilité des mesures malgré des passages répétés aux gradients élevés.

A gradient sensiblement nul ($1\ s^{-1}$) les mesures ont généralement été faites au moyen d'un viscosimètre à cylindres coaxiaux ([7]) avec une précision sur $[\eta]_0$ pouvant atteindre 1 %.

Aux gradients plus élevés, une installation analogue à celle de Van der Wyk et K. M. Meyer ([8]) a permis de couvrir une gamme de tension de cisaillement allant de 15 à 150 dynes/cm² au moyen d'un viscosimètre capillaire de 12 cm de long et de 0,400 mm de diamètre; un second viscosimètre à capillaire identique mais de volume moins important a parfois été utilisé entre 4 et 15 dynes/cm². La précision sur $[\eta]$ est de l'ordre de 1 %.

Les mesures ont été corrigées du terme d'énergie cinétique. Les viscosités ont été rapportées à la tension de cisaillement maximale à la paroi selon la méthode classique.

Dans la limite des erreurs d'expériences la formule de Schulz-Blaschke ([9]) a fourni, à tension de cisaillement constante, une droite permettant d'obtenir $[\eta]$ par extrapolation. La formule de Huggins ([10]), également utilisée, a fourni des valeurs de $[\eta]$ et du paramètre d'interactions hydrodynamiques intermoléculaires k supérieures à celles déduites de la formule de Schulz-Blaschke, conformément aux conclusions de Ibrahim ([11]); cependant ces différences, atteignant 5 % sur $[\eta]$ et jusqu'à 30 % sur k, laissent pratiquement inchangées les valeurs de $[\eta]/[\eta]_0$ ainsi que la forme de la courbe donnant k en fonction de G.

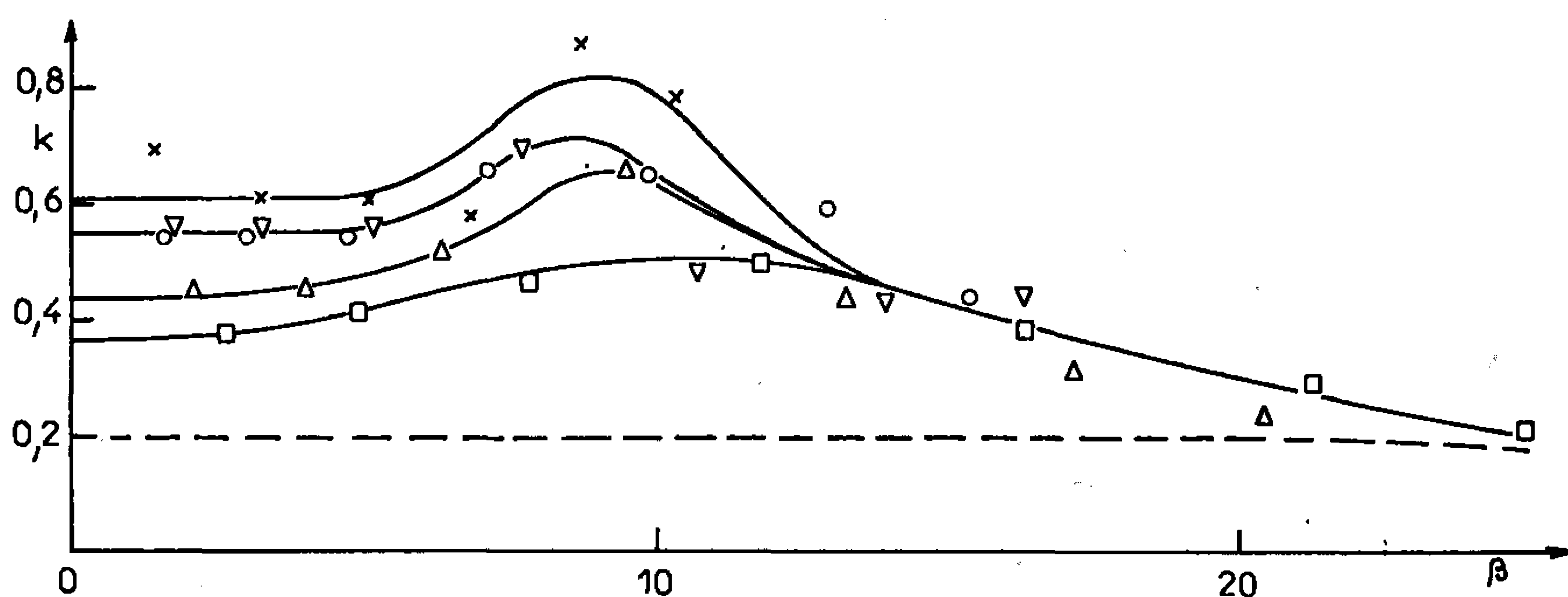


Fig. 2. — $k = f(\beta_0)$.
Décaline *cis-trans* : 17,5°C (○); 25°C (△); 35°C (□).
Décaline *trans* : 25°C (▽); malonate d'éthyle : 36°C (×).
Toluène : — — —.

3. Résultats. — La figure 1 représente la variation du rapport $[\eta]/[\eta]_0$ en fonction de $\beta_0 = M[\eta]_0 \eta_0 G/RT$ (R, constante des gaz parfaits; T, température absolue) dans la décaline *trans*, le malonate d'éthyle et la décaline *cis-trans* à 17,5, 25 et 35°C, ainsi que des courbes théoriques de Peterlin ([6]), calculées pour différentes valeurs du facteur d'expansion α sensiblement proportionnel à $[\eta]_0^{1/3}$. La remontée de $[\eta]/[\eta]_0$ est bien observée, mais il existe deux divergences importantes avec la théorie : dans nos expériences, la décroissance initiale augmente avec la qualité du solvant et, par conséquent avec $[\eta]_0$; d'autre part, l'accroissement ultérieur est d'autant plus faible que $[\eta]_0$ est plus grand. Ces deux observations sont contraires à la théorie et la dernière donne probablement la raison pour laquelle aucune remontée n'a jamais pu être décelée dans les bons solvants usuels.

La figure 2 représente la variation avec β_0 du paramètre k, obtenu à partir de la formule de Schulz-Blaschke, pour les solutions dont les courbes $[\eta]/[\eta]_0 = f(\beta_0)$ sont portées sur la figure 1. Alors que la courbe représentant la variation de k pour le même polystyrène en solution dans

le toluène est pratiquement une horizontale ($k \sim 0,20$) jusqu'à $\beta_0 \sim 20$, puis décroît régulièrement, k varie de façon importante dans le cas des solutions donnant lieu à la remontée de $[\eta]$ et passe par un maximum pour une valeur de β_0 correspondant sensiblement à celle du minimum de $[\eta]/[\eta]_0$; dans ces conditions, la valeur initiale de k est toujours très supérieure à celles observées dans de bons solvants, alors que la valeur finale tend vers des valeurs caractéristiques d'une grande expansion de la chaîne. Notons encore que lorsqu'on améliore la qualité du solvant le maximum de k, tout en s'atténuant, semble se déplacer vers les β_0 plus élevés.

Conclusion. — La viscosité intrinsèque d'un polystyrène de masse 10^7, étudié dans trois solvants différents et, pour l'un de ces solvants, à cinq températures différentes, passe par un minimum pour $\beta_0 \sim 9$; simultanément la constante de Huggins passe par un maximum.

Les courbes expérimentales ressemblent aux courbes théoriques de Peterlin; les faits expérimentaux sont toutefois en contradiction avec d'autres prédictions de cette théorie, à savoir l'augmentation de la décroissance initiale et l'affaiblissement de la remontée lorsque la qualité du solvant diminue; en particulier, nous avons montré que le comportement de $[\eta]$ se rapprochait de la décroissance classique au fur et à mesure que la qualité du solvant s'améliorait.

(*) Séance du 10 avril 1967.

(1) T. W. Selby et N. A. Hunstad, *A. S. T. M. Symposium de V. N. N.*, Washington D. C., octobre 1960.
(2) E. W. Merrill, *A. S. T. M. Symposium de V. N. N.*, Washington D. C., octobre 1960.
(3) O. Quadrat, M. Bohdanecky et P. Munk, *I.U.P.A.C. Symposium*, Prague, 1965.
(4) S. P. Burow, A. Peterlin et D. T. Turner, *Polymer.*, 6, 1965, p. 35.
(5) A. Peterlin, *J. Chem. Phys.*, 33, n° 6, 1960, p. 1799.
(6) A. Peterlin, *Koll. Z.*, 182, 1-2, 1962, p. 110.
(7) M. G. Scheibling a mis ce viscosimètre à notre disposition.
(8) Van der Wyk et K. H. Meyer, *J. Chim. Phys.*, 32, 1935, p. 549.
(9) G. V. Schulz et F. Blaschke, *J. Prakt. Chem.*, 158, 1641, p. 130.
(10) M. L. Huggins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 2716.
(11) F. W. Ibrahim, *J. Pol. Se.*, A, 3, 1965, p. 469.

(Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Recherche de relation entre les indices statiques et dynamiques dans les états excités des hydrocarbures conjugués alternants pairs.* Note (*) de MM. **Georges Bessis**, **Odilon Chalvet** et **Costa Polydoropoulos**, présentée par M. Louis de Broglie.

Des études théoriques récentes ([1]) montrent que les excellentes corrélations entre les indices de valence libre (indice statique) et les énergies de localisation ([2]) (indice dynamique) des hydrocarbures alternants pairs considérés dans leurs états fondamentaux s'évanouissent lorsqu'on tente la même étude dans les plus bas états excités singulets et triplets de ces mêmes composés.

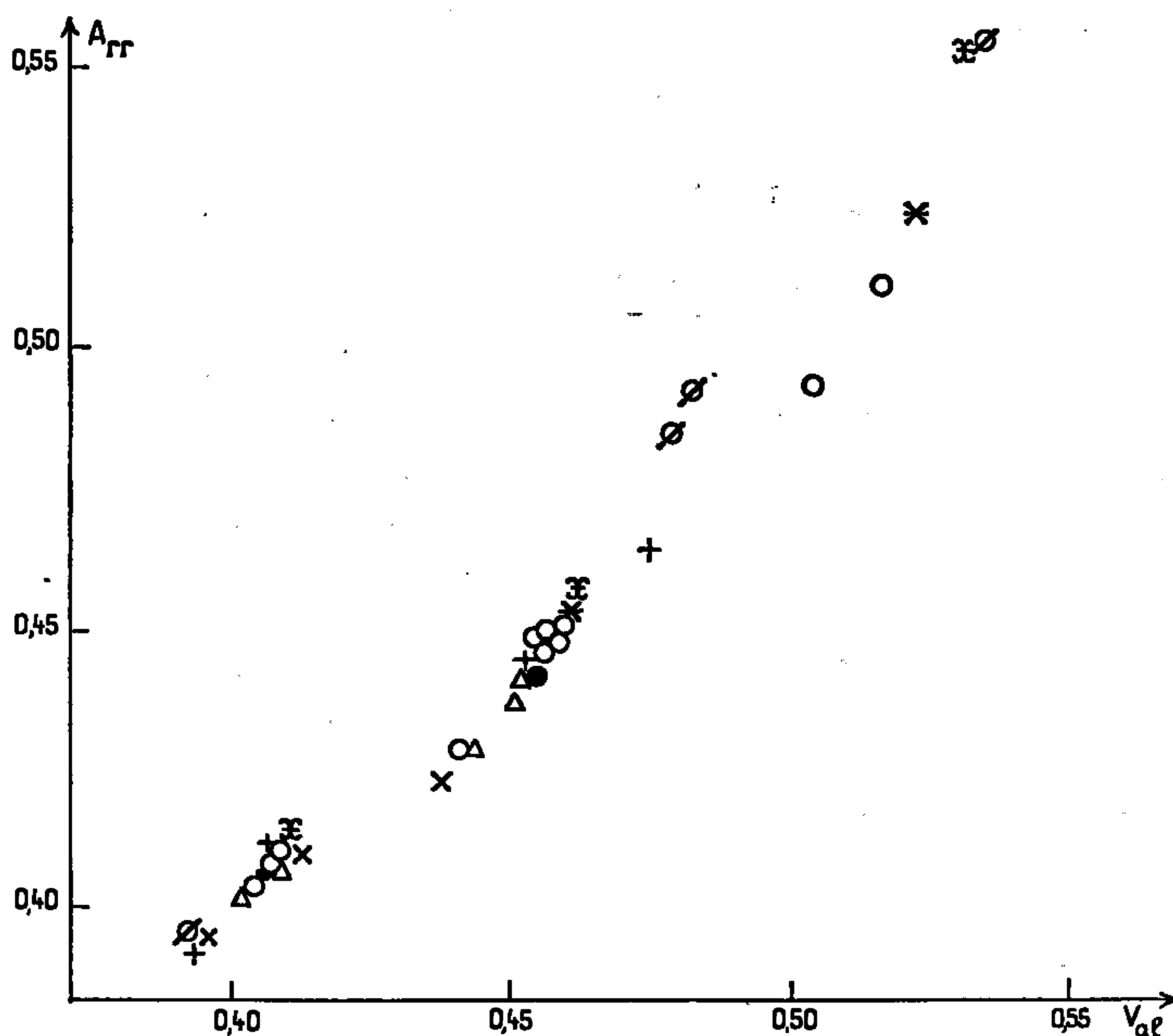


Fig. 1. — État fondamental.

V_{al}, indice de valence libre;

A_{rr}, autopolarisabilité atome-atome.

● : naphtalène; × : biphényle; ✳ : anthracène; Δ : phénanthrène; + : pyrène;,
O : 1.2-benzanthracène; ⚹ : naphtacène; Ø : anthantrène.

Note : La triple relation représentée par ce dessin provient du fait qu'on a utilisé une seule constante pour définir l'indice de valence libre.

Il n'existe pas à notre connaissance de preuve expérimentale directe du bien-fondé de cette remarque. Toutefois elle s'accorde, en général, avec le fait que pour les hydrocarbures alternants dans leur état fondamental, indices dynamiques et statiques rendent assez bien compte de la réaction chimique, des difficultés commencent à apparaître lorsqu'on essaye d'interpréter le cas des dérivés hétéroatomiques de ces mêmes composés soumis à des réactions rapides (3).

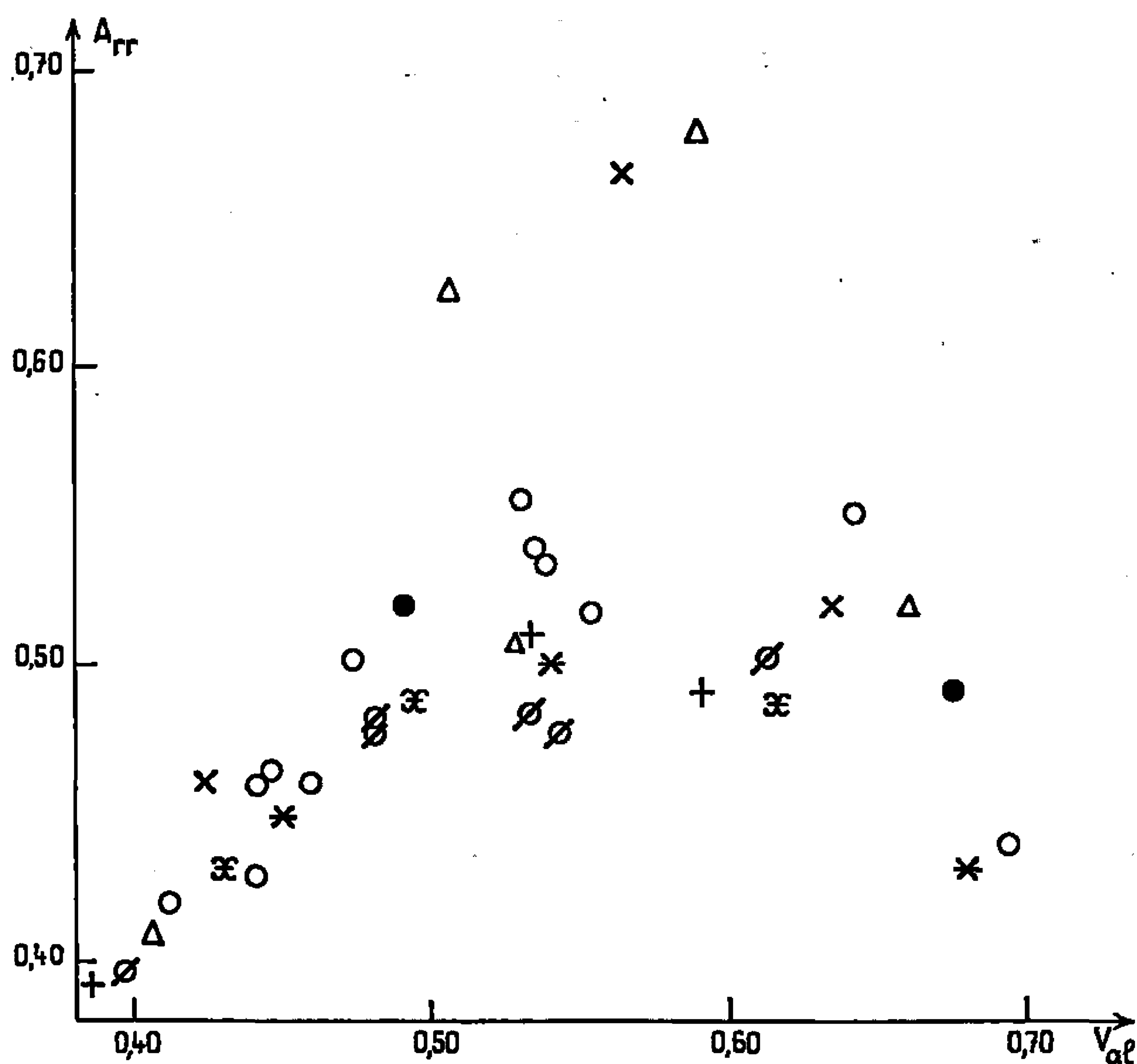


Fig. 2. — Premier état singulet.
V_{al}, indice de valence libre;
A_{rr}, autopolarisabilité atome-atome.
● : naphtalène; × : biphényle; ✳ : anthracène; Δ : phénanthrène; + : pyrène ;
O : 1.2-benzanthracène ; ⚹ : naphtacène; ∅ : anthanthrène.

Dans l'état excité au contraire, pour les dérivés substitués des hydrocarbures il semble que seuls les indices statiques restent convenables pour interpréter les constantes de vitesse [(4a), (4b)]. Toujours pour les hydrocarbures alternants pairs dans leurs états fondamentaux d'autres corrélations du même type sont connues, notamment une relation très fine entre l'indice de valence libre et l'autopolarisabilité (5), et par suite entre l'autopolarisabilité et l'énergie de localisation.

Dans le présent travail on essaye de dégager ce qu'il reste de ces corrélations dans les états excités par l'étude d'une série de composés identique à celle traitée dans la précédente Note (1).

En raison de la difficulté de définition des polarisabilités dans le cadre de la méthode du champ autocohérent, on s'est limité pour le calcul de toutes les grandeurs à la méthode de Hückel.

Les indices de valence libre et les barrières sont calculés comme dans le précédent travail en suivant l'approximation de l'orbitale virtuelle.

Les autopolarisabilités sont déterminées par l'extension aux états excités des formules de Coulson et Longuet-Higgins ([6]), soit

$$\Pi_{pq} = 2\sum_{j=1}^{2n} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^{2n} \eta_i \frac{c_{ip} c_{jq} c_{jp} c_{iq}}{\varepsilon_i - \varepsilon_j},$$

où $2n$ est le nombre d'orbitales moléculaires du système, les c_i sont les

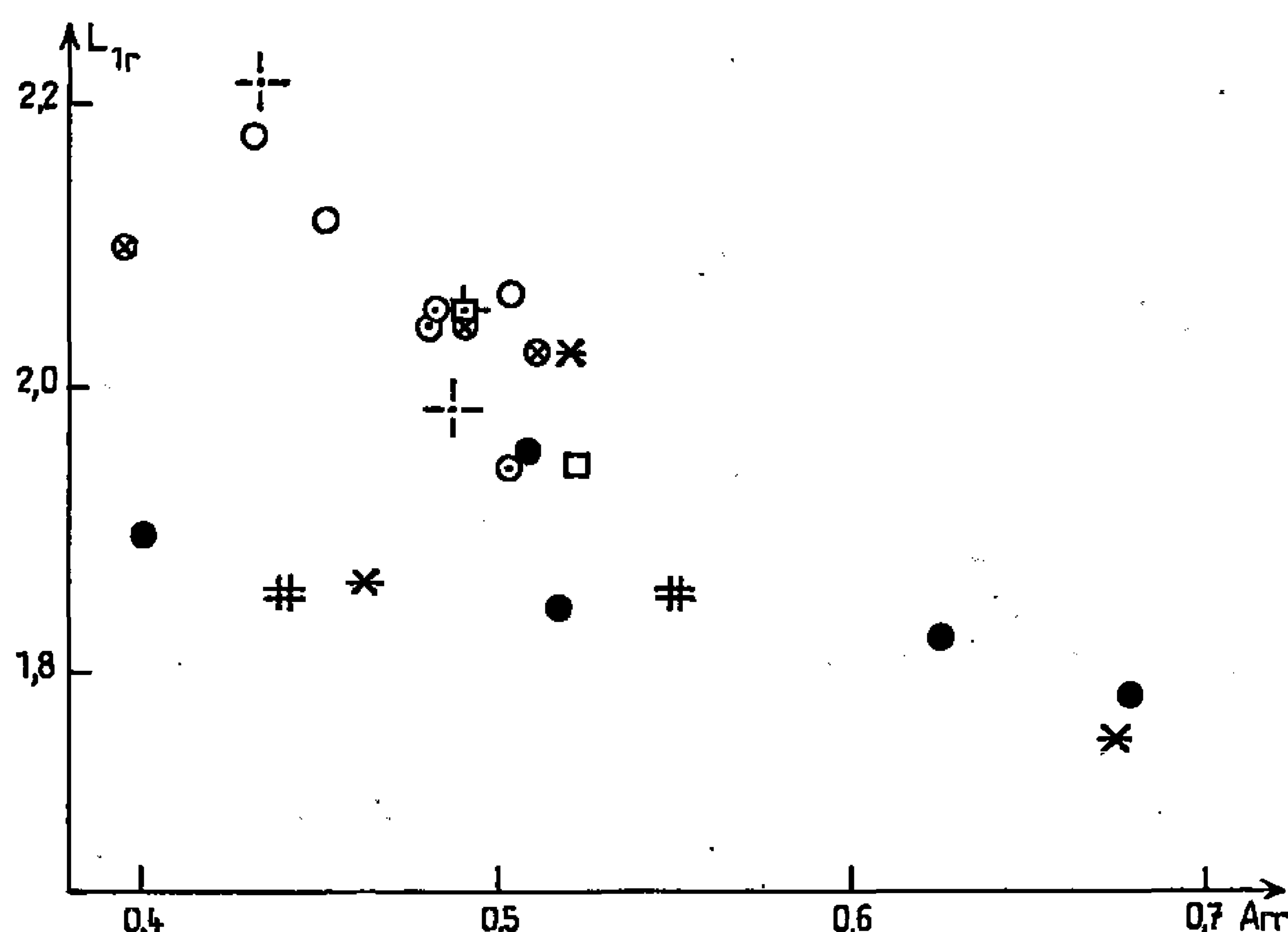


Fig. 3. — Premier état singulet.

L_{1r}, énergie de localisation } Huckel.
A_{rr}, autopolarisabilité atome-atome }

✳ : biphényle; ○ : anthracène; ● : phénanthrène; ⊗ : pyrène; ⋕ : benzanthracène; -¦- : naphtacène; ⊙ : anthanthrène; □ : naphtalène.

coefficients de l'orbitale moléculaire i et ε_i l'énergie attachée à cette orbitale, η_i représente l'occupation de l'orbitale i (0, 1, 2).

Lorsque $\eta_i = 2$ pour $i = 1, \ldots, n$ on retrouve les formules connues des auteurs précités.

Les courbes suivantes résument les résultats obtenus; à titre de comparaison nous donnons le schéma matérialisant la relation; indice de valence libre/autopolarisabilité dans l'état fondamental.

A la vue de ces dessins il ressort que dans l'état excité non seulement les relations entre indices dynamiques et statiques (indice de valence libre/énergie de polarisation, autopolarisabilité/énergie de polarisation)

s'évanouissent, mais encore que les relations entre indices statiques indice de valence libre/autopolarisabilité, disparaissent.

(*) Séance du 20 mars 1967.

(1) M. TRSIC, G. BESSIS, O. CHALVET et R. DAUDEL, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 386.

(2) Énergie de localisation : barrière de potentiel s'opposant à une réaction de substitution calculée selon le procédé de WHELAND, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 900.

(3) R. D. BROWN et R. D. HARCOURT, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 3451.

(4) (*a*) D. A. DE BIE et E. HAVINGA, *Tetrahedron*, 21, 1965, p. 2359.
(*b*) G. FELLER, Résultats non publiés.

(5) R. DAUDEL, C. SANDORFY, C. VROELAND, P. YVAN et O. CHALVET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 17 1950, p. 66.

(6) C. A. COULSON et H. C. LONGUET-HIGGINS, *Proc. Roy. Soc.* (Londres), A, 191, 1947, p. 39; A, 192, 1947, p. 16.

(Centre de mécanique ondulatoire appliquée, 23, rue du Maroc, Paris, 19e.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Détection spécifique par des piles galvaniques des vapeurs de certains solvants chlorés.* Note (*) de M. ALAIN BERTON, transmise par M. Georges Champetier.

Dans le cadre de nos recherches sur les détecteurs galvaniques de traces de vapeurs [1], basés principalement sur des phénomènes électrochimiques d'oxydoréduction, nous avions mentionné, en 1962 [2], des piles « tensio-actives » présentant des variations de courant lorsqu'une des deux électrodes de cuivre, imbibée d'une solution aqueuse de chlorure d'ammonium, entrait en contact avec des vapeurs organiques *neutres*, inactives vis-à-vis des détecteurs galvaniques classiques (hydrocarbures saturés et leurs dérivés chlorés, esters).

Nous avions expliqué le fonctionnement de tels détecteurs par une variation de mouillabilité de l'électrode et, par conséquence, de l'attaque de cette dernière.

En utilisant des électrodes de zinc, en contact avec de l'acide chlorhydrique N/10, nous avons obtenu des résultats plus intéressants. Celles-là sont constituées par un ruban métallique de 3 mm de large et de 0,5 mm d'épaisseur enroulé en plusieurs spirales plates d'un diamètre maximal de 15 mm, disposées horizontalement à la surface de l'électrolyte. Leur partie supérieure, affleurant à l'air, reçoit les vapeurs qu'il s'agit de déceler, soit par simple diffusion à partir de l'extrémité d'une bandelette de papier, classique chez les parfumeurs, et imbibée du produit, soit par projection à l'aide d'une seringue ou d'une pompe d'un courant d'air chargé des vapeurs.

Une telle pile, dont une des électrodes a été mise en contact avec des vapeurs saturantes variées, a fourni les résultats suivants en ce qui concerne les variations de courant observées et mesurées au moyen d'un galvanomètre à miroir (modèle « Stabilindex » de la Société Sefram; R interne : 670 Ω; $1,24.10^{-9}$ A/mm); trichloréthane-1.1.1 : 10 μA; tétrachlorure de carbone : 6 μA; chloroforme : 3 μA; trichloréthane-1.1.2 et dichloropropane-1.2 : 1 μA (variation lente); dichloréthane-1.2 : 0,2 μA (variation lente). Tous les autres solvants chlorés courants sont sans action : chlorure de méthylène, chlorobenzènes, dérivés chlorés de l'éthylène, ainsi que les autres diluants : hydrocarbures saturés et benzéniques, alcools, esters (sauf l'acétate d'éthyle, 0,4 μA et également les cétones : acétone, 3 μA et butanone, 2 μA produisant des variations lentes de courant).

En résumé, on peut dire que le détecteur galvanique particulier décrit n'est sensible, d'une manière intense, qu'aux dérivés chlorés possédant le groupement $Cl_3—C$ (dans $Cl_3C—CH_3$, Cl_3CH, Cl_4C) et, à un moindre degré aux cétones, ce qui le classe parmi les détecteurs spécifiques de certaines odeurs comme les cellules olfactives.

Comment peut-on expliquer son fonctionnement ? Les vapeurs actives ont sûrement une influence sur l'attaque du zinc par l'acide chlorhydrique, soit par effet tensioactif, soit par effet catalytique. Nous ne pensons pas qu'il y ait simplement réduction des dérivés chlorés car, dans ce cas, comme pour les détecteurs galvaniques classiques, le phénomène devrait aussi avoir lieu lorsque l'électrolyte se trouve renouvelé régulièrement et lentement à la surface de l'électrode (piles à écoulement). Or ce n'est pas le cas. Pour que la pile fonctionne il faut que l'électrolyte soit immobile. A noter également que les impuretés du zinc (As, Sb, Fe, Cu, etc.) paraissent jouer un rôle, car le phénomène est pratiquement inobservable avec un zinc pur utilisé pour le dosage de l'arsenic. Mais quel que soit le mécanisme physico-chimique expliquant la variation du courant galvanique, il faut supposer, vu la spécificité de la réaction en surface, l'entrée en jeu de facteurs de structure, comme dans le cas de l'olfaction.

(*) Séance du 10 avril 1967.

(1) A. BERTON, *Chimie analytique*, 41, 1959, p. 357; 45, 1963, p. 585 et 47, 1965, p. 502; *Mises au point de Chimie analytique*, Masson, Paris, X, 1962, p. 7. — P. HERSCH, *Advances in Anal. Chem. Instrum.*, 3, 1964, p. 184. — A. BERTON, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 679; 258, 1964, p. 215 et 262, série C, 1966, p. 904. — H. L. ROSANO et S. Q. SCHEPS, *Annals* New York Acad. Sci., 1963, p. 590-601.

(2) A. BERTON, *La France et ses parfums*, Conférence 27 octobre 1962.

(24, *rue de Sèvres, Ville-d'Avray, Hauts-de-Seine.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système binaire monoborate de thallium-anhydride borique.* Note (*) de MM. **Roger Bouaziz** et **Marcel Touboul**, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude réalisée par analyse thermique (échauffement), pour des mélanges compris entre les compositions pondérales 13 et 50 % en B_2O_3 a mis en évidence un certain nombre d'espèces chimiques. Il s'agit du monoborate (fusion congruente à 493°), du diborate (péritexie à 542°), du triborate (fusion congruente à 627°), du tétraborate (péritexie à 635°) et du pentaborate (fusion congruente à 662°). De plus, une zone de démixtion liquide a pu être délimitée. Un polymorphisme apparaît avec le diborate de thallium. Les diagrammes de poudre sont fournis.

Dès 1922, Canneri et Morelli [1] ont établi une partie de ce système binaire, limitée aux mélanges compris entre 4,7 et 17 % en poids de B_2O_3. Trois borates : $B_2O_3.3\,Tl_2O$, $B_2O_3.2\,Tl_2O$ et $B_2O_3.Tl_2O$ sont ainsi identifiés. Cette étude entreprise par analyse thermique conduite au refroidissement s'est heurtée à la formation de verre dès la composition 17 %.

Par ailleurs, Buchtala [2] puis Ferrari et Cicciòli [3] ont mentionné de nombreux polyborates hydratés. Dans une Note précédente [4], nous avons montré par l'établissement de l'isotherme 30° du système ternaire H_2O-B_2O_3-Tl_2O, que les espèces chimiques en équilibre avec leur solution saturée sont en nombre plus limité, à savoir : un pentaborate $5\,B_2O_3.Tl_2O.8\,H_2O$, un diborate $2\,B_2O_3.Tl_2O.3\,H_2O$, un monoborate hydraté $B_2O_3.Tl_2O.n\,H_2O$ et un monoborate tribasique probablement anhydre $B_2O_3.3\,Tl_2O$. Quelques composés obtenus par déshydratation ont pu être caractérisés par examen radiocristallographique.

Le système binaire Tl_2O-B_2O_3 a été étudié par analyse thermique directe menée à l'échauffement. Au préalable, les mélanges mis en œuvre sont soumis à des traitements thermiques (recuits variables en durée et température) afin de partir d'un produit bien cristallisé. Cette technique a déjà été utilisée au laboratoire de M. Rollet dans l'étude de plusieurs systèmes binaires faisant en particulier intervenir l'anhydride borique [[5] à [8]].

Les produits de départ sont les borates signalés plus haut mais préalablement déshydratés. Il faut noter de plus que la mise en œuvre de mélanges riches en oxyde thalleux ($B_2O_3 < 17\,\%$) exige des précautions; en effet, les produits sont alors facilement oxydés à l'air (formation d'oxyde thallique noir) et fixent le gaz carbonique. Le creuset est en platine, le thermocouple en platine-platine 10 % rhodium plonge nu dans le mélange.

L'ensemble des équilibres liquide-solide est représenté sur la figure 1; en abscisses sont portées les compositions pondérales en B_2O_3. On rencontre cinq borates. L'apparition de polymorphisme, la formation d'une zone de démixtion à l'état liquide et l'existence d'équilibres métastables nous ont conduits à multiplier les expériences.

Le monoborate $B_2O_3 . Tl_2O$ est le seul composé à cristalliser spontanément. Il fond congrûment à 493° [au lieu de 474° selon Canneri (1)]. Le produit est légèrement coloré en gris. L'examen radiocristallographique l'identifie au composé obtenu par déshydratation du monoborate hydraté (4).

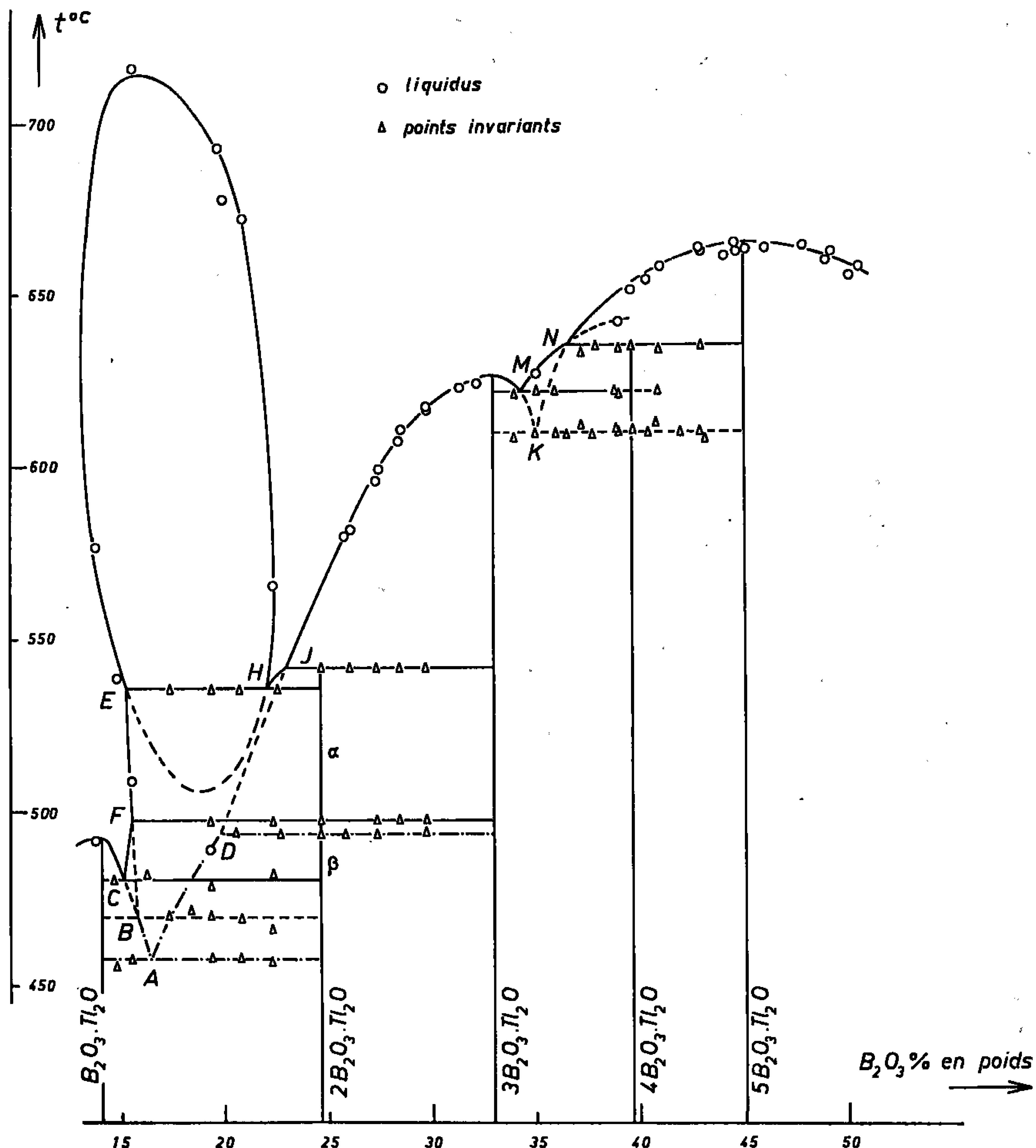


Fig. 1.

Le diborate $2B_2O_3 . Tl_2O$ est trimorphe. La forme γ, métastable à toutes les températures donne avec le monoborate une eutexie métastable à 458°; elle se décompose avant de fondre à 494°. La forme β est stable jusqu'à 498°, température de transformation en la variété α. L'eutexie stable entre le monoborate et le diborate β se situe à 481°. La dernière variété α forme une réaction péritectique à 542°; elle peut, dans quelques cas conduire

à l'établissement d'une eutexie métastable (470°) avec le monoborate. Les deux eutexies métastables 458 et 470° ont été identifiées par leur étude calorimétrique.

La figure 1 montre la complexité des équilibres observés. La zone de démixtion paraît fermée avec un point critique supérieur à 720° et un point critique inférieur (métastable) vers 505°.

L'identification radiocristallographique n'a pu être réalisée pour la variété α, malgré des trempes énergiques. Le recuit du produit vitreux

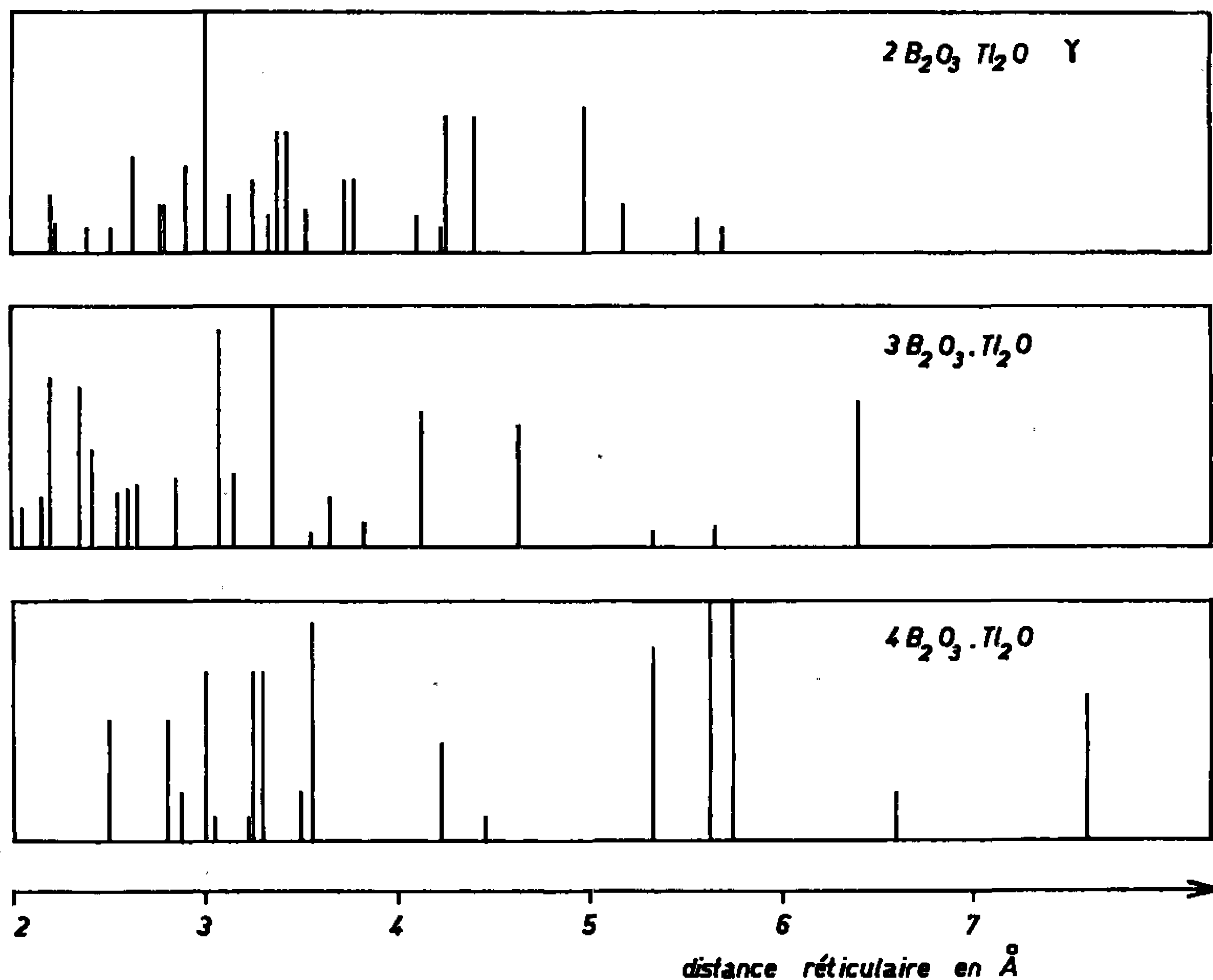


Fig. 2.

obtenu après fusion donne tout d'abord la variété γ (*fig.* 2); un recuit plus long en dessous de 500° conduit au diborate β signalé précédemment ([4]).

Le triborate $3B_2O_3.Tl_2O$ montre une fusion congruente à 627°. La cristallisation n'intervient qu'après un recuit de deux jours vers 510°; c'est alors un produit finement cristallisé blanc, tandis que le verre reste légèrement teinté en jaune. Son diagramme de poudre est donné par la figure 2.

Le tétraborate $4B_2O_3.Tl_2O$ cristallise difficilement seul. Sa formation est toujours accompagnée de celles des deux borates qui l'encadrent et constituent alors un eutectique métastable. Cependant des examens radiocristallographiques ont permis d'isoler quelques raies caractéristiques de ce composé (*fig.* 2). Le tétraborate se décompose avant de fondre à 635°.

Le pentaborate $5 B_2O_3 . Tl_2O$ est un produit blanc qui cristallise facilement. Il montre le même diagramme de poudre que le produit obtenu par déshydratation du pentaborate octohydraté ([4]). La fusion se manifeste à 662°. Le liquidus prend la forme d'un dôme très aplati.

L'étude des mélanges plus riches en B_2O_3 est rendue difficile par une cristallisation de plus en plus lente qui exige des recuits très prolongés. Cette étude sera complétée ultérieurement.

Les équilibres invariants intervenant dans cette étude sont rassemblés dans le tableau suivant :

Nature du phénomène.	t(°C).	Phases en équilibre.
Eutexie métastable..........	458	liq. A 16,5 % ⇌ monoborate + diborate γ
» métastable..........	470	liq. B 15,7 % ⇌ monoborate + diborate α
» stable..............	481	liq. C 15 % ⇌ monoborate + diborate β
Péritexie métastable.........	494	triborate + liq. D 19,8 % ⇌ diborate γ
Transformation.............	498	diborate α ⇌ diborate β
		liq. F 15,5 %
Monotexie..................	536	liq. H 22,1 % ⇌ liq. E 15,2 % + diborate α
Péritexie stable.............	542	triborate + liq. J 23,0 % ⇌ diborate α
Eutexie métastable..........	610	liq. K 35,0 % ⇌ triborate + pentaborate
» stable..............	622	liq. M 34,2 % ⇌ triborate + tétraborate
Péritexie stable.............	635	liq. N 36,4 % + pentaborate ⇌ tétraborate

(*) Séance du 10 avril 1967.

([1]) CANNERI et MORELLI, *Atti Accad. Lincei*, 31, n° 5, 1922, p. 109.
([2]) BUCHTALA, *J. Prakt. Chem.*, 88, n° 2, 1913, p. 773.
([3]) FERRARI et CICCIOLI, *Gazz. chim. ital.*, 68, 1938, p. 22.
([4]) BOUAZIZ et TOUBOUL, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6429.
([5]) ROLLET, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1763; 202, 1936, p. 1863.
([6]) ROLLET et BOUAZIZ, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2417.
([7]) TOLÉDANO, *Revue de Chimie minérale*, 1, 1964, p. 394.
([8]) MILMAN, *Thèse*, Université de Paris, 1966.
([9]) KOCHER, *Revue de Chimie minérale*, 3, 1966, p. 209.

(*Laboratoire de Chimie minérale des Sels,*
9, *quai Saint-Bernard*, Bât. F, *Paris*, 5e
et *Laboratoire de Chimie minérale II, Faculté des Sciences de Rouen, Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les combinaisons entre le chlorure de gallium et le chlorure de bismuth.* Note (*) de M. **Jean-Claude Couturier**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'analyse thermique des mixtes fondus manifeste la cristallisation de deux chlorures doubles : $GaBiCl_6$ fondant à 159°C et Ga_2BiCl_9. Le spectre Debye-Scherrer du premier est donné. L'existence de l'un et l'autre de ces composés est mise en évidence dans $POCl_3$ par des mesures de conductibilité électrique à 20°C, mais non pour les mixtes fondus, ces derniers présentant une anomalie considérable pour le rapport molaire $GaCl_3/BiCl_3 = 1/3$.

Ce travail concerne l'étude de la cristallisation des mixtes fondus $GaCl_3$-$BiCl_3$ et celle des solutions de ces mixtes dans l'oxytrichlorure de phosphore. Cette étude utilise l'analyse thermique simple et l'analyse thermique différentielle ainsi que des mesures de conductibilité électrique. Cette méthode est aussi utilisée pour l'étude des solutions des mixtes dans $POCl_3$.

1. Le liquidus manifeste la cristallisation de quatre corps dont l'un et l'autre des chlorures simples. La solubilité de $BiCl_3$ dans $GaCl_3$ est limitée à 23 moles %. Celle de $GaCl_3$ dans $BiCl_3$ atteint 62 moles %. Ces limites correspondent à deux eutectiques : 70 et 144°C respectivement; entre ces deux eutectiques le liquidus se développe en un maximum précédé d'une cassure nette vers 105°C. Le maximum du liquidus a pour abscisse 50 moles % correspondant à la combinaison équimoléculaire $GaCl_3.BiCl_3$ dont la fusion est congruente : température, 159°C. Le domaine de cristallisation de cette combinaison est donc relativement étendu en température et en concentration.

La cassure du liquidus est très nette. Elle pouvait correspondre à une transformation allotropique de la combinaison équimoléculaire. Tous nos essais effectués dans des conditions diverses : recuits à températures et de durées très variées, n'ont rien manifesté, ni par analyse thermique différentielle, ni par dilatométrie. On est donc amené à envisager l'existence d'une combinaison présentant un phénomène péritectique.

Avec le chlorure d'antimoine, seule une combinaison équimoléculaire a été détectée ([1]).

La courbe des longueurs de paliers correspondant à l'eutectique riche en chlorure de gallium (*fig.* 1) présente une courbure très accentuée pour les mixtes plus riches en $BiCl_3$ que l'eutectique. La partie rectiligne avoisinant cet eutectique donne par extrapolation une longueur de palier nulle pour le mixte qui titre 33 moles $BiCl_3$ %.

Les deux combinaisons ainsi révélées donnent de bons spectres de diffraction X si toutes précautions sont prises pour les manipulations.

Elles sont en effet hygroscopiques. Les raies principales du composé $GaCl_3.BiCl_3$ sont rassemblées dans le tableau suivant :

d(Å).	I.	d(Å).	I.	d(Å).	I.	d(Å).	I.
7,10.....	m	3,81.....	f	2,575.....	f	1,96......	f
6,78.....	F	3,53.....	f	2,45......	f	1,855.....	m
6,31.....	f	3,32.....	m	2,38......	f	1,84......	m
5,49.....	f	3,03.....	m	2,30......	f	1,81......	f
4,82.....	m	2,93.....	m	2,17......	f	1,77......	m
4,62.....	m	2,86.....	m	2,145.....	f	1,73......	f
4,27.....	f	2,75.....	f	2,01......	f	1,64......	f
						1,51......	f

2. La conductibilité électrique de $GaCl_3$ fondu augmente toujours par addition de $BiCl_3$ (*fig.* 2). La courbe des écarts entre la conductibilité

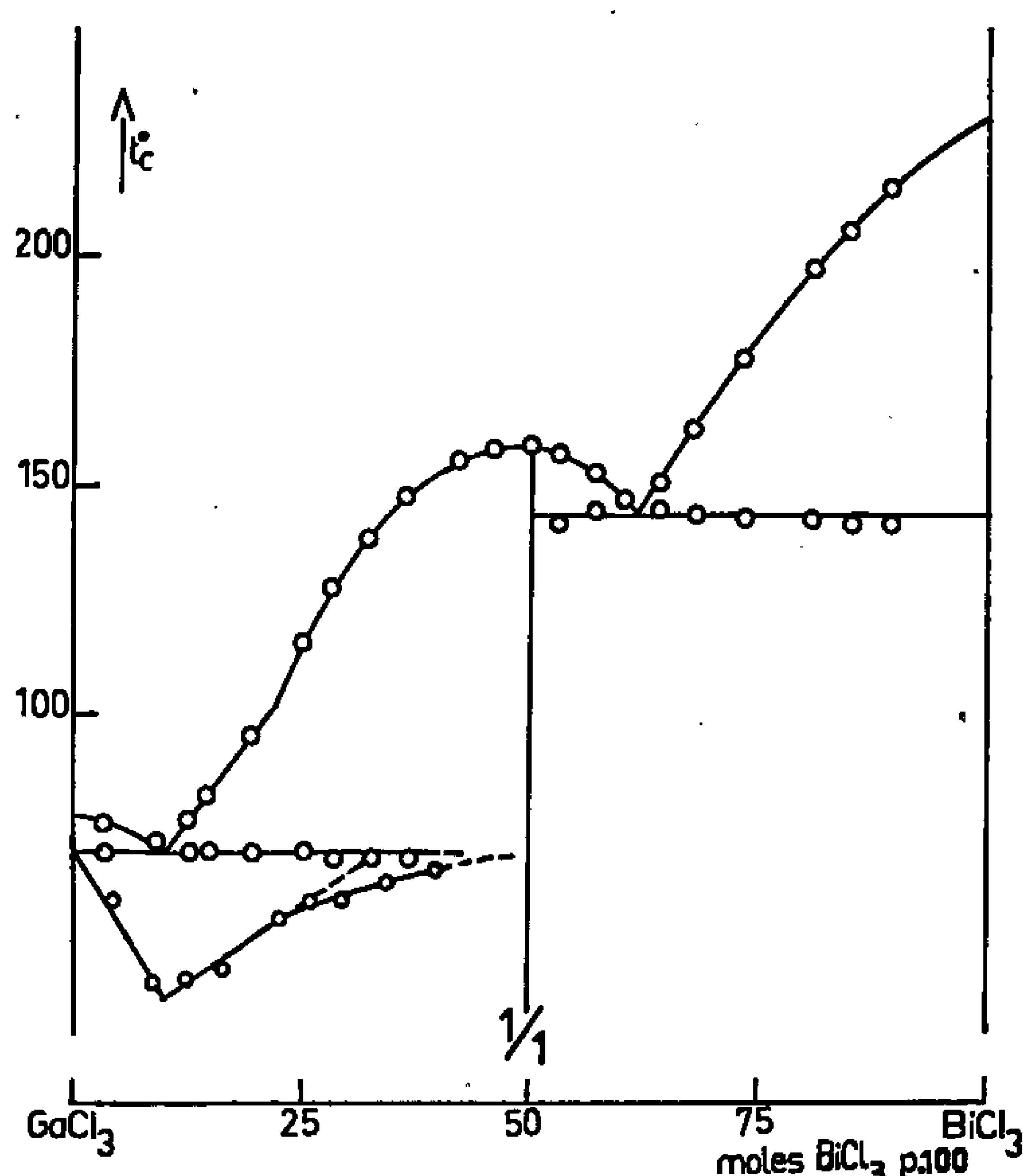


Fig. 1.

mesurée et la valeur donnée par la règle des mélanges manifeste un maximum très accentué au voisinage de 66 moles $BiCl_3$ %, après une faible variation linéaire. Le rapport correspondant, 1/3, n'est pas manifesté par le diagramme de cristallisation.

3. La conductibilité électrique d'une solution de $GaCl_3$ dans l'oxytrichlorure de phosphore augmente par addition de $BiCl_3$ solide et ceci d'une manière sensiblement linéaire. Plusieurs séries d'expériences sont faites à 20°C; la solution la moins concentrée titre initialement 16 mg $GaCl_3$ pour 100 g $POCl_3$ et la plus concentrée 71,9 mg $GaCl_3$ pour 100 g $POCl_3$. Toutes les courbes obtenues présentent une cassure nette pour l'addition de 1 mole $BiCl_3$ pour 2 moles $GaCl_3$, ce qui manifeste l'existence en solution de la combinaison $2\,GaCl_3.BiCl_3$ détectée par analyse thermique des mixtes fondus (*fig.* 3).

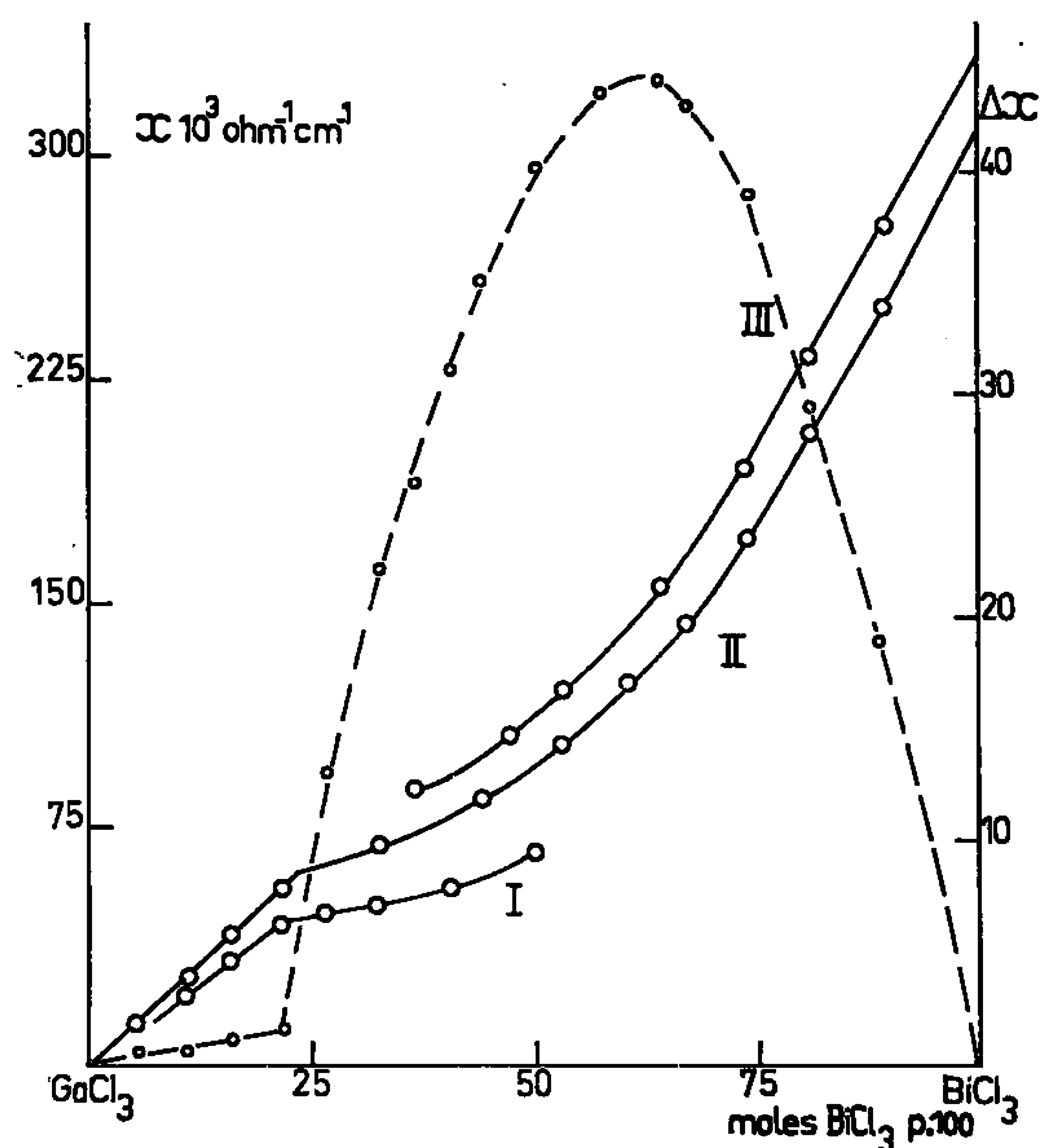


Fig. 2. — Évolution de la conductibilité électrique des mélanges fondus $GaCl_3$-$BiCl_3$ à différentes températures. (I : 183°C; II : 236°C; III : 248°C.) En pointillés : courbe des écarts.

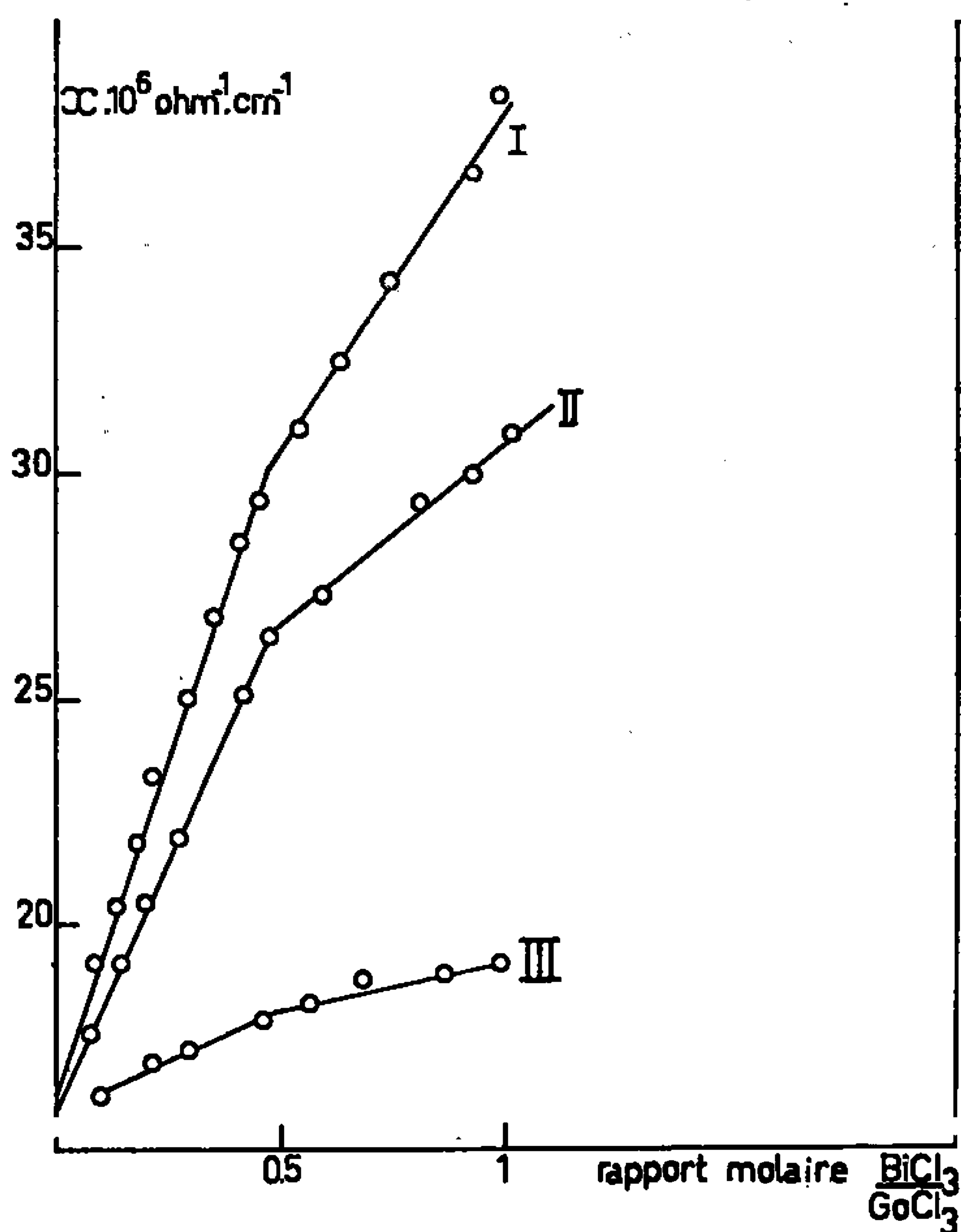


Fig. 3. — Conductibilité électrique des mélanges $GaCl_3.BiCl_3$ dans $POCl_3$ pour des concentrations en $GaCl_3$. (I : 71,9 mg pour 100 g $POCl_3$; II : 32 mg %; III : 16 mg %.)

La conductibilité électrique d'une solution de $BiCl_3$ dans l'oxytrichlorure de phosphore augmente par addition de $GaCl_3$. Ici encore, diverses expériences ont été faites, à 20°C, en variant le titre initial de la solution, en $BiCl_3$ cette fois. Les courbes, sensiblement linéaires si le titre initial est relativement faible, présentent une cassure très nette pour le rapport moléculaire $GaCl_3/BiCl_3 = 1$. On retrouve donc en solution la combinaison $GaCl_3.BiCl_3$ détectée par analyse thermique des mixtes fondus.

La nature des produits mis en jeu impose l'utilisation d'une boîte à gants pour toutes les manipulations.

$GaCl_3$ et $BiCl_3$ ont été préparés par synthèse directe à partir de gallium [1] et de bismuth [2] de grande pureté. Les produits obtenus sont eux-mêmes très purs. Le dosage des deux éléments en témoigne ainsi que la conductibilité de chaque sel fondu.

(*) Séance du 13 mars 1967.

(1) A. Chrétien et J. C. Couturier, *Revue de Chimie minérale*, II, 1965.
(2) Honigschmidt et Birkenbach, *Z. Elektrochem.*, 26, 1920, p. 403.

(*Chaire de Chimie minérale, Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et propriétés des halogénotétracarbonylcobalt* $Co(CO)_4X$ *et de certains de leurs dérivés.* Note (*) de MM. **Marek Pankowski** et **Michaël Bigorgne**, présentée par M. Georges Chaudron.

La préparation des complexes $Co(CO)_4X$ (X = Cl, Br, I) a été réalisée, mais ces produits très instables n'ont pu être isolés. Leurs spectres infrarouges ainsi que ceux de leurs substitués $Co(CO)_{4-n}L_nX$ (n = 1, 2) sont présentés

Les halogénocarbonylmétal sont connus comme dérivés (X = Cl, Br ou I) de presque tous les métaux carbonyle. Cependant les complexes $Co(CO)_4X$, malgré de nombreuses tentatives [(1) à (4)], n'avaient pu être préparés jusqu'à présent.

Nous avons obtenu et caractérisé de façon certaine les complexes $Co(CO)_4X$ en solution dans les carbures saturés, à des températures variant de — 40 à + 25°. Nous n'avons pu les isoler.

Méthodes de préparation. — *a.* $Co(CO)_4I$: à — 40°C, par réaction des complexes $Co(CO)_4PbEt_3$, $Hg[Co(CO)_4]_2$ avec l'iode *sans excès* en solution dans l'hexane; à la température ordinaire, par réaction de $Co(CO)_4SnEt_3$

TABLEAU I.

Fréquences (cm^{-1}) *et attributions des bandes de vibration des complexes* $Co(CO)_{4-n}(PEt_3)_nX$ *en solution dans le cétane.*

Co(CO)₄X. X = I.	Br.	Cl.	Co(CO)₃(PEt₃)X. I.	Br.	Cl.	Co(CO)₂(PEt₃)₂I.
			ν(C—O) : A₁ éq.			
2 115 (m)	2 115 (m)	2 120 (m)	2 053 (tf)	–	–	A₁ 1 973 (F)
			ν(C—O) : A₁ ax.			
2 050	2 062 (f)	2 068 (f)	–	–	–	
			ν(C—O) : E.			
2 046 (TF)	2 042 (TF)	2 046 (TF)	1 977 (TF)	1 978 (TF)	1 976 (TF)	B₁ 1 908 (TF)
			ν(Co—C—O).			
554 (tf)						—40° en solution dans l'hexane
548 (TF)	E					
510 (f)	E					
			ν(Co—C).			
462 (f)	E					
			ν(Co—C).			
433 (f)	A₁					

ou $Co_2(CO)_8$ avec l'iode en solution dans le cétanc. Par ailleurs, les complexes $Co(CO)_4SiCl_3$, $Co(CO)_4SiEt_3$, $Co_4(CO)_{12}$, $Co(CO)_4SnCl_2Co(CO)_4$ à la température ordinaire, ainsi que $Co_2(CO)_8$ à basse température, ont donné des résultats négatifs. Cet ensemble de résultats semble indiquer que la rupture de la liaison Co—M' nécessaire pour la formation de la liaison Co—I, est rendue difficile lorsque cette liaison ([5]) est le siège d'une liaison π ou est accompagnée de liaisons Co—CO pont [$Co_4(CO)_{12}$ et $Co_2(CO)_8$ à basse température ([6]), ([7])], mais d'autres facteurs (influence du solvant) interviennent aussi pour favoriser ou empêcher la réaction.

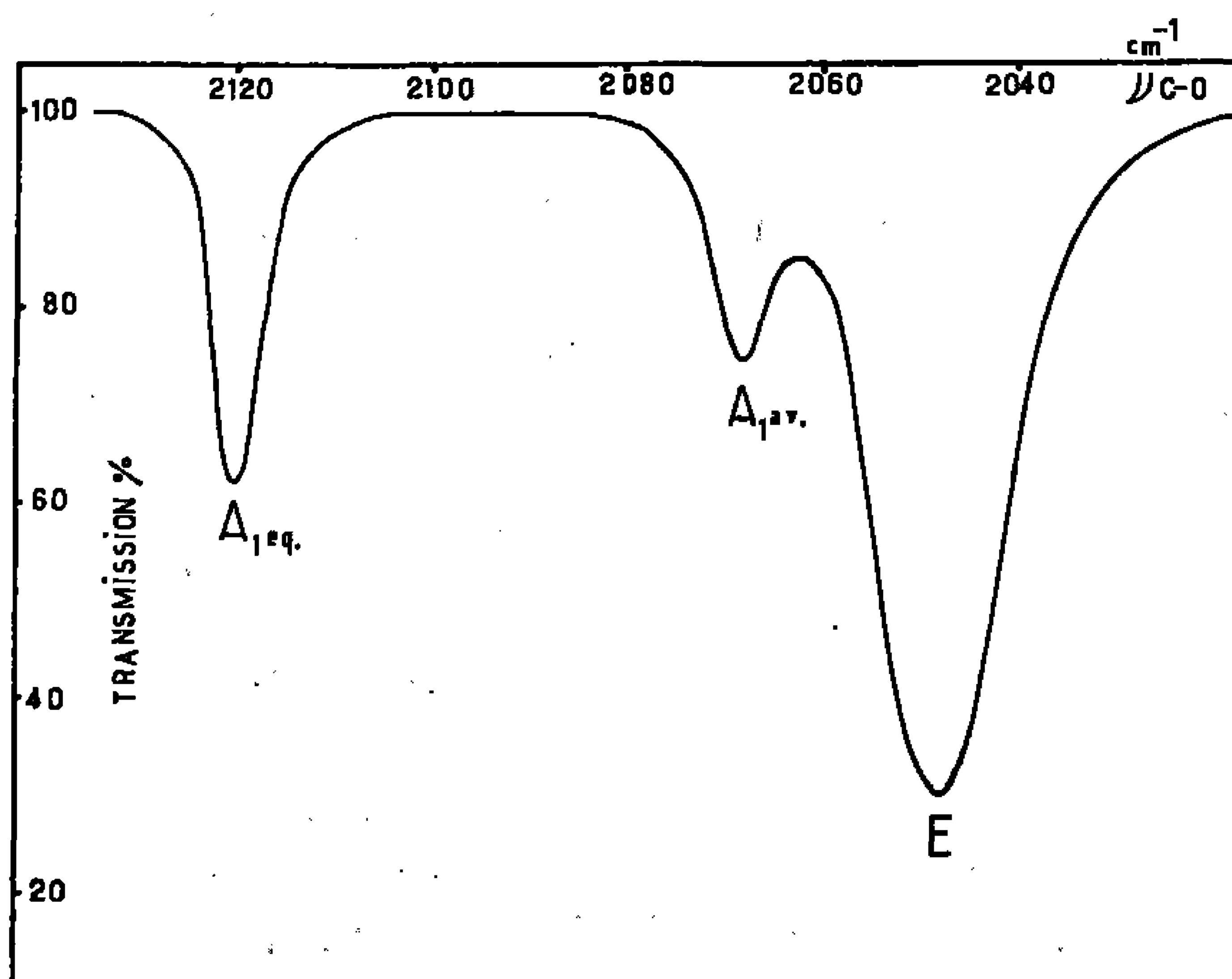


Fig. 1. — Spectre infrarouge du Co (CO)₄Cl (région C—O) en solution dans le cétane.

b. $Co(CO)_4Cl$ et $Co(CO)_4Br$ sont des complexes encore moins stables que $Co(CO)_4I$. Ils sont obtenus à température ordinaire par action des halogènes sur une solution cétanique de $Co(CO)_4SnCl_2Co(CO)_4$; avec d'autres complexes, il y a décomposition des solutions.

Le déroulement des réactions a été suivi par examen spectroscopique. Les fréquences des vibrations (tableau I et *fig.* 1) obtenues sont en parfait accord avec celles qu'on peut attendre de la comparaison avec $Fe(CO)_4I_2$ [([5]), ([8])].

La fréquence C—O moyenne de $Co(CO)_4I$, contenant un seul atome d'iode, est environ 30 cm^{-1} plus élevée que celle du complexe mère $Co_2(CO)_8$ ([7]), alors que celle de *cis*-$Fe(CO)_4I_2$ ([8]), contenant deux atomes d'iode, est environ 58 cm^{-1} plus élevée que celle de $Fe(CO)_5$.

Un deuxième argument, décisif, repose sur la comparaison des complexes obtenus par action d'un halogène sur $Co(CO)_3LPbEt_3$, $Co(CO)_3LSnEt_3$ ou $Co(CO)_3LHgCo(CO)_3L$, (L = PEt_3, $PØ_3$), avec les complexes $Co(CO)_3LX$ (L = $PØ_3$) déjà obtenus précédemment [([4]), ([9])] par une

autre méthode. Nous avons vérifié que les deux composés, préparés par ces deux voies, sont identiques. Il ne subsiste donc pas de doute sur l'identité du $Co(CO)_4I$ préparé.

Les configurations de ces complexes sont évidemment dérivées de la bipyramide trigonale : C_{3v} pour $Co(CO)_4X$ (bandes C—O : $2A_1 + E$) et pour $Co(CO)_3LX$ (bandes C—O : $A_1(tf) + E$) avec L et X en *trans*, et localement C_{2v} pour $Co(CO)_2L_2X$ (bandes C—O : $A_1 + B_1$). Les inten-

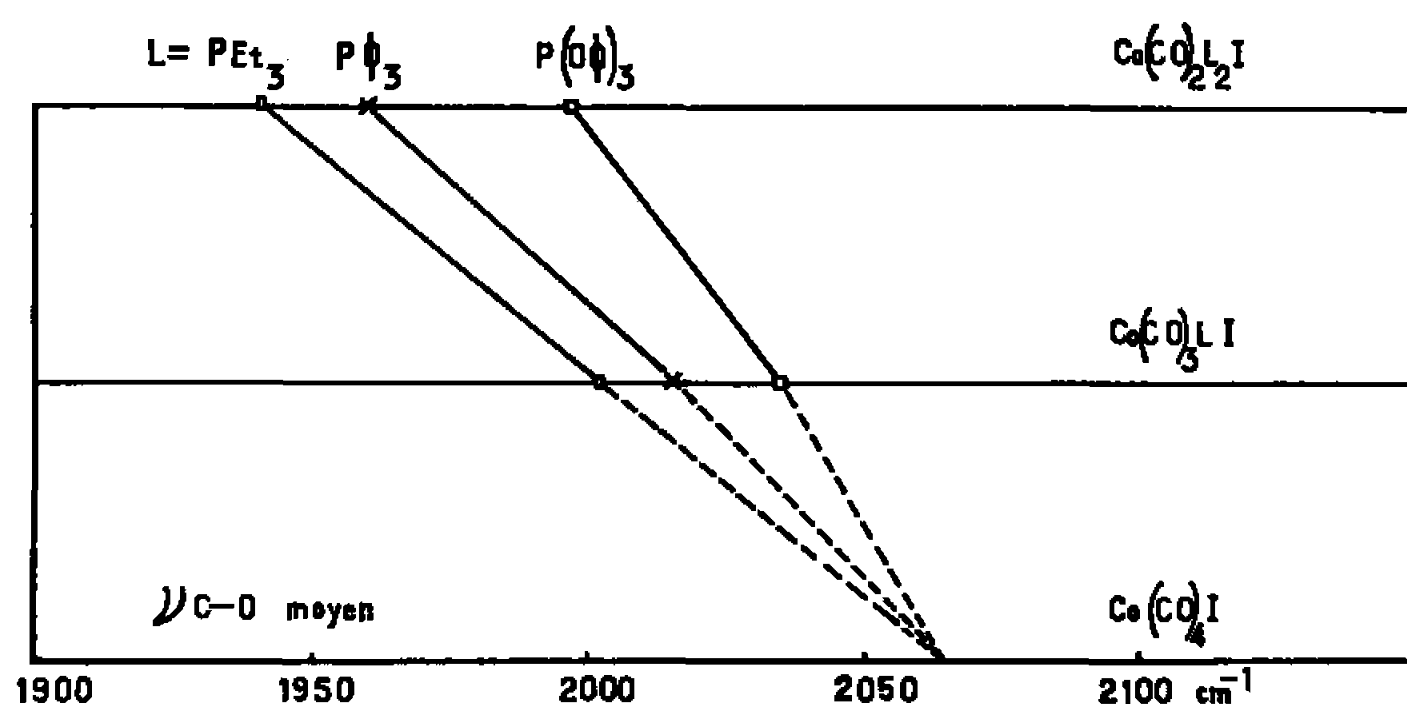


Fig. 2. — Corrélations des fréquences moyennes C—O des complexes $Co(CO)_{4-n}L_nI$.

sités observées pour ce dernier complexe (tableau I) indiquent que les CO forment un angle de 120° ([10]), ainsi que l'avait proposé Hieber ([9]) du nombre de bandes CO en infrarouge et du moment dipolaire.

Les courbes de corrélation des fréquences C—O moyennes des substitués $Co(CO)_{4-n}L_nI$ ($L = PEt_3$ et $PØ_3$, $n = 1, 2$), auxquelles nous avons joint sur la figure 2 les dérivés $P(ØO)_3$ obtenus par Hieber et Duchatsch ([9]), convergent sur la fréquence C—O moyenne de $Co(CO)_4I$, ce qui est un argument supplémentaire en faveur de l'identité de ce produit.

(*) Séance du 20 mars 1967.

([1]) W. Hieber et H. Schulten, *Z. anorg. allgem. chem.*, 232, 1937, p. 17 et 243, 1939, p. 145.
([2]) H. W. Sternberg, I. Wender et M. Orchin., *Anal. chem.*, 24, 1952, p. 174.
([3]) C. E. Coffey, J. Lewis et R. S. Nyholm, *J. chem. Soc.*, 1964, p. 1741.
([4]) R. R. Heck, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, p. 5138.
([5]) O. Kahn et M. Bigorgne, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 973; *J. organomet. Chem.* (sous presse).
([6]) K. Noack, *Spectroch. Acta*, 19, 1963, p. 1925.
([7]) G. Bor, *Spectroch. Acta*, 19, 1963, p. 2065.
([8]) M. Pankowski et M. Bigorgne, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 239.
([9]) W. Hieber et H. Duchatsch, *Chem. Ber.*, 1965, p. 2530.
([10]) A. Reckziegel et M. Bigorgne, *J. organomet. Chem.*, 3, 1965, p. 341.

(Laboratoire de Chimie minérale de l'École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude cristallographique des phases* $Cu_6Si_2S_7$ et Cu_4SiS_4 *du système* Cu_2S-SiS_2. Note de MM. **Daniel Thomas** et **Gabriel Tridot**, présentée par M. Georges Champetier.

Les phases $Cu_6Si_2S_7$ et Cu_4SiS_4, isolées dans le système Cu_2S-SiS_2, sont respectivement monoclinique (a = 16,23 Å, b = 6,32 Å, c = 9,61 Å, β = 92°5, Z = 4, groupe de symétrie C c ou C 2/c) et orthorhombique (a = 12,42 Å, b = 15,21 Å, c = 13,20 Å, Z = 16, groupe de symétrie C mm 2). Chaque structure est caractérisée par un assemblage hexagonal compact d'ions S^{2-}.

Une Note précédente (1) décrit les combinaisons isolées dans le système Cu_2S-SiS_2 : trois d'entre elles $Cu_6Si_2S_7$, Cu_4SiS_4 et Cu_8SiS_6 le sont à l'état monocristallin. La présente Note concerne l'étude cristallographique des deux premières.

$Cu_6Si_2S_7$ est monoclinique : $a = 16{,}23$ Å, $b = 6{,}32$ Å, $c = 9{,}61$ Å, $\beta = 92°\,5$, $Z = 4$. Ces paramètres sont utilisés dans l'indexation du diagramme de poudre (tableau I).

TABLEAU I.

Diagramme de poudre de $Cu_6Si_2S_7$.

I.	$\frac{1}{d^2_{obs}} \cdot 10^4$	$\frac{1}{d^2_{calc}} \cdot 10^4$	h, k, l
tf	148,5	149,6	2 0 0
f	384,3	386,8	$\bar{1}$ 1 1
f	397,6	398,0	1 1 1
f	431,8	432,0	0 0 2
f	559,8	559,2	$\bar{2}$ 0 2
f	581,0	583,5	3 1 0
f	602,7	604,0	2 0 2
f	707,8	708,3	3 1 1
tf	725,6	727,6	1 1 2
TF	987,9	988,0	0 2 0
F	1075	1075	4 0 2
F	1238	1240	$\bar{1}$ 1 3
F	1273	1273	1 1 3
f	1324	1318	5 1 1
f	1356	1345	6 0 0
f	1551	1548	$\bar{2}$ 2 2
mf	1607	1606	3 1 3
f	1686	1672	$\bar{4}$ 2 1
f	1728	1728	0 0 4
f	1828	1833	$\bar{2}$ 0 4

Les conditions d'existence des réflexions laissent le choix entre les groupes de symétrie C c et C 2/c.

L'existence de réflexions dominant nettement les pectre dans les zones $h0l$, $h1l$, $h2l$, $h3l$ indique la présence d'une sous-structure. En ne tenant compte que de ces réflexions, il est possible de définir une maille hexa-

gonale de paramètres $a_H = 3,67$ Å, $c_H = 6,06$ Å ($c/a = 1,650$). Le rapport c/a voisin de 1,633 indique que la sous-structure est constituée par un assemblage hexagonal compact d'ions S^{2-} ($R_{S^{2-}} = 1,84$ Å), analogue à celui de la wurtzite ZnS. Une telle sous-structure permet, comme le montre la figure 1, de définir la maille monoclinique :

$$a = \sqrt{9a_H^2 + 4c_H^2}, \quad b = a_H\sqrt{3} \simeq 2R_{S^{2-}}\sqrt{3}, \quad c = \sqrt{4a_H^2 + c_H^2}.$$

La phase $Cu_6Si_2S_7$ est donc essentiellement ionique, sa structure étant caractérisée par un assemblage hexagonal compact d'ions soufre. Une

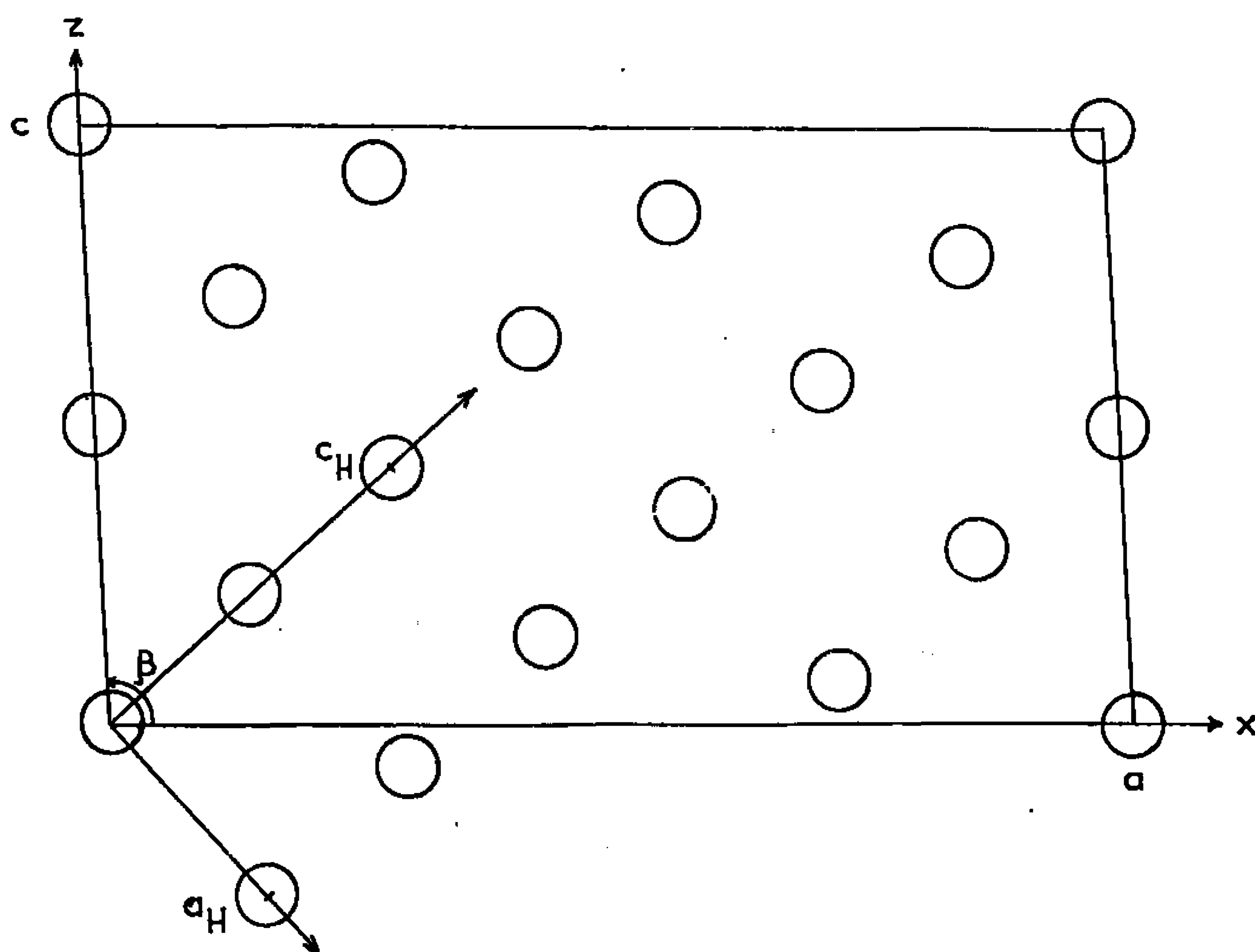


Fig. 1. — Relation entre la maille de $Cu_6Si_2S_7$ et la sous-structure hexagonale.

étude détaillée, mais complexe, étant donné le grand nombre d'atomes de la maille, devrait permettre de préciser la position des atomes métalliques.

Cu_4SiS_4 est orthorhombique : $a = 12,42$ Å, $b = 15,21$ Å, $c = 13,20$ Å, $Z = 16$. Ces paramètres permettent d'indexer le diagramme de poudre (tableau II). Les conditions d'existence des réflexions : zone hkl si $h + k = 2n$, zone $00l$ si $l = 2n$, conduisent au groupe de symétrie C 222_1.

Les rapports des axes : $a/c = 0,941 \simeq 2\sqrt{2}/3$ et $b/c = 1,150 \simeq 2\sqrt{3}/3$ sont caractéristiques d'un assemblage hexagonal compact.

En remarquant que $b \simeq 8\ R_{S^{2-}}$ et $c \simeq 4\sqrt{3}\ R_{S^{2-}}$, il apparaît que cet assemblage est constitué de quatre couches d'ions S^{2-} parallèles au plan yOz. La figure 2 donne la représentation de la maille dans de telles conditions.

Il faut remarquer que la disposition des atomes ne s'accommode pas du groupe de symétrie C 222_1. Or, un examen plus attentif des diagrammes de Weissenberg montre que la réflexion 005 n'est pas totalement absente.

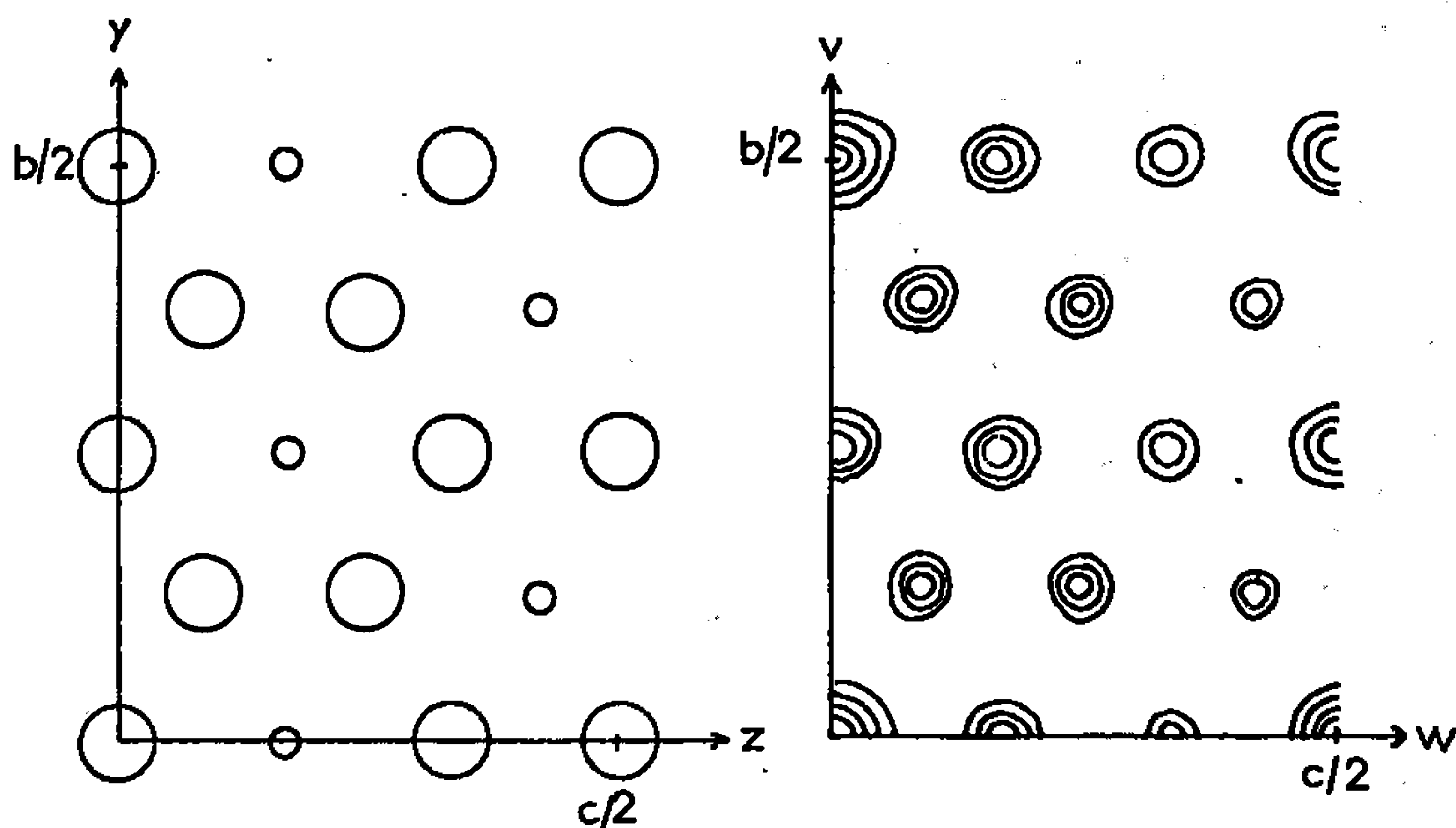


Fig. 2. — Projection sur $y0z$ de Cu_4SiS_4 et projection de Patterson P(0vw).

Il est donc probable que l'axe hélicoïdal [001] n'existe pas, la répartition des atomes étant telle que les intensités de la zone $h00$ avec h impair sont très faibles ou nulles.

Trois groupes sont alors permis C 222, Cmm2 et Cmmm. La reproduction de l'assemblage hexagonal compact dans chacun de ces trois groupes montre que seul Cmm2 convient. La disposition des ions S^{2-} dans le cadre de Cmm2 rappelle beaucoup celle de l'olivine Mg_2SiO_4. Il est donc possible que le cuivre et le magnésium occupent des positions ana-

TABLEAU II.

Diagramme de poudre de Cu_4SiS_4.

I.	$\frac{1}{d^2_{obs}} \cdot 10^4$.	$\frac{1}{d^2_{calc}} \cdot 10^4$.	h, k, l.
mf	161,9	165,3	1 1 1
mf	230,5	230,3	0 2 1
		229,2	0 0 2
mf	316,4	316,6	2 0 1
mF	658,5	661,5	2 2 2
f	690,2	688,7	0 2 3
		692,0	0 4 0
TF	918,6	921,2	0 4 2
		916,8	0 0 4
TF	945,1	951,3	2 4 0
		948,0	2 2 3
mf	969,3	971,2	3 1 0
mf	1006	1009	2 4 1
F	1035	1037	4 0 0
mF	1093	1090	0 2 4
		1095	4 0 1
mF	1196	1200	3 3 2
mF	1265	1266	4 0 2
		1268	4 2 1

logues, au centre des octaèdres formés par les anions, le silicium se trouvant en position tétraédrique.

Le calcul de la fonction de Patterson P(0*vw*) a permis de vérifier l'allure générale de la structure de Cu_4SiS_4 (*fig.* 2). La sous-structure hexagonale compacte y apparaît très clairement.

En conclusion, l'étude cristallographique de deux phases intermédiaires du Cu_2S-SiS_2 permet de mettre en évidence leur caractère ionique. C'est pour cette raison que les agents chimiques sont incapables de différencier les sulfures constituants ([1]), chaque phase réagissant comme un sulfure simple.

(*) Séance du 29 mars 1967.

([1]) J. C. Boivin, D. Thomas et G. Tridot, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1286.

(*Faculté des Sciences, Service de Chimie minérale appliquée,*
B. P. n° 36, *Lille-Distribution, Nord.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude infrarouge de l'ion* $[W(O-O)OCl_4]^{--}$ *dans la région de* 350 *à* 1000 cm^{-1}. Note (*) de M. **Jacques-E. Guerchais** et Mlle **Marie-Thérèse Youinou**, transmise par M. Georges Champetier.

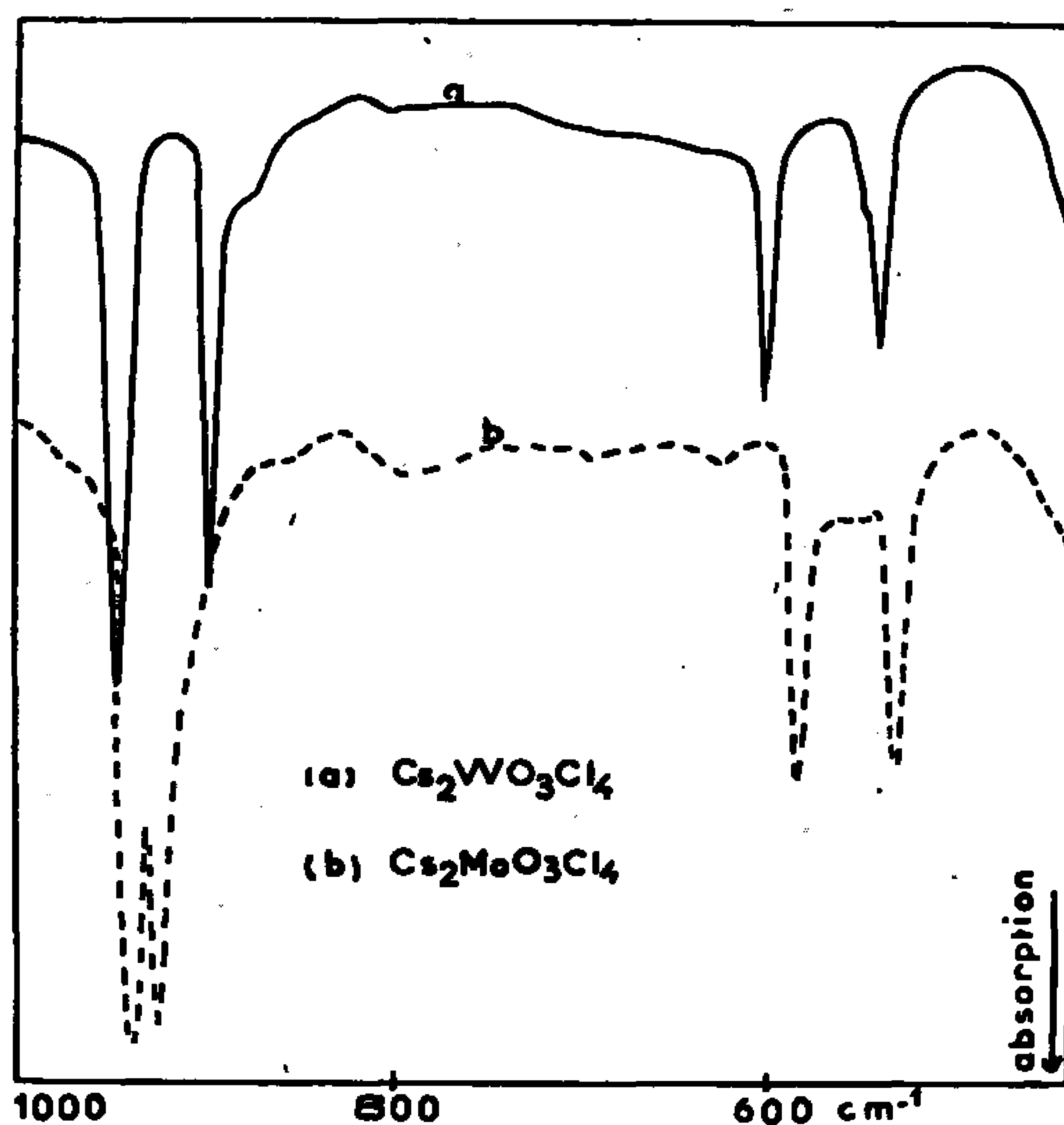
Les auteurs ont calculé un ordre de liaison tungstène-oxygène voisin de 1 et 1,2 dans le groupement métal-peroxyde considéré comme un groupe de symétrie C_{2v} dans l'ion $[W(O-O)OCl_4]^{--}$. Les constantes de force ont été déterminées par la résolution d'équations basées sur l'hypothèse des forces de valence et l'hypothèse des forces centrales.

Jusqu'à présent, une étude assez complète de l'ordre de liaison métal-oxygène avait été faite par F. A. Cotton et R. M. Wing ([1]) pour les composés du molybdène en 1965. En 1966, E. Wendling, par des méthodes spectroscopiques ([2]) et D. Grandjean par la diffraction X ([3]) ont apporté des compléments à ce travail à l'aide de composés contenant respectivement le coordinat chlore et fluor. Pour le tungstène, on connaît depuis longtemps un ordre de liaison de deux dans l'ion WO_4^{2-} où l'on a recouvrement des orbitales p_π de l'oxygène avec les orbitales d_π libres du tungstène; l'ordre est de trois dans l'ion $WOCl_5^{--}$ car deux orbitales d_π peuvent intervenir. Le but de cette Note est de vérifier si cette possibilité peut être envisagée dans de nouveaux complexes, les peroxochlorotungstates du type $M_2^I[W(O-O)OCl_4]$ (avec M=K, NH_4, Rb, Cs) pour les liaisons tungstène-peroxyde.

Le mode de préparation et l'étude radiocristallographique de ces composés seront donnés ultérieurement ([4]). Signalons cependant qu'ils n'avaient pas pu être isolés par E. Wendling ([5]) puisque certaines des préparations calquées sur celles des peroxochloromolybdates ne semblaient pas convenir par suite de la précipitation d'acide tungstique.

Notre étude infrarouge se limite au domaine 1000-400 cm^{-1}; elle a été réalisée avec un spectrographe « Perkin-Elmer 225 ». Nous avons utilisé la méthode du pastillage dans le bromure de potassium et de suspension dans le nujol avec lames de bromure de césium. Dans cette région, l'un de nous a déjà montré que seules les liaisons métal-oxygène intervenaient; les vibrations métal-chlore se produisent dans la partie inférieure à 400 cm^{-1} dans le cas de l'ion $[Nb(O-O)Cl_5]^{--}$ ([6]) ou $[Ta(O-O)Cl_5]^{--}$ ([7]). Nous avons choisi le sel de césium. En réalité, l'expérience montre que le cation a peu d'influence sur le déplacement des bandes d'absorption. C'est avec ce sel qu'on obtient le spectre le plus net et c'est aussi le sel de césium qui a été choisi dans le cas de l'ion $[Mo(O-O)OCl_4]^{--}$. Un simple coup d'œil sur la figure suffit pour voir l'analogie du spectre de l'ion $[W(O-O)OCl_4]^{--}$ (absorption à 948, 899, 603 et 543 cm^{-1}) avec celui du sel isolé par E. Wendling ($Cs_2MoO_3Cl_4$: 940, 925, 585 et 530 cm^{-1}). Ce spectre est une preuve de l'existence de cet ion à l'état solide. On remarque la

présence d'un doublet vers 550 cm⁻¹ qui est spécifique du groupement peroxyde dans ces ions. En particulier ce doublet est absent dans l'ion $[WOCl_5]^{--}$ où une seule bande d'absorption à 960 cm^{-1} due à la fréquence de vibration de valence a été signalée pour la première fois par C. G. Barraclough [12] dans la région étudiée. Par analogie avec le molybdène, cette bande se retrouve à 899 cm^{-1}. Ce doublet est très visible dans le spectre de l'ion $[Nb(O-O)Cl_5]^{--}$ étudié avec R. Rohmer et B. Spinner [6] et $[Ta(O-O)Cl_5]^{--}$ étudié avec R. Rohmer et J. Dehand [7].



Dès les premières études des peroxocomplexes, les spectroscopistes comme W. P. Griffith [8] et nous-mêmes pensions qu'il n'était pas possible d'interpréter, de façon sûre, les spectres sans s'être assurés qu'il n'y ait aucune bande de ce groupement dans l'infrarouge lointain. Ces études ont été faites récemment par E. Wendling [2] non seulement pour les ions du molybdène et du titane, mais aussi pour les ions du niobium et du tantale. Il ne constate pas de bandes supplémentaires à celles que nous avions décelées avec le niobium et le tantale attribuables aux vibrations métal-peroxyde. Nous partirons donc des mêmes conjectures, c'est-à-dire que nous supposerons que les trois bandes d'absorption du groupe C_{2v} se situent dans le domaine étudié.

Calcul des constantes de forces. — Pour la résolution de l'équation de Lagrange, nous partirons de deux hypothèses : d'abord celle des forces centrales (F. C.) puis celles des forces de valence (F. V.) décrites par G. Herzberg [9]. Nous renvoyons à cet auteur pour la résolution des

équations séculaires. Dans le cas du groupe C_{2v} : cycle W(2α)O—O, la théorie des groupes nous permet de trouver trois fréquences de vibrations : l'une de valence symétrique du type $A_1(\nu_1)$, une autre de déformation du type $A_1(\nu_2)$ et une autre de valence asymétrique du type $B_2(\nu_3)$. Dans le cas F. C., l'équation potentielle est donnée par

$$2V = a_{W-O}(Q_1^2 + Q_2^2) + a_{O-O}Q_3^2.$$

Dans le cas F. V., on a

$$2V = a_{W-O}(Q_1^2 + Q_2^2) + K_D\,\delta^2,$$

où V est l'énergie potentielle, a_{W-O}, a_{O-O} et K_D des constantes de forces; Q_1, Q_2, Q_3, les déplacements à partir des distances internucléaires et δ la variation de l'angle 2α. Dans les calculs, on doit tenir compte de l'angle α, cet angle a été choisi d'environ 24° ($\sin\alpha = 0{,}41$) et la longueur de 1,97 Å par souci de comparaison avec les résultats de E. Wendling [2], mais aussi étant donné la grande analogie de paramètres des sels du type $Cs_2[M^{VI}(O-O)OCl_4]$ où M=Mo(a = 10,18 Å) et M=W(a = 10,17 Å) [4] et celle des rayons ioniques du molybdène et du tungstène. Signalons que la valeur de l'angle α choisie est en accord avec celle donnée par R. Stomberg [10] dans le peroxochromate $[Cr(O-O)_2H_2O)]$ en H_2O où $\alpha = 23°$ et plus récemment par D. Grandjean [3] dans le peroxofluoromolybdate $K_2[Mo(O-O)OF_4]$ où $\alpha = 21°45'$. Nous obtenons trois équations et deux inconnues, nous pouvons ainsi vérifier notre hypothèse si nous nous servons de deux équations et si nous comparons nos résultats à la troisième. Dans le tableau, nous avons représenté les deux indexations convenables parmi les six possibles [*voir* [2]], pour les trois bandes d'absorption, la valeur de la constante de force a_{W-O} de la liaison W—O dans les hypothèses F. C. et F. V., la valeur de la constante de force a_{O-O} de la liaison O—O dans F. C., le rapport K_D/l_{W-O}^2 de la constante de force relative à la déformation de l'angle dans F. V. sur le carré de la longueur W—O; dans les trois dernières colonnes, nous donnons la valeur $4\pi^2 m_0(\nu_1^2 + \nu_2^2)$ déduite des fréquences observées et les valeurs calculées dans les hypothèses F. C. et F. V. (m_0-masse atomique de l'oxygène). C'est l'hypothèse F. C. qui semble convenir pour la première indexation et la deuxième hypothèse F. V. pour la deuxième indexation.

Indexation.	543.	603.	948.	a_{W-O} (10^5 dyn/cm).	a_{O-O} (10^5 dyn/cm).	$\frac{K_D}{l_{W-O}^2}$.	Valeur observée $4\pi^2 m_0(\nu_1^2+\nu_2^2)$	Valeur calculée. F. C.	F. V.
1.....	$\bar\nu_1$	$\bar\nu_3$	$\bar\nu_2$	3,33	3,62	3,01	11,25	11,05	10,01
2.....	$\bar\nu_3$	$\bar\nu_1$	$\bar\nu_2$	2,70	5,50	4,58	11,89	14,09	12,52

Dans le cas F. C. (indexation 1), on obtient les fréquences théoriques 553 cm⁻¹ ($\bar\nu_1$), 603 cm⁻¹ ($\bar\nu_3$), 931 cm⁻¹ ($\bar\nu_2$) et dans le cas F. V.

(indexation 2) 543 cm^{-1} ($\bar{\nu}_3$), 571 cm^{-1} ($\bar{\nu}_1$), 1001 ($\bar{\nu}_2$), valeurs comparables aux fréquences expérimentales.

Calcul de l'ordre de la liaison. — Les résultats nous permettent de calculer l'ordre de la liaison tungstène-oxygène. Cet ordre N est donné par $N = a_{W-O}/K_s$ où K_s est égal à 0,288 et représente une constante donnée par la règle du produit de H. Siebert [11]. Pour l'indexation 1, N = 1,16 et pour l'indexation 2, N = 0,94. L'ordre de la liaison est donc voisin ou légèrement supérieur à l'unité.

En conclusion, il semble qu'il faut admettre entre le tungstène et le groupement oxygène-oxygène un caractère σ et un léger caractère π. La faiblesse du caractère π s'interpréterait par une position *cis* entre les oxygènes de l'ion. Dans ce cas, en effet, une orbitale d_π est partagée par deux oxygènes.

(*) Séance du 10 avril 1967.

(1) F. A. Cotton et R. M. Wing, *J. Chem. Soc.*, 4, 1965, p. 867.

(2) E. Wendling, *Thèse*, Strasbourg, 1966; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 8.

(3) D. Grandjean, *Thèse*, Strasbourg, 1966.

(4) M. T. Youinou et J.-E. Guerchais, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).

(5) E. Wendling, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 409; E. Wendling, R. Rohmer et R. Weiss, *Rev. Chim. min.*, 1964, p. 225.

(6) J.-E. Guerchais, *Thèse*, Strasbourg, 1966; J.-E. Guerchais, B. Spinner et R. Rohmer, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 55; J.-E. Guerchais et R. Rohmer, *Congrès de Moscou*, I.U.P.A.C., 1965.

(7) J. Dehand, J.-E. Guerchais et R. Rohmer, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 346.

(8) W. P. Griffith, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 5248; Communication personnelle, Londres, septembre 1965.

(9) G. Herzberg, *Infrared and Raman spectra of polgatomic molecules*, Van Nostrand Company, 1945.

(10) R. Stomberg, *Arkiv för Kemi*, 24, 1965, p. 1.

(11) H. Siebert, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 273, 1953, p. 170; 274, 1953, p. 34; 275, 1954, p. 225.

(12) C. G. Barraclough, J. Lewis et R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 3552.

(Laboratoire de Chimie minérale,
Faculté des Sciences de Brest,
avenue Le Gorgeu, Brest, Finistère.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de l'action de l'anhydride sulfureux sur le lanthane*. Note (*) de M. **Léon Davignon**, présentée par M. Georges Champetier.

La thermogravimétrie et la diffraction X montrent que les produits résultant de l'action de l'anhydride sulfureux sur le lanthane sont successivement $La_2O_2SO_4$ et $La_2(SO_4)_3$. Cette action est limitée par un processus diffusionnel.

L'action de l'anhydride sulfureux pur sur les métaux a été peu étudiée et nous n'avons pas trouvé dans la littérature de publication qui se rapporte à l'étude ici traitée.

Comme les métaux des terres rares s'oxydent très facilement à l'air à la température ambiante, toutes les opérations préliminaires à l'expérimentation ont été effectuées à l'aide d'une boîte à gants en atmosphère d'hélium très pur. Cette précaution nous permet de limiter au maximum une oxydation superficielle et de conserver un lanthane exempt d'oxyde pendant toute la durée de notre étude.

Le lanthane utilisé, d'une pureté de 99,9 % se présente sous forme de limaille en particules fines (passant au tamis ouverture 100 μ).

L'action de l'anhydride sulfureux pur et sec a été suivie par thermogravimétrie et les produits obtenus ont été analysés par diffractométrie X à divers stades de l'avancement de la réaction.

La courbe thermogravimétrique ABCD (*figure*) a été obtenue en montée linéaire de température à la vitesse de 150°C/h, avec un débit gazeux en anhydride sulfureux de 2 l/h. L'attaque débute en A à 460°C, atteint sa vitesse maximale en B à 560°C, puis est stoppée en C aux environs de 850°C pour une augmentation relative de la masse de 55 %. En D, à 900°C, la masse tend à diminuer.

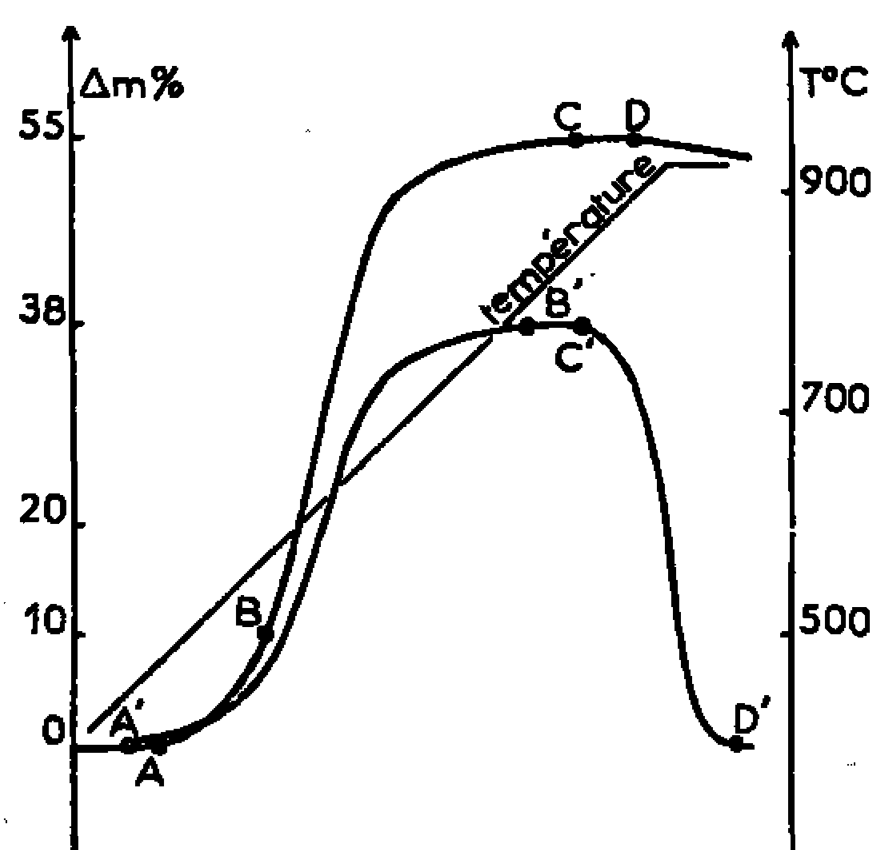
L'analyse aux rayons X des produits montre, quel que soit l'état d'avancement de la réaction, la présence de sulfate basique $La_2O_2SO_4$ et de sulfate $La_2(SO_4)_3$. On observe néanmoins qu'au cours de l'attaque la proportion de sulfate basique augmente plus vite que celle de sulfate. De plus, au point C, l'analyse donne une proportion très faible de lanthane par rapport à l'ensemble.

Ces résultats à eux seuls ne permettent pas d'interpréter le processus réactionnel; ils ont été complétés par les expériences suivantes.

Nous avons, sur le produit correspondant au point C, effectué un broyage. La poudre obtenue a été soumise à l'action de l'anhydride sulfureux dans les mêmes conditions que pour le lanthane. On observe alors une augmentation progressive de la masse au cours de laquelle la proportion de sulfate par rapport au sulfate basique augmente, alors que dans l'attaque directe du métal nous avions constaté l'inverse.

Ce résultat montre que l'action de l'anhydride sulfureux sur le lanthane est ralentie et même stoppée (en apparence) par un phénomène de diffusion. En effet le broyage augmente les surfaces réactives, diminue l'épaisseur des couches des produits déjà formés et permet ainsi aux espèces diffusantes de mieux réagir. De plus, le fait que la proportion de sulfate augmente indique que celui-ci se produit par réaction de l'anhydride sulfureux sur le sulfate basique.

Pour le vérifier, nous avons étudié l'action de l'anhydride sulfureux sur le sulfate basique $La_2O_2SO_4$. Le sulfate basique utilisé provenait de la décomposition thermique du sulfate $La_2(SO_4)_3$ à 900°C [1]. Il se présentait sous forme de poudre très fine (particules de 1 μ de diamètre).



Courbes thermogravimétriques.

Le début de la variation de masse, courbe A'B'C'D', (*figure*) s'observe en A' à 440°C, elle s'arrête en B' à 800°C pour 38 % environ d'augmentation relative. La température continuant à croître on observe en C' à 850°C une diminution qui va en s'accélérant et la masse se stabilise au point D' sur la ligne de base du départ. Il est à noter qu'au cours de la variation de masse entre les points A' et B' on observe un dépôt jaunâtre de soufre sur les parois froides du tube laboratoire.

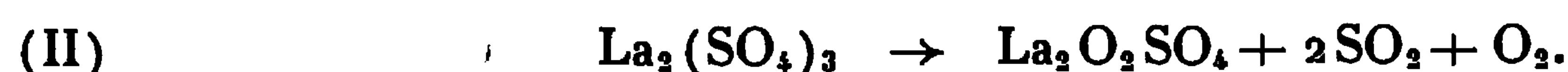
Les spectres de diffraction X nous donnent : au point B' uniquement $La_2(SO_4)_3$, au point D' uniquement $La_2O_2SO_4$. Ces résultats nous permettent de donner la succession des réactions :

de A' en B' on a



(I) $$La_2O_2SO_4 + 3SO_2 \rightarrow La_2(SO_4)_3 + 1/2 S_2;$$

et de C' en D', la réaction de décomposition de $La_2(SO_4)_3$ [1], soit



(II) $$La_2(SO_4)_3 \rightarrow La_2O_2SO_4 + 2SO_2 + O_2.$$

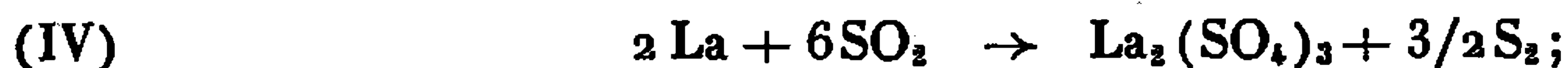
L'ensemble des résultats obtenus nous permet alors de préciser l'action de l'anhydride sulfureux sur le lanthane. En effet, nous pouvons dire :

1° que la réaction qui s'effectue tout d'abord est



(III) $$2La + 3SO_2 \rightarrow La_2O_2SO_4 + S_2;$$

2° que de manière concomitante, le sulfate basique se transforme en sulfate suivant la réaction (I). De sorte que, si les réactions (III) et (I) n'étaient pas limitées par un processus diffusionnel, nous devrions avoir au-dessous de 850°C la réaction globale



(IV) $$2\,La + 6\,SO_2 \rightarrow La_2(SO_4)_3 + 3/2\,S_2;$$

par contre, au-dessus de 850°C le sulfate $La_2(SO_4)_3$ se décompose suivant la réaction (II).

Cette interprétation de l'attaque du lanthane est en accord avec les résultats thermogravimétriques. S'il ne se produisait que du sulfate basique (réaction III) l'augmentation relative de masse ne serait que de 45,7 %; or nous obtenons 55 %, chiffre intermédiaire entre une stœchiométrie correspondant à la réaction (III) et les 102,8 % de la réaction (IV) qui nous donne uniquement du sulfate $La_2(SO_4)_3$.

En conclusion, un schéma réactionnel nouveau a pu être établi dans l'action de l'anhydride sulfureux sur le lanthane. L'évolution des réactions successives est alors régie par un processus de diffusion.

(*) Séance du 10 avril 1967.

(1) G. Pannetier et A. Dereigne, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1850-1854.

(*Laboratoire de Cinétique chimique, Faculté des Sciences de Paris, 1, rue Guy-de-la-Brosse, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Agencements stéroïdes triéniques et activité anabolisante.* Note (*) de MM. **Léon Velluz**, Membre de l'Académie, **Gérard Nominé**, **Jean Mathieu**, **Robert Bucourt**, **Lucien Nédélec**, **Michel Vignau** et **Jean-Claude Gasc**.

Lors de publications antérieures [(1) à (7)], nous avons fait connaître une nouvelle classe de structures stéroïdes, les dérivés oxo-3 triéniques-4.9.11, tant du point de vue des voies d'accès [(1) à (4)] qu'à l'égard de leur intérêt biologique [(4) à (7)]. Parmi eux, une méthyltriénolone (I), congénère de la méthyltestostérone, s'est révélée être l'anabolisant le plus actif jusqu'ici connu [(6), (7)]. Notre intention, avec la présente Note,

Tableau A.

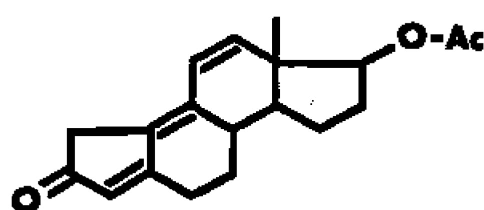
	R_1.	R_2.	R_3.	R_4.	F (°C).	$[\alpha]_D$.
I......	CH_3	OH / CH_3	H	O=	170	—60 (0,5 % EtOH)
II.....	CH_3	O—CH_2—O—CH_3 / H	H	O=	106	+20 (0,5 % EtOH)
III....	CH_3	O—(cycle tétrahydropyrannique, O) / H	H	O=	102	—23 (0,6 % MeOH)
IV....	CH_3	OH / CH_3	H	CH_2—O / CH_2—O (cétal)	112	—170 (0,6 % MeOH à 1 ‰ pyridine)
V.....	CH_3	O—CH_2—O—CH_3 / H	H	CH_2—O / CH_2—O (cétal)	90	—103 (1 % EtOH à 1 ‰ pyridine)
VI....	CH_3	OH / CH_3	H	CH_2(OH)—CH_2—N=	175	—109 (0,7 % EtOH)
VII...	CH_3	OH / CH_3	Cl	O=	156	+411 (0,5 % MeOH)
VIII...	CH_3	OH / CH_3	O(cycle)N—	O=	190	+197 (0,5 % EtOH)
IX....	C_2H_5	OH / CH_3	H	O=	154	—42 (0,7 % EtOH)

est de décrire certains des principaux stéroïdes triéniques que nous avons préparés, et qui se situent dans le même domaine d'action que la méthyltriénolone (I).

Plusieurs types de variations ont été effectués sur la molécule de base triénique. Nous n'insistons pas ici sur la préparation des dérivés fonctionnels dont quelques exemples seulement ont été réunis dans le tableau A. Par contre, les stéroïdes triéniques qui figurent sur le tableau B ont été élaborés à la faveur de modifications appropriées des protocoles de synthèse

TABLEAU B.

	Z.	R_2.	R_5.	R_6.	F(°C).	$[\alpha]_D$.
X	—CH_2—	O—Ac / H	CH_3	H	120	—102 (0,3 % EtOH)
XI	—CH_2—	OH / CH_3	H	CH_3	173	—125 (0,6 % MeOH)
XII	—O—	O—Ac / H	H	H	110	+61 (0,5 % $CHCl_3$)
XIII	—O—	O—CH_2—O—CH_3 / H	H	H	111	+34 (0,5 % $CHCl_3$)



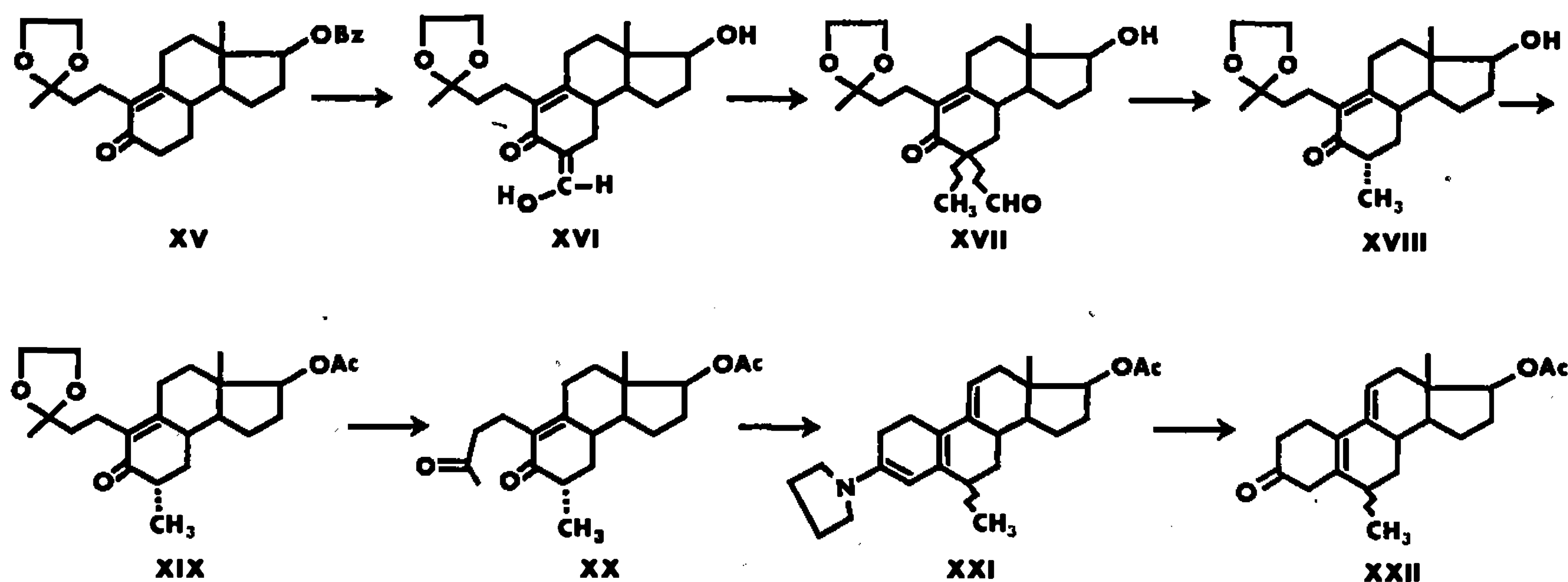
XIV. — F 150°; $[\alpha]_D$ — 41° (0,7 % $CHCl_3$).

totale que nous avions antérieurement publiés; nous décrivons ainsi successivement l'accès aux composés méthylés en 6 α et 7 α, au dérivé 2-oxa et à un homologue A-nor.

1. Pour accéder à l'oxo-3 méthyl-6 α acétoxy-17 β estratriène-4.9.11, X, nous avons exploité l'intermédiaire tricyclique de synthèse totale, XV, dont la position 6 est activée par la présence d'une fonction cétonique en 5 et dans lequel la cétone en 3 est temporairement masquée par cétalisation [([8]), ([9])]. Cependant, pour défavoriser la méthylation en 10 ([10]) au profit du carbone 6, on a accru l'activation sur ce dernier sommet en procédant intermédiairement à la formylation du méthylène, selon la séquence : XV → XVI → XVII → XVIII.

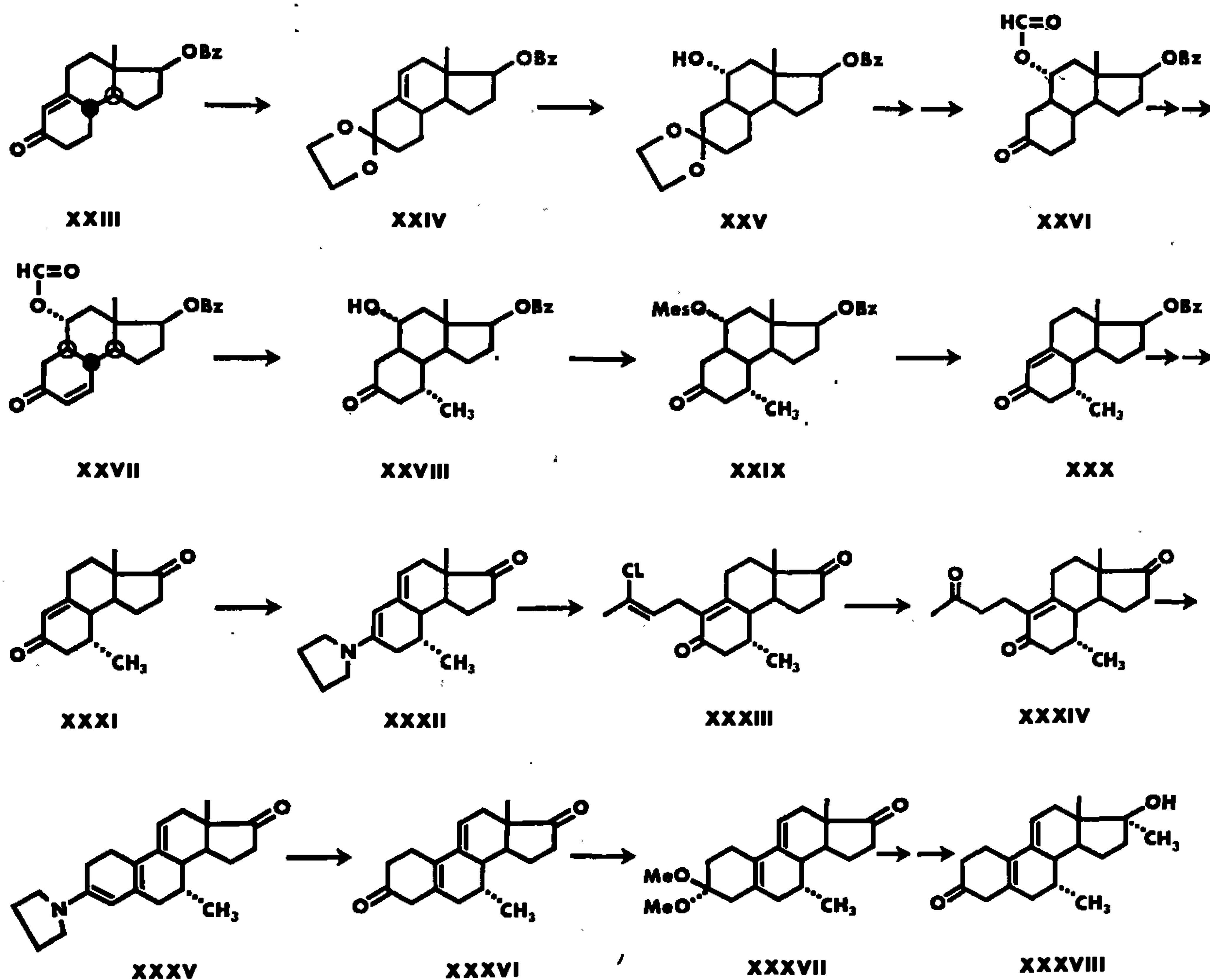
L'hydroxyle en 17 étant acétylé, XIX, et la cétone en 3 libérée, XX, la cyclisation en pyrrolidine conduit à la triénamine, XXI, dont l'hydrolyse

par l'acide acétique aqueux, à froid, fournit la diénone déconjuguée, XXII. Par déshydrogénation de cette dernière à l'aide de dichloro-2.3 dicyano-5.6 quinone en dioxane, on parvient au triène attendu, X. La cyclisation par la pyrrolidine s'accompagne ici d'une épimérisation en 6, créant un mélange



— sensiblement à parties égales — des dérivés 6 α et 6 β-méthylés, lequel n'est résolu qu'au stade final.

2. C'est à un composé tricyclique, XXIII, également issu de synthèse totale ([11]), que nous avons fait appel pour atteindre le stéroïde triénique 7 α-méthylé, XI.

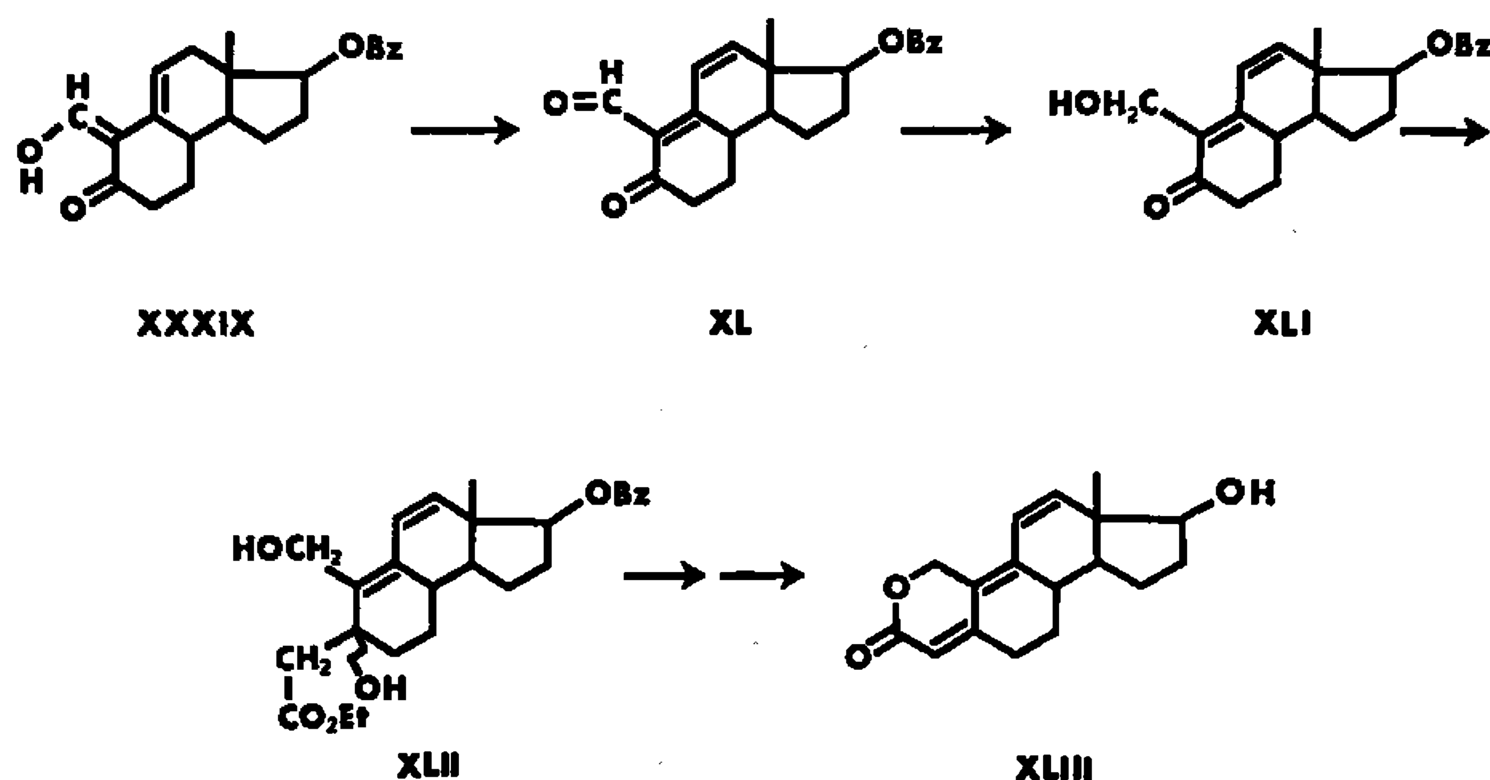


La double liaison de la cétone conjuguée, XXIII, déplacée en 9.11 par cétalisation, XXIV, est hydratée en 11 α, XXV, par la méthode de Brown ([12]). Après clivage de la fonction cétal et blocage de l'hydroxyle par l'acide formique, XXVI, on crée une double liaison en 6.7 par bromuration et débromhydratation, XXVII. Une addition 1.4 du bromure de méthylmagnésium, induite par le chlorure cuivreux, conduit au dérivé 7 α-méthylé, XXVIII.

A ce stade, on a pu vérifier la configuration du méthyle en 7 par réduction en alcool de la cétone en 5. Cette transformation s'accompagne, en R. M. N. (60 MHz), d'un déplacement du pic du méthyle en 7 de 15 Hz vers les bas champs. Ce phénomène traduit une interaction métadiaxiale entre le méthyle en 7 et l'hydroxyle en 5 et assure de l'orientation axiale α.

La double liaison 9.10 est ensuite régénérée par mésylation de l'hydroxyle, XXIX, puis traitement au bromure de lithium dans le diméthylformamide, XXX.

Le benzoate en 17 saponifié, puis l'hydroxyle oxydé, XXXI, l'action de la pyrrolidine conduit à la formation sélective de la diénamine, XXXII. Celle-ci, condensée avec le dichloro-1.3 butène-2, donne le composé XXXIII dont l'hydrolyse du chlore vinylique fournit la tricétone, XXXIV, aisément cyclisée par la pyrrolidine en triénamine tétracyclique, XXXV. La fonction cétonique en 3, libérée par hydrolyse, XXXVI, est cétalisée sélectivement par le méthanol chlorhydrique, XXXVII, pour permettre l'addition du bromure de méthylmagnésium en 17. Après décétalisation en 3, la diénone déconjuguée 7 α-méthylée, XXXVIII, est soumise à la déshydrogénation par la dichloro-2.3 dicyano-5.6 quinone pour atteindre finalement l'oxo-3 diméthyl-7 α.17 α hydroxy-17 β estratriène-4.9.11, XI.



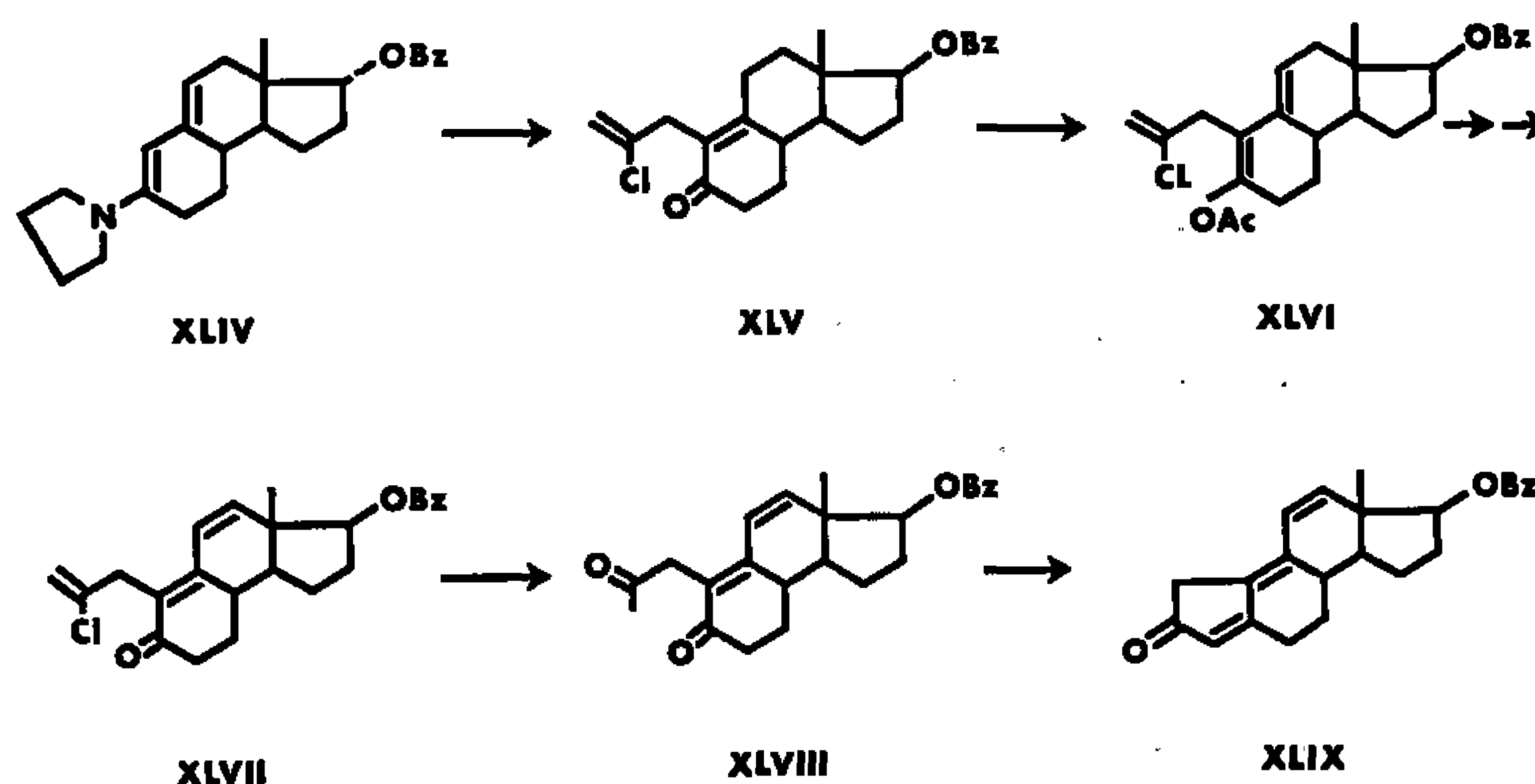
3. L'obtention des dérivés triéniques 2-oxa, XII et XIII, a bénéficié du fait que nous disposions au laboratoire de l'aldéhyde cétodiénique tricyclique, XL, obtenu par action de la dichloro-2.3 dicyano-5.6 quinone

sur l'hydroxyméthylène cétone insaturée, XXXIX, elle-même issue de la cétone conjuguée, XXIII, par réaction d'Arnold ([13]) suivie d'hydrolyse.

La fonction aldéhydique est préalablement réduite sélectivement par le borohydrure de sodium, XLI, pour laisser seul le carbonyle en 5 réagir, selon Reformatsky, sur le bromacétate d'éthyle et conduire au diol diester, XLII. Par saponification puis traitement à l'acide chlorhydrique on aboutit à la lactone triénique, XLIII. L'acétate XII est préparé à l'aide de l'anhydride acétique en pyridine et le formal mixte XIII est obtenu par l'action du chlorodiméthyléther au sein du diméthylformamide.

4. Quant au dérivé triénique A-nor, XIV, la voie de préparation empruntée est analogue à celle que nous avons publiée pour le composé I ([1]).

La diénamine XLIV, issue de XXIII, est condensée sur le dichloro-1.2 propène-2, XLV; l'acétate d'énol XLVI est bromé puis débromhydraté. La diénone obtenue, XLVII, est soumise à l'action de l'acide sulfurique pour hydrolyser le chlore vinylique de la chaîne, XLVIII. Enfin, un



traitement par le ter-amylate de potassium dans le toluène à 80° provoque la cyclisation en triénone, XLIX. On accède à l'acétate, XIV, par saponification du benzoate de XLIX dans la potasse méthanolique au reflux puis par acétylation à l'aide de l'anhydride acétique dans la pyridine.

Les stéroïdes triéniques ici décrits ont fait l'objet d'une étude approfondie dans le domaine biologique. Il ressort des résultats obtenus que tous les produits examinés témoignent de propriétés androgènes-anabolisantes plus ou moins intenses. Aucun, toutefois, n'a jusqu'ici dépassé en activité celle qui avait été reconnue à la méthyltriénolone, I.

(*) Séance du 10 avril 1967.

([1]) L. Velluz, G. Nominé, R. Bucourt et J. Mathieu, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 569

([2]) R. Joly, J. Warnant, J. Jolly et J. Mathieu, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5669.

([3]) G. Nominé, R. Bucourt, J. Tessier, A. Pierdet, G. Costerousse et J. Mathieu, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4545.

([4]) L. VELLUZ, J. MATHIEU et G. NOMINÉ, *Tetrahedron*, 1966, suppl. 8, Part. II, p. 495.
([5]) TH. FEYEL-CABANES, *C. R. Soc. Biol.*, , 157, 1963, p. 1428.
([6]) J. TRÉMOLIÈRES et L. VELLUZ, *Bull. Acad. Nat. Méd.*, 149, 1965, p. 14.
([7]) TH. FEYEL-CABANES, *Ann. Endocrinol.*, 26, 1965, p. 95.
([8]) L. VELLUZ, G. NOMINÉ, G. AMIARD, V. TORELLI et J. CÉRÈDE, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3086.
([9]) G. NOMINÉ, R. BUCOURT et A. PIERDET, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1823.
([10]) L. VELLUZ, G. NOMINÉ, J. MATHIEU, E. TOROMANOFF, D. BERTIN, R. BUCOURT et J. TESSIER, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1293.
([11]) L. VELLUZ, G. NOMINÉ, J. MATHIEU, E. TOROMANOFF, D. BERTIN, J. TESSIER et A. PIERDET, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1084.
([12]) G. ZWEIFEL et H. C. BROWN, *Organic Reactions*, John Wiley, N. Y., 13, 1963, p. 1.
([13]) Z. ARNOLD et J. ZEMLICKA, *Proc. Chem. Soc.*, 1958, p. 227.

(102, *route de Noisy, Romainville, Seine-Saint-Denis.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Le chlorure de gallium et le chlorure d'indium comme catalyseurs dans certaines réactions de la chimie organosilicique.* Note (*) de M. RAYMOND CALAS (¹), présentée par M. Charles Dufraisse.

Le chlorure de gallium est un catalyseur très efficace dans la scission des éthers oxydes par des chlorotrialkylsilanes et dans la réaction des trialkylhydrogénosilanes avec les cétones, alors que dans les mêmes conditions le chlorure d'aluminium donne des résultats faibles ou nuls. Le chlorure d'indium est beaucoup moins actif que le chlorure de gallium et il oriente d'une manière différente le deuxième type de réaction.

Le chlorure de gallium a été utilisé comme catalyseur dans certaines réactions de la Chimie organique. Ainsi H. Ulich (²) signale que des quantités plus petites de chlorure de gallium sont plus efficaces que le chlorure d'aluminium dans les réactions de Friedel et Crafts (synthèse de cétones et d'hydrocarbures).

Nous avons constaté que la scission des éthers oxydes par les chlorotrialkylsilanes peut être réalisée en présence de chlorure de gallium sous pression normale. D'autre part, le chlorure de gallium est le catalyseur de beaucoup le plus puissant dans la réaction des trialkylhydrogénosilanes avec les cétones. Le chlorure d'indium, dans ces deux types de réaction, est très nettement moins efficace que le chlorure de gallium, et oriente différemment la réaction des trialkylhydrogénosilanes sur les cétones. Le chlorure d'aluminium donne, dans les mêmes conditions, des résultats faibles ou nuls.

1. SCISSION DES ÉTHERS OXYDES. — La scission des éthers oxydes par le tétrachlorure et le tétrabromure de silicium ainsi que par des halogénosilanes a fait l'objet de divers travaux.

La plupart des réactions ont lieu sous pression. Cependant le tétrahydrofuranne réagit sur le tétrachlorure de silicium, en présence de chlorure de zinc, au reflux (³).

Nous avons effectué des essais sur deux types d'éthers oxydes en présence de chlorure de zinc, d'aluminium, d'indium ou de gallium. Les réactions sont effectuées au reflux.

1° *Réaction sur l'anisole.* — La réaction est la suivante :



$$C_6H_5OCH_3 + R_3SiCl \xrightarrow{Cat.} C_6H_5OSiR_3 + CH_3Cl \nearrow$$

Nous opérons avec des quantités équimolaires d'anisole et de chlorotrialkylsilane (0,1 mole).

a. Chlorotriméthylsilane et anisole :

	Catalyseur : chlorure de			
	Ga.	In.	Al.	Zn.
Poids de Cat. (g)	0,4	0,6	1	1
t° bain de chauffage	180	180	180	180
Durée de réaction (h)	19	48	36	24
Rdt en $C_6H_5OSi(CH_3)_3$ (%)	75	9	Traces	0

b. Chlorotriéthylsilane et anisole :

	Catalyseur : chlorure de			
	Ga.	In.	Al.	Zn.
Poids de Cat. (g)	0,2	0,3	1	1
t° bain de chauffage	180	180	180	180
Durée de réaction (h)	4	5	17	24
Rdt en $C_6H_5OSi(C_2H_5)_3$ (%)	83	72	9	0

Dans les deux cas, à côté du phénoxytrialkylsilane, on récupère la quantité attendue des produits qui n'ont pas réagi.

2° *Réaction sur l'oxyde de butyle.* — En présence de chlorure de gallium, le chlorotriméthylsilane ne provoque pas, sous pression normale, la scission de l'oxyde de butyle; celle-ci est effective avec le chlorotriéthylsilane mais alors que dans l'anisole une des liaisons C—O est stabilisée par conjugaison avec le noyau, on observe ici la scission des deux liaisons C—O, suivant la réaction



$$({}_nC_4H_9)_2O + 2\,(C_2H_5)_3SiCl \xrightarrow{\text{Cat.}} 2\,{}_nC_4H_9Cl + (C_2H_5)_6Si_2O.$$

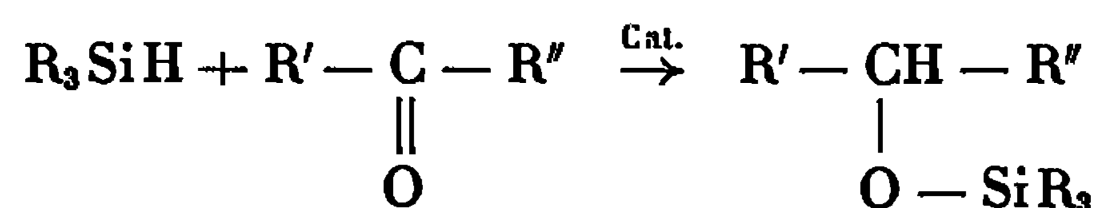
On chauffe dans un bain d'huile à 190°, pendant 24 h :

0,2 mole de $(C_2H_5)_3SiCl$;
0,1 mole de $({}_nC_4H_9)_2O$;
chlorure de gallium : 1 g.

On obtient 60 % d'un mélange de ${}_nC_4H_9Cl$ et $(C_2H_5)_6Si_2O$ et 35 % de produits qui n'ont pas réagi.

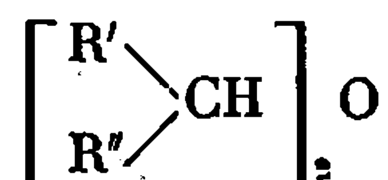
Les chlorures d'aluminium, d'indium et de zinc sont sans action.

2. Action des trialkylhydrogénosilanes sur les cétones. — MM. Calas, Frainnet et Bonastre [4] ont montré que l'addition des trialkylhydrogénosilanes aux cétones s'effectuait en présence de chlorure de zinc. Nous avons repris l'étude de ces réactions en utilisant comme catalyseur les chlorures de gallium et d'indium. La réaction générale est la suivante :



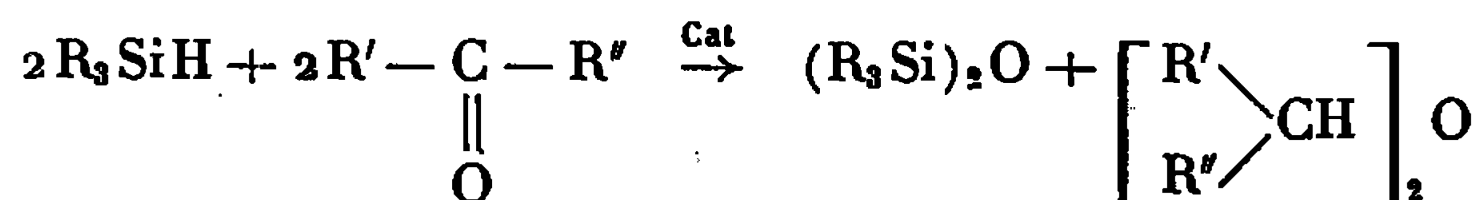
$$R_3SiH + R'-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R'' \xrightarrow{\text{Cat.}} R'-\underset{\underset{O-SiR_3}{|}}{CH}-R''$$

En fait, nous avons montré que dans certains cas, il apparaissait des proportions importantes d'éther oxyde



$$\left[{}^{R'}_{R''}\!\!>CH\right]_2 O$$

et d'hexaalkyldisilylmonoxane $(R_3Si)_2O$ suivant la réaction globale



$$2\,R_3SiH + 2\,R'-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R'' \xrightarrow{\text{Cat}} (R_3Si)_2O + \left[{}^{R'}_{R''}\!\!>CH\right]_2 O$$

Nous avons réalisé nos expériences essentiellement avec le triéthylsilane et constaté, avec des cétones de divers types, que l'activité du chlorure de gallium dans la réaction d'addition est sans commune mesure avec celle d'autres chlorures métalliques.

1° *Acétone* (0,1 mole) + *triéthylsilane* (0,1 mole) :

	Catalyseur : chlorure de			
	Ga.	In.	Zn.	Al.
Poids de Cat. (g)	0,2	0,2	0,35	0,2
t^o bain de chauffage	75	75	75	75
Durée de réaction	2 h 30	4 h	96 h	20 h
Rdt alcoxysilane (%)	77	Traces	68	0
» siloxane (%)	8	49	15	0
» éther oxyde (%)	10	49	16	0

2° *Pentanone*-3 (0,1 mole) + *triéthylsilane* (0,1 mole) :

	Catalyseur : chlorure de			
	Ga.	In.	Zn.	Al.
Poids de Cat. (g)	0,2	0,2	0,5	0,3
t^o bain de chauffage	Ambiante	75	95	110
Durée de réaction	5 mn	8 h	22 h	24 h
Rdt alcoxysilane (%)	98	86	81	Traces
» siloxane (%)	0	6	8	0
» éther oxyde (%)	0	6	8	0

3° *Cyclohexanone* (0,1 mole) + *triéthylsilane* (0,1 mole) :

	Catalyseur : chlorure de			
	Ga.	In.	Zn.	Al.
Poids de Cat. (g)	0,2	0,2	0,5	0,3
t^o bain de chauffage	Ambiante	95	95	150
Durée de réaction	5 mn	20 h	48 h	48 h
Rdt alcoxysilane (%)	98	50	70	0
» siloxane (%)	Traces	26	17	0
» éther oxyde (%)	»	23	13	0

4° *Acétophénone* (0,1 mole) + *triéthylsilane* (0,1 mole) :

	Catalyseur : chlorure de			
	Ga.	In.	Zn.	Al.
Poids de Cat. (g)	0,2	0,2	0,5	0,3
t^o bain de chauffage	50	50	75	75
Durée de réaction	2 h 30	8 h	150 h	80 h
Rdt alcoxysilane (%)	78	46	23	Traces
» siloxane (%)	12	31	8	0
» éther oxyde (%)	7	20	2	0

On remarque qu'en présence de chlorure d'indium il se forme toujours de l'éther oxyde et du siloxane qui sont pratiquement les produits exclusifs de la réaction dans le cas de l'acétone.

Avec l'acétophénone, on isole une proportion d'éther oxyde très inférieure à celle de siloxane, mais par contre on sépare une certaine quantité de styrène.

L'explication de la différence des activités catalytiques des chlorures métalliques considérés paraît difficile. Dans la série homologue des chlorures d'aluminium, de gallium et d'indium, l'activité est de beaucoup la plus grande pour le chlorure de gallium.

D'autre part, la réaction hydrogénosilane-cétone est orientée différemment suivant que le catalyseur est du chlorure de gallium ou d'indium.

L'interprétation de ces résultats nécessiterait l'étude des complexes intermédiaires en ce qui concerne leur facilité de formation, leur structure et leur stabilité.

(*) Séance du 10 avril 1967.

([1]) Avec la collaboration technique de Mlle Françoise Chardac.

([2]) H. Ulich, *Öl u kohle Brennstoff Chem.*, 39, 1943, p. 523; *C. A.*,, 43, p. 2521[6].

([3]) N. I. Shuikin et I. F. Bel'skii, *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 113, 1957, p. 366-367; *C. A.*, 51, 14.669 *b*.

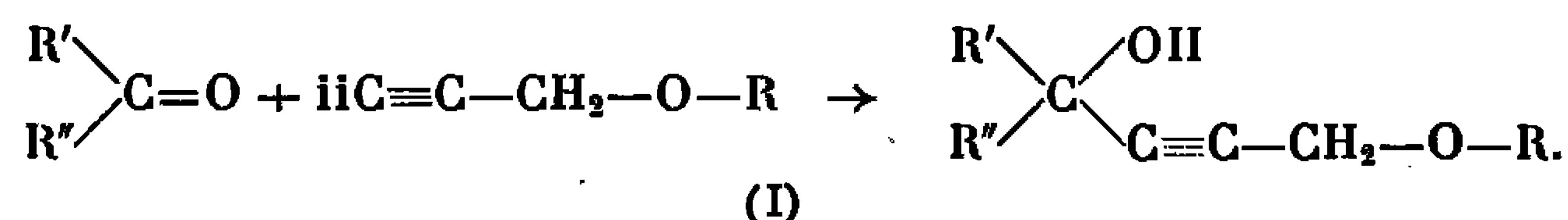
([4]) R. Calas, E. Frainnet et J. Bonastre, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2987.

(Laboratoire de Chimie organique et Laboratoire des Dérivés organiques du Silicium et de l'Étain associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences de Bordeaux, 351, cours de la Libération, Talence, Gironde.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dérivés acétyléniques plurifonctionnels : carbinols tertiaires à fonction alcoxylée et aminoalcoxylée.* Note (*) de M. HENRI MOSKOWITZ, Mme JANINE BLANC-GUÉNÉE et M. MARCEL MIOCQUE, transmise par M. Georges Champetier.

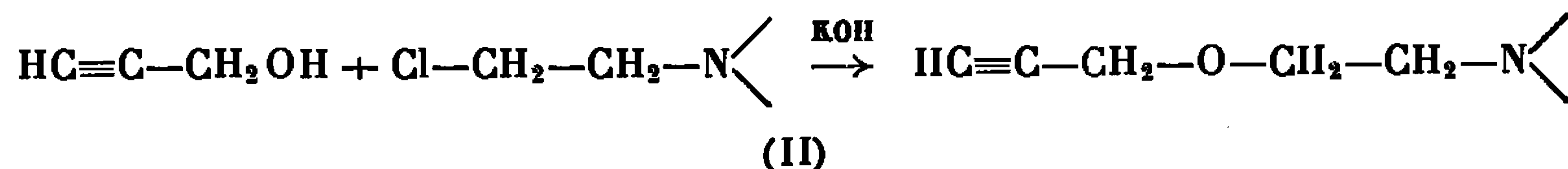
Une nouvelle série d'amines à fonction éther-oxyde $HC{\equiv}C{-}CH_2{-}O{-}CH_2{-}CH_2N{<}$ a été préparée par réaction entre l'alcool propargylique et différentes amines chlorées. Ces composés, ainsi que d'autres éthers oxydes non azotés déjà connus, ont été opposés à diverses cétones aliphatiques ou aromatiques, conduisant ainsi à des alcoxybutynols tertiaires.

Alors que l'éthynylation des cétones par l'alcool propargylique ou les propargylamines a déjà été décrite, il ne semble pas qu'un travail d'ensemble ait été consacré à la réaction entre cétones et éthers oxydes propargyliques :



Or, l'étude des alcools tertiaires acétyléniques à fonction éther oxyde prolonge les recherches poursuivies systématiquement par J. A. Gautier, M. Miocque et divers collaborateurs sur les acétyléniques à fonctions mixtes; leur réactivité et leurs applications [(1), (2), (3)]. Consacrée à la préparation de cette série originale, la présente Note vient donc ajouter un nouvel élément à un travail d'ensemble.

Plusieurs éthers oxydes de l'alcool propargylique sont déjà connus [(4), (5) (6)]. Ils ont été préparés par réaction entre phénate ou alcoolate alcalin et dérivé halogéné. Nous avons appliqué cette méthode aux homologues aminés non encore décrits. Les meilleurs rendements ont été observés en faisant réagir à chaud l'alcool propargylique avec une amine chlorée, en présence de potasse.



Nous avons préparé ainsi les éthers oxydes $HC{\equiv}C{-}CH_2{-}O{-}R$:

R.	Rdt (%).	É (°C/mm Hg).
$-CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2$	55	84/18
$-CH_2-CH_2-N(iso\text{-}C_3H_7)_2$	58	100/12
—CH₂—CH₂—N(morpholino, cycle avec O)	62	125/16
—CH₂—CH₂—N(pipéridino)	51	110/17

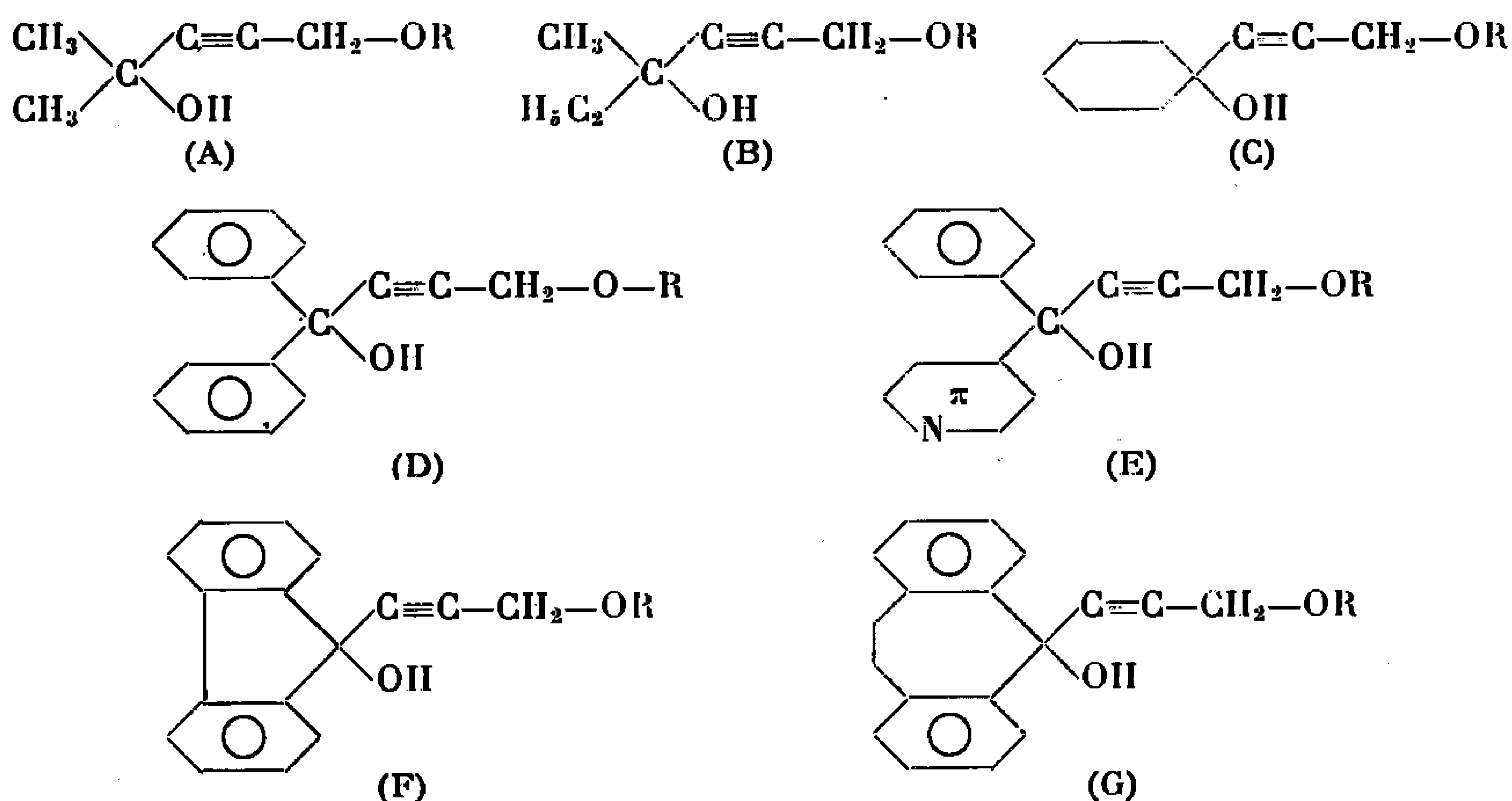
TABLEAU I.

Série.	R.	Technique.	Rdt (%).	Constantes É (°C/mm Hg).
(A).....	C_4H_9	*c*	17	105/0,05
(A).....	C_6H_5	*c*	63	115/0,1
(A).....	$CH_2CH_2N(iso\text{-}C_3H_7)_2$	*c*	25	100/0,1
(A).....	CH_2CH_2N	*c*	45	112/0,1
(A).....	CH_2CH_2N O	*b*	33	122/0,05
(B).....	C_6H_5	*a*	34	120/0,8
(B).....	$CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$	*a*	35	125/15
(B).....	$CH_2CH_2N(iso\text{-}C_3H_7)_2$	*a*	48	120/0,1
(B).....	CH_2CH_2N	*a*	31	171/10
(B).....	C_4H_9	*a*	32	104/1
(C).....	C_6H_5	*a*	33	148/0,1
(C).....	$CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$	*a*	33	130/0,1
(C).....	$CH_2CH_2N(iso\text{-}C_3H_7)_2$	*a*	30	165/0,05
(C).....	CH_2CH_2N	*a*	33	171/0,6
				F (°C).
(C).....	CH_2CH_2N O (oxalate)	*a*	45	146
(D).....	$CH_2CH=CH_2$	*a*	47	64
(D).....	C_6H_5	*a*	45	84
(D).....	CH_2CH_2N	*a*	68	130
(D).....	CH_2CH_2N O	*a*	70	116
(E).....	C_4H_9	*a*	30	84
(E).....	$CH_2CH=CH_2$	*a*	65	116
(E).....	C_6H_5	*a*	43	122
(E).....	$CH_2CH_2N(iso\text{-}C_3H_7)_2$	*a*	40	92
(E).....	CH_2CH_2N	*a*	56	90
(F).....	C_6H_5	*a*	50	122
(F).....	$CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$	*a*	60	128
(F).....	CH_2CH_2N	*a*	47	149
(F).....	CH_2CH_2N O	*a*	56	146
(G).....	$CH_2CH_2N(iso\text{-}C_3H_7)_2$ (salicylate)	*a*	55	158
(G).....	CH_2CH_2N	*a*	44	138
(G).....	CH_2CH_2N O	*a*	50	120

Ces composés sont délicats à purifier : il est en effet difficile de séparer par distillation les matières premières et le produit final. Le degré de pureté des substances isolées est pourtant satisfaisant, 99 % en général, d'après les résultats de l'analyse élémentaire, du dosage de l'hydrogène acétylénique et de l'azote basique. Il est en revanche facile de les obtenir à l'état pur sous forme de sels insolubles (oxalate, picrate).

Les éthers oxydes acétyléniques vrais réagissent avec les cétones [schéma (I)]. La réaction peut être conduite en présence de $LiNH_2$ dans l'ammoniac liquide (technique *a*), de potasse sèche dans le tétrahydrofuranne ([7]) (technique *b*) ou l'éther ([8]) (technique *c*).

Ont été ainsi éthynylées : la propanone, la butanone, la cyclohexanone, la benzophénone, le benzoyl-4 pyridine, la fluorénone et la dibenzocycloheptadiénone qui conduisent respectivement aux alcools de formule générale :



Le tableau I rassemble les composés préparés.

Nous poursuivons ce travail en étudiant la réactivité de ces molécules, et en soumettant ces composés à l'investigation pharmacologique.

(*) Séance du 10 avril 1967.

([1]) J. A. GAUTIER, M. MIOCQUE et M. DUCHON D'ENGENIÈRES, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2471, 2477 et 2480.
([2]) J. A. GAUTIER, M. MIOCQUE et H. MOSKOWITZ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1735, 1740.
([3]) J. A. GAUTIER et C. COMBET-FARNOUX, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2145.
([4]) I. MARSZAK et M. KOULKES, *Mem. Serv. Chim.*, 36, 1951, p. 425.
([5]) J. P. GUERMONT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1953, p. 386.
([6]) M. GAUDEMAR, *Ann. Chim.*, 13e série, 1, 1956, p. 172.
([7]) W. CHODKIEWICZ, *Ann. Chim.*, 13e série, 2, 1957, p. 819.
([8]) J. COLONGE, R. FALCOTET et R. GAUMONT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1958, p. 211.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcaloïdes peptidiques* (1). *Structure de l'hymenocardine, alcaloïde de l'*Hymenocardia acida *Tul.* (*Euphorbiacées*). Note (*) de Mlle **Mary Pais**, MM. **Jacques Marchand**, **Xavier Monseur**, **François-Xavier Jarreau** et **Robert Goutarel**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'hymenocardine, de formule brute $C_{37}H_{50}O_6N_6$, est un alcaloïde peptidique des écorces de racines de l'*Hymenocardia acida* Tul. (Euphorbiacées). Sa structure a été déterminée par hydrolyses acide et alcaline, tous les fragments de ces hydrolyses ayant pu être identifiés.

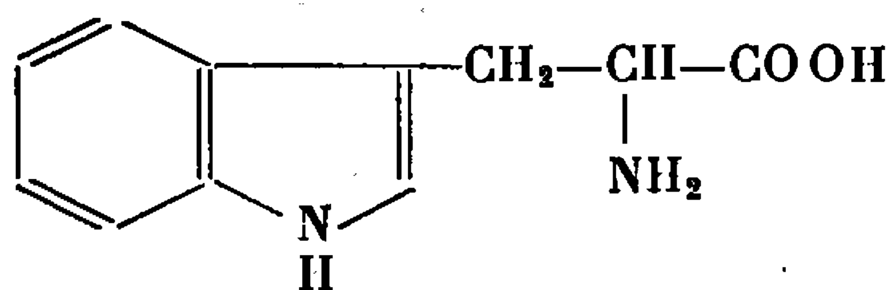
Un nouveau type d'alcaloïdes, les peptides basiques ou alcaloïdes peptidiques, a été récemment mis en évidence dans diverses plantes : les adouétines X, Y et Z, extraites du *Waltheria americana* (Sterculiacées) (2); la pandamine et la pandaminine, isolées du *Panda oleosa* (Pandacées) [(1), (3)]; la zizyphine (4), les céanothines (5) et la scutianine (6), retirées de plantes appartenant à la famille des Rhamnacées. Les structures de quatre de ces alcaloïdes, la pandamine et la pandaminine, la zizyphine et la scutianine, ont été déterminées.

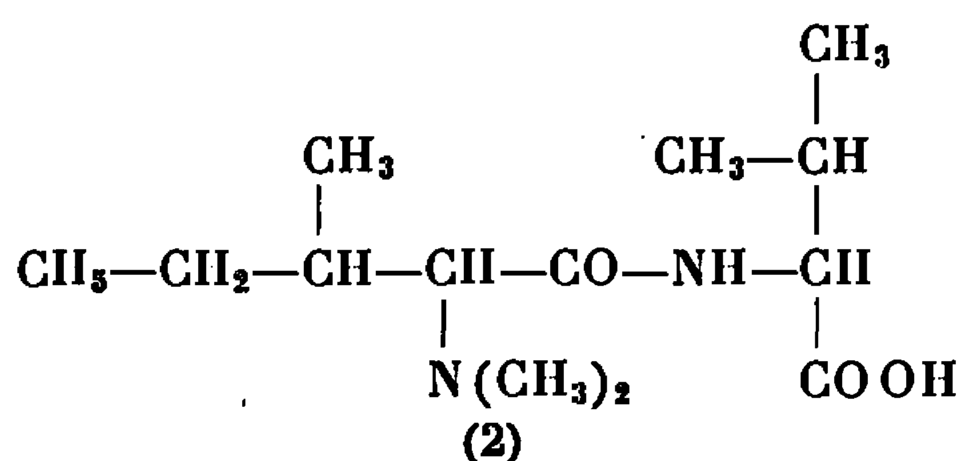
Nous avons retiré des écorces de racine d'une Euphorbiacée africaine, *Hymenocardia acida* Tul., un nouveau peptide basique auquel nous donnons le nom d'*hymenocardine*. L'hymenocardine, F 261°, $[\alpha]_D$-124° ($CHCl_3$/MeOH 9/1, $c = 1$), répond à la formule brute $C_{37}H_{50}O_6N_6$, H_2O, le poids moléculaire étant confirmé, en spectrométrie de masse, par un ion M^+ à m/e 674. Un seul des atomes d'azote est basique, l'alcaloïde donnant un mono-oxalate cristallisé. Le spectre infrarouge est caractérisé par une vibration intense à 1635 cm^{-1} attribuable à des fonctions amides et une bande à 1700 cm^{-1}, caractéristique d'une fonction cétone. Le spectre ultraviolet présente trois maximums à 222, 263 et 289 mμ. La réduction de la fonction cétone de l'hymenocardine par le borohydrure de sodium donne un mélange d'alcools épimères dans le spectre ultraviolet duquel l'absorption à 263 mμ disparaît. Cette absorption peut être attribuée au chromophore d'une cétone en α d'un noyau benzénique. Les maximums à 222 et 289 mμ (log ε 4,6 et 4,0) sont caractéristiques d'un chromophore indolique.

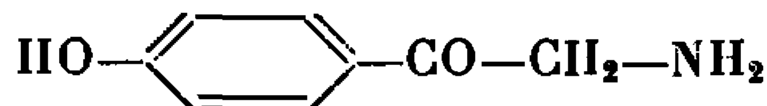
Le spectre de résonance magnétique nucléaire est caractérisé, en particulier, par un signal correspondant à un groupe $N(CH_3)_2$ sous forme d'un singulet à τ 7,70, ce signal se déplaçant à τ 6,82 lorsque de l'acide trifluoroacétique est additionné au chloroforme deutérié utilisé comme solvant. Deux singulets à τ 8,06 et 8,52 correspondant chacun à trois protons peuvent être attribués à deux méthyles portés par un carbone quaternaire.

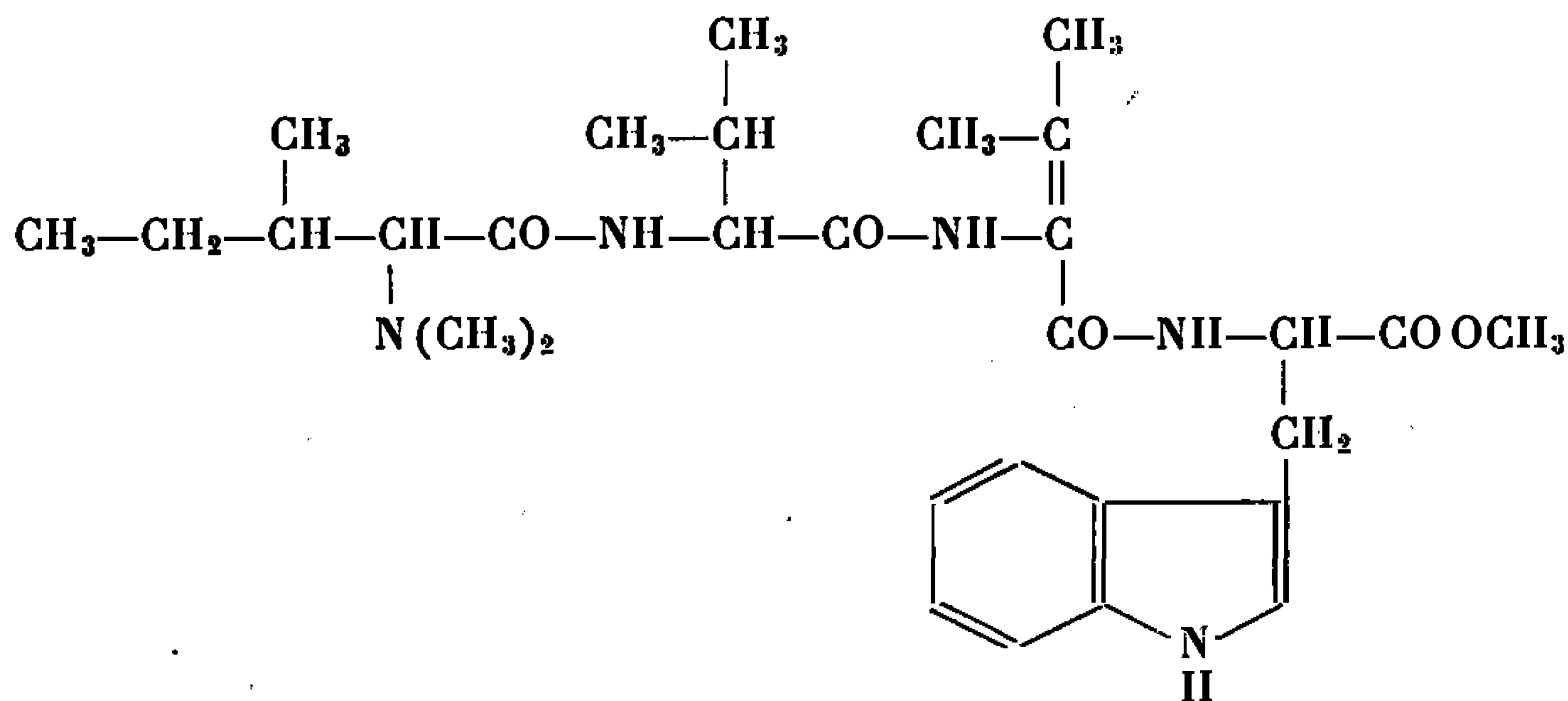
L'hydrolyse acide de l'hymenocardine donne trois produits identifiés comme étant : le *tryptophane*, 1, la *N-diméthylisoleucyl-valine*, 2, isolée

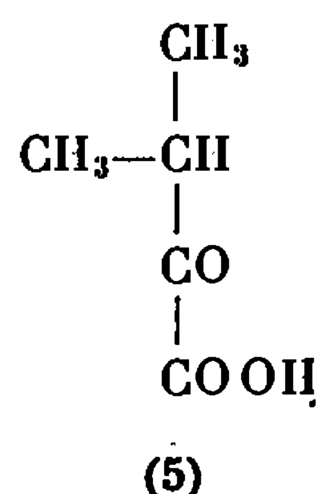
sous forme d'ester méthylique, F 68°, $[\alpha]_D$-10° ($CHCl_3$, $c = 1$) dont la structure a été déterminée par spectrométrie de masse et de résonance magnétique nucléaire, la *p-hydroxy-ω-aminoacétophénone*, 3, isolée sous forme de chlorhydrate et dont la structure est confirmée par comparaison avec un échantillon de référence préparé par synthèse [7].

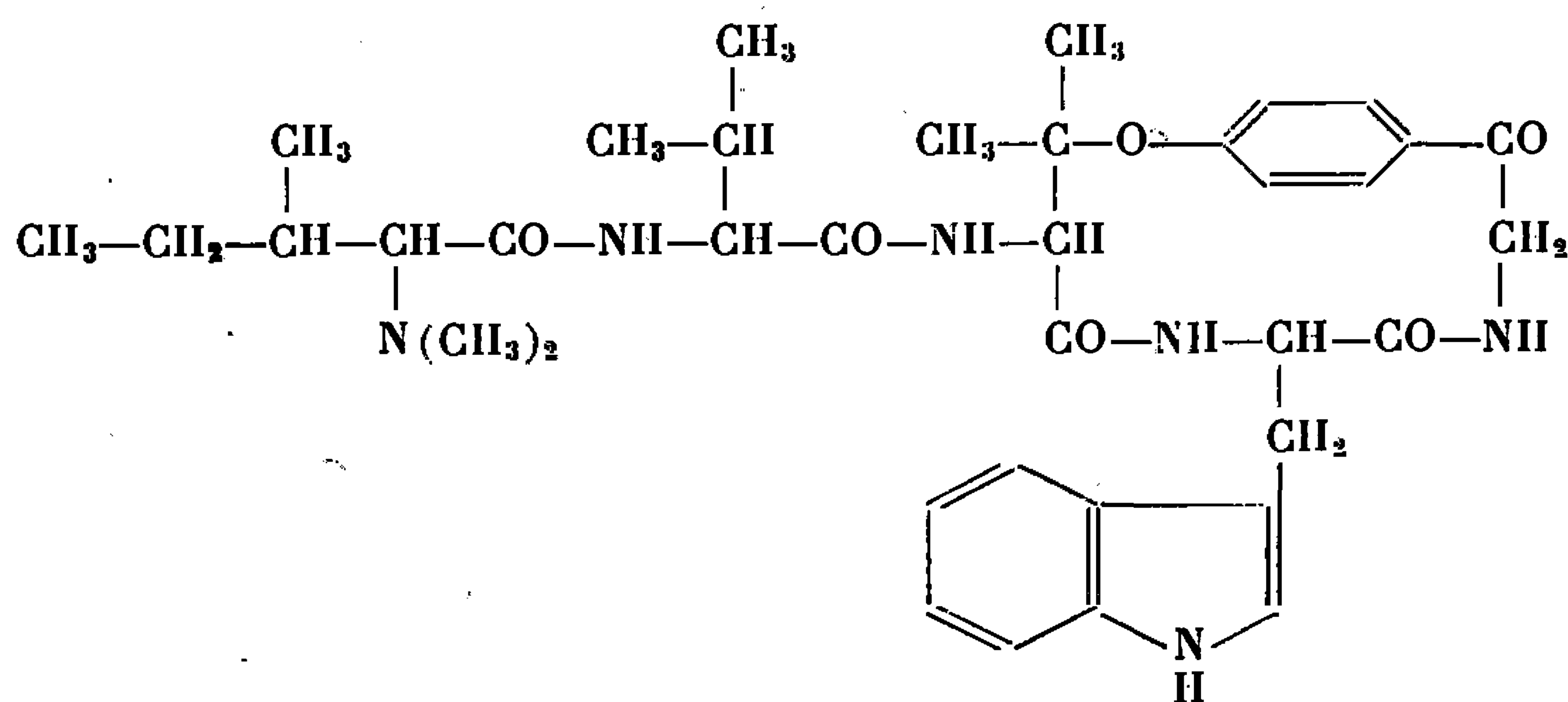

(1)


(2)


(3)


(4)


(5)


(6)

L'hydrolyse alcaline permet d'isoler, après méthylation par le diazométhane, l'ester méthylique d'un tétrapeptide, 4, de formule brute $C_{30}H_{45}O_5N_5$, confirmée par spectrométrie de masse et constitué par un mélange d'isomères formés par racémisation en milieu alcalin. L'hydrolyse acide du tétrapeptide conduit au dipeptide 2, au tryptophane 1 et

à l'acide α-céto-isovalérianique 5, identifié par sa dinitro-2.4 phényl-hydrazone.

Ces résultats permettent d'attribuer à l'hymenocardine la structure plane 6, dans laquelle l'aminophénol 3 est lié au tétrapeptide 4 par un groupe amide et par un groupe éther. Il est, en effet, probable que l'ouverture de ce pont éther donne, d'une part en milieu acide la fonction phénol de 3, et d'autre part en milieu alcalin la double liaison du tétrapeptide 4. Cette double liaison fait partie d'une déhydrovaline qui, par son caractère d'énamide, conduit, en milieu acide, à l'acide α-céto-isovalérianique, 5.

La formule cyclique de l'hyménocardine est très voisine de celle de trois autres alcaloïdes peptidiques dont les structures ont été précédemment établies : la pandamine, la pandaminine et la scutianine.

(*) Séance du 10 avril 1967.

(1) Alcaloïdes peptidiques, III : M. Pais, F. X. Jarreau, X. Lusinchi et R. Goutarel, *Ann. Chim.*, 1966, p. 83.

(2) M. Pais, J. Mainil et R. Goutarel, *Ann. Pharm. Fr.*, 21, 1963, p. 139.

(3) M. Pais, X. Monseur, X. Lusinchi et R. Goutarel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 817.

(4) E. L. Menard, J. M. Muller, A. F. Thomas, S. S. Bhatnagar, N. J. Dastoor, *Helv. Chim. Acta*, 46, 1963, p. 1801; E. Zbiral, E. L. Menard et J. M. Muller, *Helv. Chim. Acta*, 48, 1965, p. 404.

(5) E. W. Warnhoff, S. K. Pardhan et J. C. N. Ma, *Canad. J. Chem.*, 43, 1965, p. 2594; E. W. Warnhoff, J. C. N. Ma et P. Reynolds-Warnhoff, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 4198.

(6) R. Tschesche, R. Welters et H. W. Fehlhaber, *Chem. Ber.*, 100, 1967, p. 323.

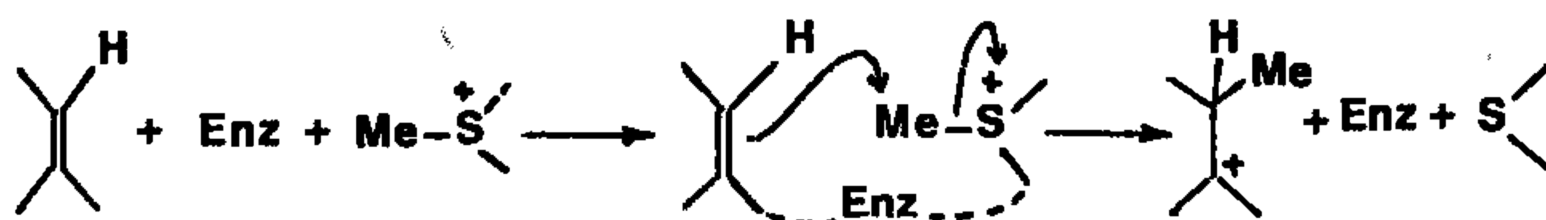
(7) M. Asscher, *Rec. Trav. Chim.*, 68, 1949, p. 962.

(*Centre National de la Recherche scientifique. Groupe des Laboratoires de Gif-sur-Yvette,*
Institut de Chimie des Substances naturelles,
Département de Chimie organique, Gif-sur-Yvette, Essonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alkylation intramoléculaire de la double liaison d'un sel de sulfonium insaturé.* Note (*) de MM. **Claude Chuit** et **Hugh Felkin**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

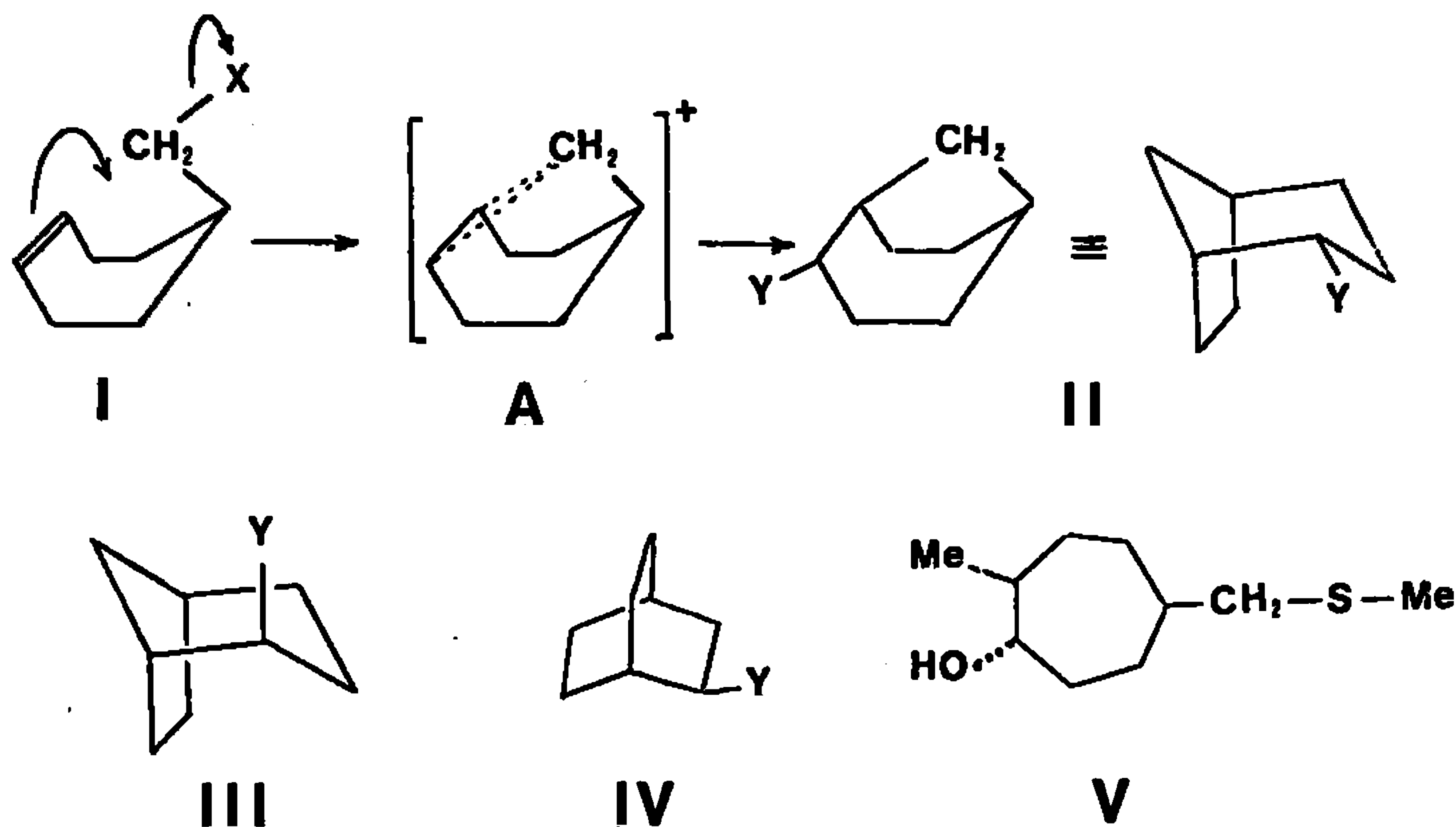
L'hydrolyse du *p*-bromobenzènesulfonate de (cycloheptène-4 yl-méthyl) diméthylsulfonium conduit à l'endo-bicyclo-[3.2.1] octanol-2; c'est le premier exemple non enzymatique d'une alkylation concertée, par un sel de sulfonium, d'une double liaison non activée.

On pense généralement que le mécanisme de la méthylation biologique des doubles liaisons non activées par la S-adénosylméthionine comporte la substitution nucléophile concertée du soufre par les électrons π de la double liaison, le carbocation ainsi formé conduisant ensuite aux différents produits ([1]).



On ne connaît pas d'exemple non enzymatique d'alkylation concertée *inter*moléculaire d'une double liaison non activée. En revanche, on sait [([2]), ([3])] qu'une telle double liaison, convenablement située dans la molécule, est assez nucléophile pour provoquer le déplacement concerté *intra*-moléculaire d'un groupe mobile (par exemple : $ArSO_2O^-$). Nous avons constaté que cette réaction se fait également avec un groupe peu mobile (SMe_2), et nous décrivons dans la présente Note le premier exemple d'une alkylation concertée non enzymatique d'une double liaison non activée par un sel de sulfonium.

Le *p*-bromobenzènesulfonate de (cycloheptène-4 yl-méthyl) diméthylsulfonium $\left(I, X = \overset{+}{S}Me_2\right)$ ([4]) a été chauffé à reflux pendant 23 jours dans de l'eau contenant un excès de carbonate de calcium. Du sulfure de méthyle se dégage, et des cristaux se déposent sur le réfrigérant. Ces cristaux (Rdt 50 % après sublimation) sont constitués d'un mélange (97 : 2 : 1) des alcools bicycliques II, III et IV (Y = OH) ([5]).



La constante de vitesse de l'hydrolyse du perchlorate de triméthylsulfonium est de $1,3.10^{-9}s^{-1}$ à 100° [6], ce qui correspond à un temps de demi-réaction d'environ 6 000 jours. Il apparaît donc que l'hydrolyse du sel de sulfonium $\left(I, X = \overset{+}{S}Me_2\right)$ est considérablement plus rapide (> 270 fois), de même que l'acétolyse du *p*-bromobenzènesulfonate correspondant (I, X = OBs) est plus rapide (environ 250 fois) que celle du brosylate d'isobutyle [7]. La composition des produits formés [II : III : IV (Y = OH) = 97 : 2 : 1 à partir de $I\left(X = \overset{+}{S}Me_2\right)$, et II : III : IV (Y = OAc) = 93 : 4 : 3 à partir de I (X = OBs) [7]], est semblable dans les deux cas; la faible différence observée est dans le bon sens, car l'eau est plus nucléophile que l'acide acétique, et donc plus apte à capter l'ion non classique intermédiaire (A) [2], avant qu'il ne se réarrange [8].

Toutes ces données sont donc compatibles avec une substitution concertée du soufre par les électrons π de la double liaison, conduisant à l'ion non classique (A) comme principal intermédiaire.

Le sel $\left(I, X = \overset{+}{S}Me_2\right)$ a également été chauffé dans une suspension aqueuse de carbonate de calcium pendant 24 h à 145-150°, et l'alcool brut II (Y = OH) a été isolé avec un rendement de 73 %. Le spectre de masse des fractions résiduelles de sublimation ne montre pas de pic à *m/e* = 188, ni à *m/e* = 170 (188-H_2O); il n'y a donc pas eu de transfert de méthyle, conduisant à l'hydroxysulfure V (M = 188). Ceci n'est pas inattendu, car l'état de transition (conduisant à A) où les électrons π, le groupement CH_2 et le soufre sont colinéaires [9] est libre de tensions, alors que pour aligner les électrons π, un groupement méthyle et l'atome de soufre, il faudrait introduire des tensions considérables.

Nous étudions actuellement la possibilité d'une réaction de méthylation de double liaison, en employant une molécule présentant une situation inverse.

(*) Séance du 10 avril 1967.

(1) R. B. Clayton, *Quart. Rev.*, 19, 1965, p. 201; G. Jauréguiberry, M. Lenfant, B. C. Das et E. Lederer, *Tetrahedron*, Suppl. 8, Part I, 1966, p. 27.

(2) G. Le Ny, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1526.

(3) B. Capon, *Quart. Rev.*, 18, 1964, p. 45.

(4) F 135-136°. Préparé à partir du *p*-bromobenzènesulfonate (I, X = OBs) [2] par l'intermédiaire du sel de thiouronium, du thiol (I, X = SH) et du sulfure (I, X = SMe). Le *p*-toluènesulfonate correspondant est hygroscopique.

(5) L'alcool II (Y = OH) a été identifié par comparaison avec un échantillon authentique [2], les alcools III et IV (Y = OH) par leurs temps de rétention à la C. P. G. [7].

(6) Y. Pocker et A. J. Parker, *J. org. Chem.*, 31, 1966, p. 1527.

(7) H. Felkin, G. Le Ny, C. Lion, W. D. K. Macrosson, J. Martin et W. Parker, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 157.

(8) J. A. Berson et P. Reynolds-Warnhoff, *J. Amer. chem. Soc.*, 86, 1964, p. 595; J. A. Berson et D. Willner, *Ibid.*, 86, 1964, p. 609.

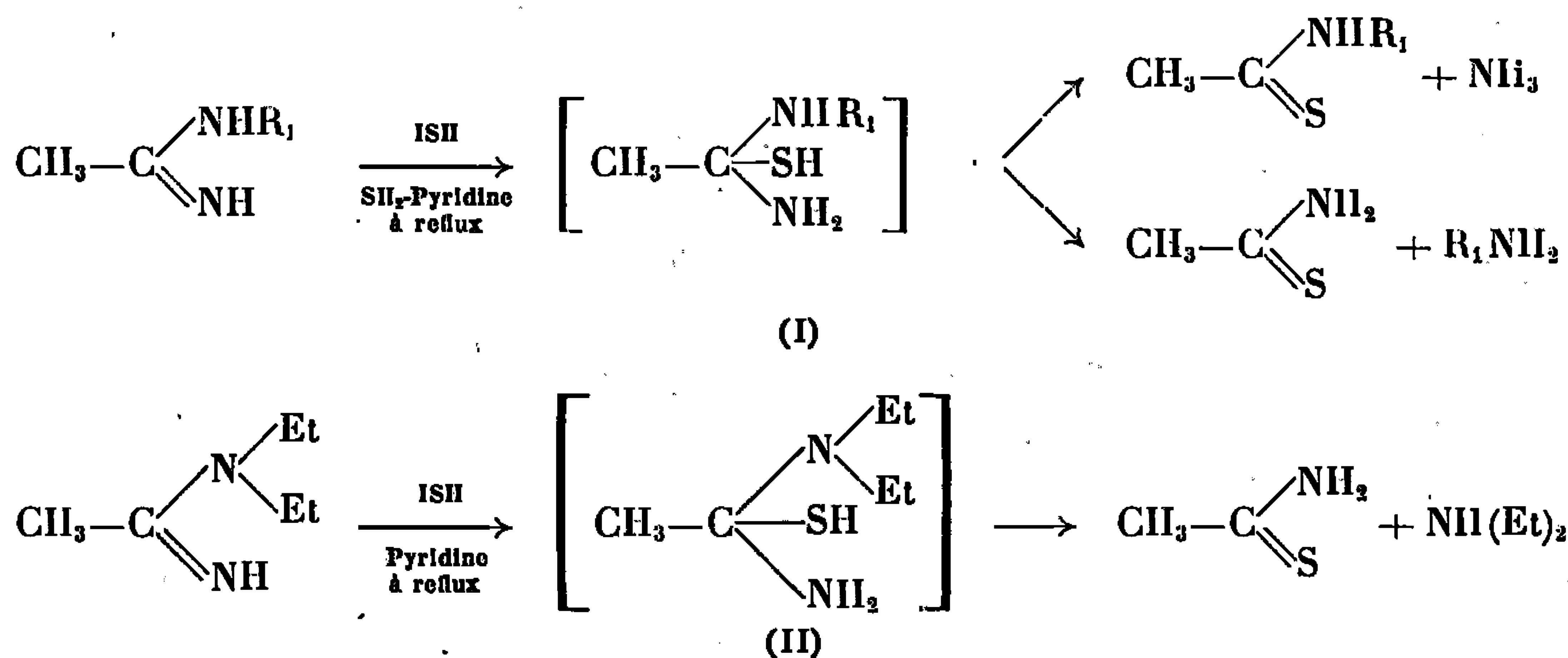
(9) C. Chuit, F. Colard et H. Felkin, *Chem. Comm.*, 1966, p. 118.

(Centre National de la Recherche Scientifique, Institut de Chimie des Substances Naturelles, Gif-sur-Yvette, Essonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'hydrogène sulfuré sur les amidines. Préparation des thioamides primaires.* Note (*) de MM. **Pierre Reynaud, Robert C. Moreau** et **Pierre Fodor**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La lyse par SH_2 des amidines N, N-dialkyl substituées conduit essentiellement aux thioamides primaires par élimination de dialkylamine. Les auteurs appliquent ce procédé à la synthèse de quelques thioamides aliphatiques simples ou ramifiés inférieurs, mal décrits ou encore inconnus, de deux à six atomes de carbone.

Une étude préliminaire de la lyse par SH_2 en milieu pyridinique de 14 amidines diversement substituées ([1]) nous a permis de dégager le rôle de la basicité et de l'encombrement dans l'élimination de l'amine et le passage au thioamide suivant la réaction (I).

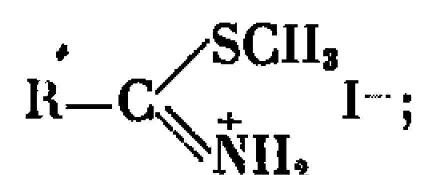


Elle a montré que cette réaction fournit toujours, dans le cas des acétamidines N-alkyl substituées, un mélange de thioamides primaire et monosubstitué (I). Dans le cas, au contraire, de la N, N-diéthylacétamidine, cette lyse conduit exclusivement au thioamide primaire (II). Cette intéressante observation nous a engagés à reprendre cette étude et nous avons vérifié que, de même, les N, N-dipropyl et N, N-dibutylpropionamidines conduisaient essentiellement au thiopropionamide. Dans ces deux nouveaux exemples, basicité et compression stérique conjuguent leurs effets comme dans la diéthylacétamidine. Cependant, les rendements de la lyse par SH_2 n'atteignent pas ceux qu'on obtient avec cette dernière amidine, par suite de réactions secondaires.

Nous avons donc appliqué ces résultats à huit amidines N, N-diéthyl substituées aliphatiques. Ce procédé nous a permis d'obtenir le thiopropionamide avec un rendement de 70 %, alors que l'action du pentasulfure de phosphore sur le propionamide ne donne que 6 % ([2]). Au-delà de ce terme, les thioamides aliphatiques jusqu'à C_6 n'ont pas encore été décrits ou très mal dans le cas du thiobutyramide [([2]), ([3]), ([4])]. Nous en

relatons un peu plus loin quelques caractères et donnons les rendements obtenus à partir des amidines. Celles-ci ont été préparées par addition des amines secondaires sur les nitriles ([5]) et mises en œuvre sans purification. Les rendements donnés à leur sujet sont donc des rendements en produit brut.

Le thiobutyramide et le thiovaléramide sont des huiles jaunes à la température ambiante : ils peuvent être distillés sous pression réduite inférieure à 0,1 mm de mercure; à pression plus élevée, ils sont décomposés thermiquement en régénérant le nitrile et SH_2 : cette réaction explique en partie pourquoi ils n'ont pu être obtenus par les méthodes conventionnelles. Les autres thioamides sont constitués de cristaux blancs de point de fusion peu élevé. Seuls les deux premiers termes sont assez solubles dans l'eau; tous se dissolvent dans la plupart des solvants organiques, à part l'hexane et l'éther de pétrole où ils sont peu solubles. En solution acétonique, ils additionnent l'iodure de méthyle pour donner des sels de thioiminoesters



en solution hydroalcoolique, ils sont désulfurés immédiatement à froid par le nitrate d'argent.

Voici résumés ces premiers résultats; les détails expérimentaux seront publiés dans une autre revue.

N, N-diéthylacétamidine (Rdt 80 %); *Thioacétamide :* Rdt 85 %; F 109°; $C_2H_5NS = 75,07$. Analyse : calculé %, C 32,00; H 6,71; N 18,66; S 42,63; trouvé %, C 31,95; H 6,61; N 18,85; S 42,60.

N, N-diéthylpropionamidine (Rdt 78 %); *Thiopropionamide :* Rdt 72 %; $É_{0,05}$ 80°; F 40° (éther de pétrole); $C_3H_7NS = 89,09$. Analyse calculé %, C 40,44; H 7,92; N 17,52; S 35,92;trouvé %, C 40,40; H 7,83; N 15,63; S 35,85.

N, N-diéthylbutyramidine (Rdt 76 %); *Thiobutyramide :* Rdt 70 %; $É_{0,1}$ 88,5 (huile jaune); n_D^{23} 1,5597; $C_4H_9NS = 103,12$. Analyse : calculé %, C 46,56; H 8,80; N 13,58; S 31,03; trouvé %, C 46,40; H 8,72; N 13,74; S 31,00.

N, N-diéthylisobutyramidine (Rdt 65 %); *Thioisobutyramide :* Rdt 71 %; $É_{0,1}$ 85,5; F 41° (éther de pétrole); $C_4H_9NS = 103,12$. Analyse : trouvé %, C 46,38; H 8,73; N 13,61.

N, N-diéthylvaléramidine (Rdt 82 %); *Thiovaléramide :* Rdt 62 %; $É_{0,05}$, 94° (huile jaune); n_D^{23} 1,5443; $C_5H_{11}NS = 117,15$. Analyse : calculé %, C 51,26; H 9,46; N 11,96; S 27,32; trouvé %, C 50,90; H : 9,39; N 11,77.

N, N-diéthylisovaléramidine (Rdt 72 %); *Thioisovaléramide :* Rdt 68 %; F 47° (benzène-éther de pétrole); $C_5H_{11}NS = 117,15$. Analyse : trouvé %, C 50,99; H 9,41; N 12,23.

N, N-diéthylcaproamidine (Rdt 74 %); *Thiocaproamide :* Rdt 82 %; F 48° (éther de pétrole); $C_6H_{13}NS = 131,17$. Analyse : calculé %, C 54,94; H 9,39; N 10,68; S 24,40; trouvé %, C 54,94; H 9,87; N 10,88; S 24,2.

N, N-diéthylisocaproamidinc (Rdt 72 %); *Thioisocaproamide :* Rdt 76 %; F 43° (benzène-éther de pétrole); $C_6H_{13}NS = 131,17$. Analyse : trouvé %, C 54,81; H 9,69; N 10,83.

(*) Séance du 3 avril 1967.

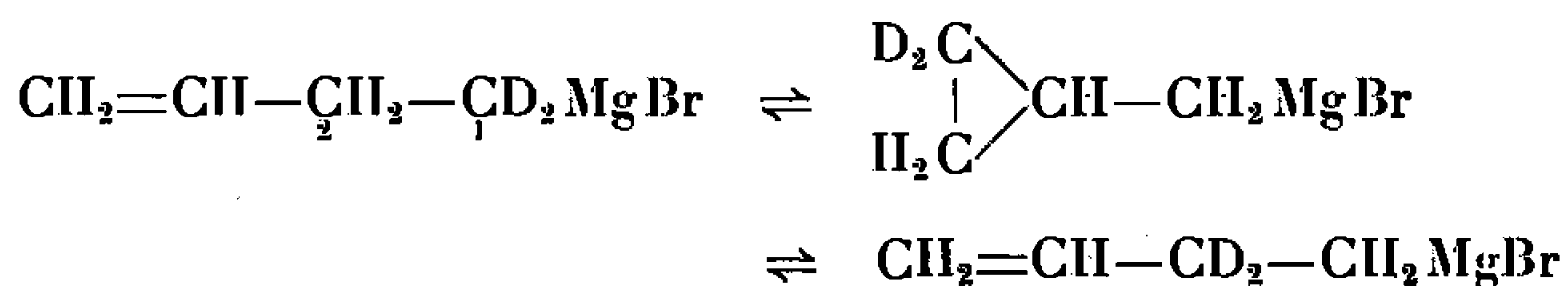
(1) P. REYNAUD, R. C. MOREAU et P. FODOR, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 788.
(2) A. G. PESSINA, *Z. Obsc. Chim.*, 9, 1939, p. 807; *Chcm. Zeniralblatt*, 1, 1940, p. 544.
(3) K. KINDLER, *Ann.*, 452, 1927, p. 118.
(4) U. S. P. n° 2.845.449, 1958; C. A., 53, 1959, p. 4221.
(5) P. OXLEY et W. F. SHORT, *J. chem. Soc.*, 1946, p. 147.

(Laboratoire de Pharmacie Chimique, Faculté de Pharmacie, 4, av. de l'Observatoire, Paris, 6e.)

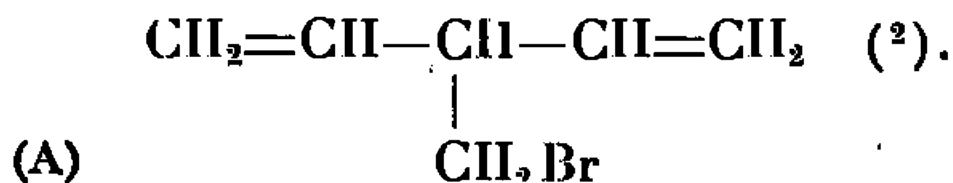
CHIMIE ORGANIQUE. — *Action d'un halogénure β-éthylénique substitué sur le magnésium : cas du bromométhyl-3 pentadiène-1.4.* Note (*) de M. PHILIPPE MIGINIAC, transmise par M. Henri Normant.

L'action du bromométhyl-3 pentadiène-1.4 sur le magnésium dans l'éther conduit principalement à des produits de doublement. La structure de ces carbures montre que le magnésien correspondant est susceptible d'exister sous plusieurs formes.

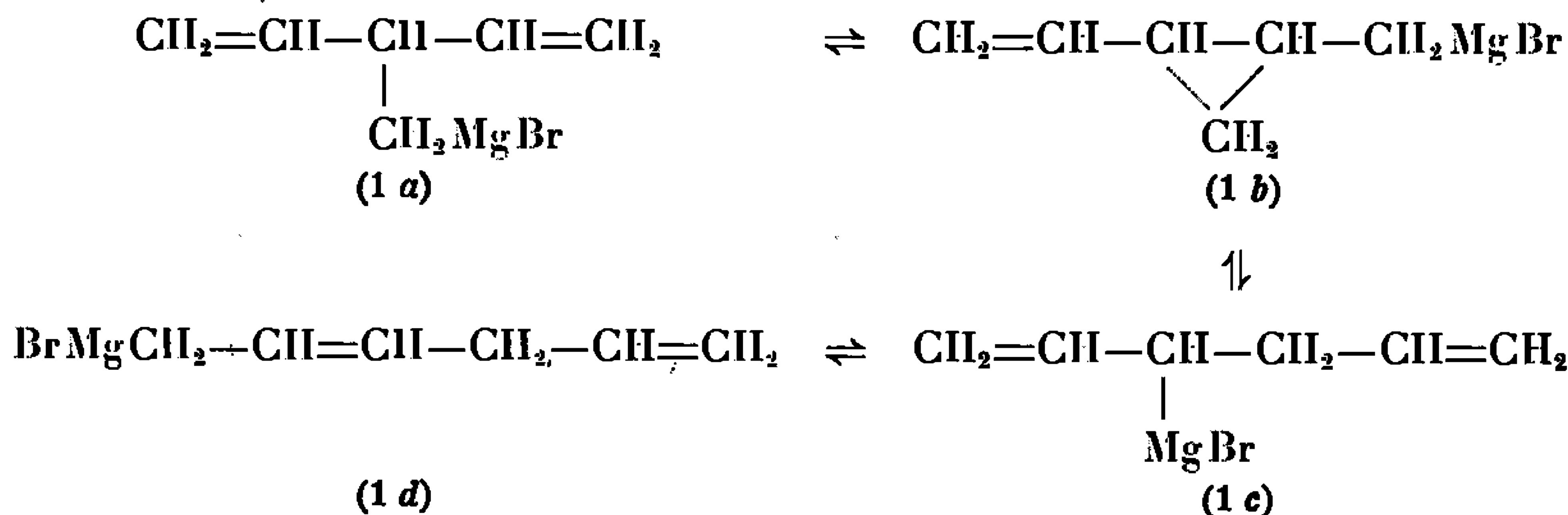
On sait que l'organomagnésien correspondant au bromo-1 butène-2 donne lieu à un réarrangement dans lequel les atomes de carbone 1 et 2 s'échangent relativement lentement ([1]). Cet échange semble dû à l'intervention d'une forme magnésienne cyclopropanique, bien qu'une condensation ultérieure ne permette de caractériser que des produits linéaires :



Nous avons envisagé le cas d'un bromure β-éthylénique substitué en α par un groupement vinyle : le bromométhyl-3 pentadiène-1.4 (A) :

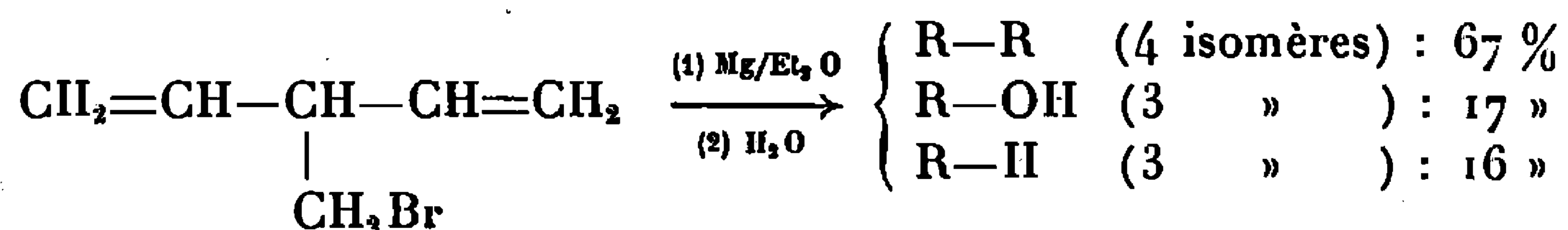


Par analogie avec ce que nous avons vu plus haut, le magnésien correspondant était susceptible d'exister sous quatre formes :



Pratiquement, nous avons constaté qu'à 0° et au sein de l'éther, le magnésium est facilement attaqué par le bromure (A); cependant, cette réaction ne consomme guère qu'un peu plus de la moitié de la quantité théorique de magnésium, tandis qu'un précipité de bromure de magnésium apparaît dans le milieu réactionnel.

Le « magnésien » ainsi obtenu conduit, après destruction par l'eau, à un mélange complexe renfermant principalement des carbures de doublement, que nous représenterons par R—R (avec R = $-C_6H_9$), à côté de carbures R—H et d'alcools R—OH ;



Nous avons pu montré que les trois carbures R—H avaient les structures 2, 3 et 4, et que les trois alcools R—OH correspondent aux formules 5, 6 et 7 :

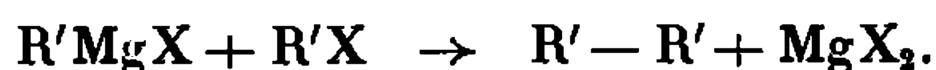
R—H	2.	$CH_2=CH-CH(CH_3)-CH=CH_2$	52 %
	3.	$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$	36 %
	4.	$CH_2=CH-CH_2-CH=CH-CH_3$	12 »
R—OH	5.	$CH_2=CH-CH(CH_2OH)-CH=CH_2$	29 %
	6.	$CH_2=CH-CHOH-CH_2-CH=CH_2$	26 »
	7.	$CH_2=CH-CH_2-CH=CH-CH_2OH$	45 »

Quant aux carbures R—R, nous les avons identifiés aux carbures 8, 9, 10 et 11 :

R—R	8.	$CH_2=CH-CH(-CH=CH_2)-CH_2-CH_2-CH(-CH=CH_2)-CH=CH_2$	(12 %)
	9.	$CH_2=CH-CH(-CH_2-CH=CH_2)-CH(-CH_2-CH=CH_2)-CH=CH_2$	(17 %)
	10.	$CH_2=CH-CH(-CH_2-CH=CH_2)-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH_2$	(46 %)
	11.	$(CH_2=CH-CH_2-CH=CH-CH_2)_2$	(25 %)

Les alcools R—OH ([4]) et les carbures R—H que nous avons caractérisés, semblent provenir d'un réarrangement partiel du magnésien 1 *a* en 1 *c* et 1 *d* par l'intermédiaire de la forme magnésienne cyclopropanique très instable 1 *b*.

Par contre, il est plus difficile d'expliquer la formation en quantité importante de carbures de doublement; l'atome de brome du bromure β-éthylénique (A) n'étant pas particulièrement mobile, on ne saurait envisager, dans l'éther, une réaction du type Wurtz :



$$R'MgX + R'X \rightarrow R' - R' + MgX_2.$$

Même en admettant l'intervention de radicaux libres lors de l'attaque du magnésium par le bromure (A), il faudrait justifier pourquoi ces radicaux prennent aussi facilement naissance dans ce cas de structure.

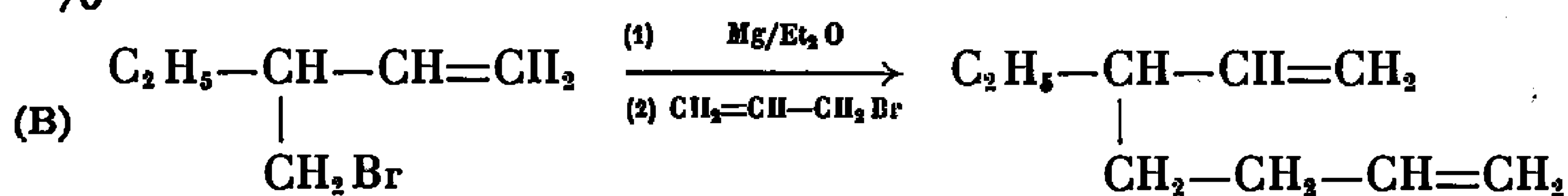
Signalons que dans le cas d'un bromure β-éthylénique porteur en γ d'un groupement vinyle, le bromo-1 hexadiène-3.5,



$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_2Br,$$

l'attaque du magnésium conduit à des résultats différents [3] : la réaction de duplication est relativement limitée et, après condensation du magnésien obtenu, on constate la présence de produits cyclopropaniques.

Enfin, précisons que lorsqu'on considère un bromure β-éthylénique substitué en α par un groupement éthyle et non plus par un groupement vinyle, la préparation d'un dérivé organomagnésien redevient normale; c'est ainsi que le magnésien correspondant au bromure (B) nous a conduit, par action du bromure d'allyle, au carbure attendu avec un rendement de 60 % :



Du point de vue synthèse organique, il faut retenir de cette étude qu'il n'est pas possible de préparer le magnésien du bromure (A) dans l'éther, tout du moins en opérant dans les conditions habituelles.

Nous poursuivons ce travail en étudiant le cas de divers halogénures β-éthyléniques plus ou moins substitués.

(*) Séance du 29 mars 1967.

(1) M. S. Silver, P. A. Shafer, J. E. Nordlander, C. Ruchardt et J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2646.

(2) Pour la préparation de ce bromure, *voir* : L. Miginiac-Groizeleau, Ph. Miginiac et Ch. Prévost, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3560.

(3) M. E. H. Howden, A. Maercker, J. Burdon et J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 1732.

(4) Ces alcools proviennent d'une oxydation partielle des métalliques présents, car nous avons travaillé volontairement à l'air.

(*Laboratoire de Synthèse organique,*
Faculté des Sciences,
route de Chauvigny, Poitiers, Vienne.)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Radicaux produits sous irradiation γ, par addition à 77°K d'hydrogène sur la pyridine et les diazines en solution dans l'éthanol.* Note (*) de MM. CLAUDE CHACHATY et ALAIN FORCHIONI, présentée par M. Francis Perrin.

Les spectres de R. P. E. obtenus après irradiation γ à 77°K de la pyridine et des trois diazines en solution dans l'éthanol vitreux indiquent la formation de radicaux provenant de l'addition d'hydrogène sur un azote, par l'intermédiaire probable des anions produits par capture d'électrons.

Nous avons irradié par les rayons γ la pyridine et les trois diazines, en solution 0,1 à 1 M dans l'éthanol vitreux à 77°K, afin d'étudier par résonance paramagnétique électronique (R.P.E.) les radicaux formés par l'addition d'hydrogène provenant de la radiolyse du solvant. Ces radicaux proviennent, au moins en partie, de la capture des électrons par les composés hétérocycliques puisqu'on n'observe pas la bande caractéristique de cette espèce (1). Les anions formés réagiraient ensuite selon



$$A^- + C_2H_5OH \rightarrow AH^{\cdot} + C_2H_5O^-,$$

$AH^{\cdot}$ étant un radical provenant de l'addition d'hydrogène.

La largeur et la structure des spectres diffèrent donc selon qu'on irradie la pyridine et les diazines dans C_2H_5OH ou C_2D_5OD (*voir figure*).

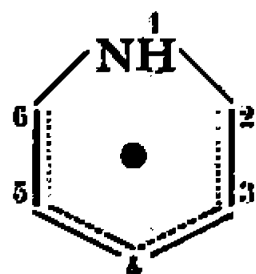
La différence entre la largeur des spectres obtenus dans les deux solvants donne sensiblement la valeur de la constante de couplage du proton supplémentaire : 7 Gs pour la pyridine, 9 Gs pour la pyrazine et la pyridazine, de l'ordre de 6 Gs pour la pyrimidine. Ces valeurs suggèrent l'addition sur un azote car l'addition sur un carbone donnerait un couplage beaucoup plus élevé. Ainsi l'irradiation γ à 77°K de l'ion pyridinium dans HCl 10 N donne $^{\cdot}C_5H_6NH^+$ par addition de $H^{\cdot}$ en 2 ou en 4 par rapport à N, le couplage des protons du groupe $-CH_2-$ étant $a_H^{CH_2} = 60$ Gs. Par ailleurs, on déduit de la différence entre les largueurs des spectres E et F dans l'hypothèse la plus plausible de l'addition en 2 : $A_{NH} = 23 \pm 1$ Gs, $a_H^{NH} = 10 \pm 1$ Gs et $a_{H_3} + a_{H_5} = 17$ Gs.

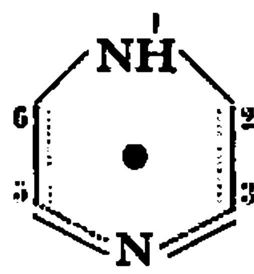
Nous avons calculé, par la méthode de Hückel, la distribution des densités de spins pour les différents radicaux formés dans l'éthanol, en prenant pour l'azote des groupes NH (hybridation sp^2) $\alpha_N = \alpha_0 + 1{,}2\,\beta_0$ (2) et pour les autres, $\alpha_N = \alpha_0 + 0{,}7\,\beta_0$ (3), α_0 et β_0 désignant respectivement les intégrales de Coulomb et de résonance relatives au carbone et à la liaison C—C. β_{CN} et β_{NN} ont été choisis égaux à β_0 et les constantes de couplage de l'azote et des protons liés aux carbones ont été déduites des

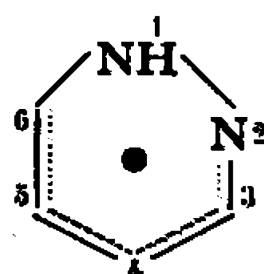
densités de spin, avec des facteurs de proportionnalité $Q_N = 28$ Gs et $Q_H^{CH} = 30$ Gs. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

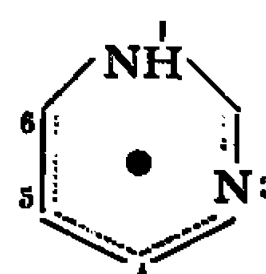
Solutés : Pyridine. Pyzarine. Pyridazine. Pyrimidine.

Radicaux :





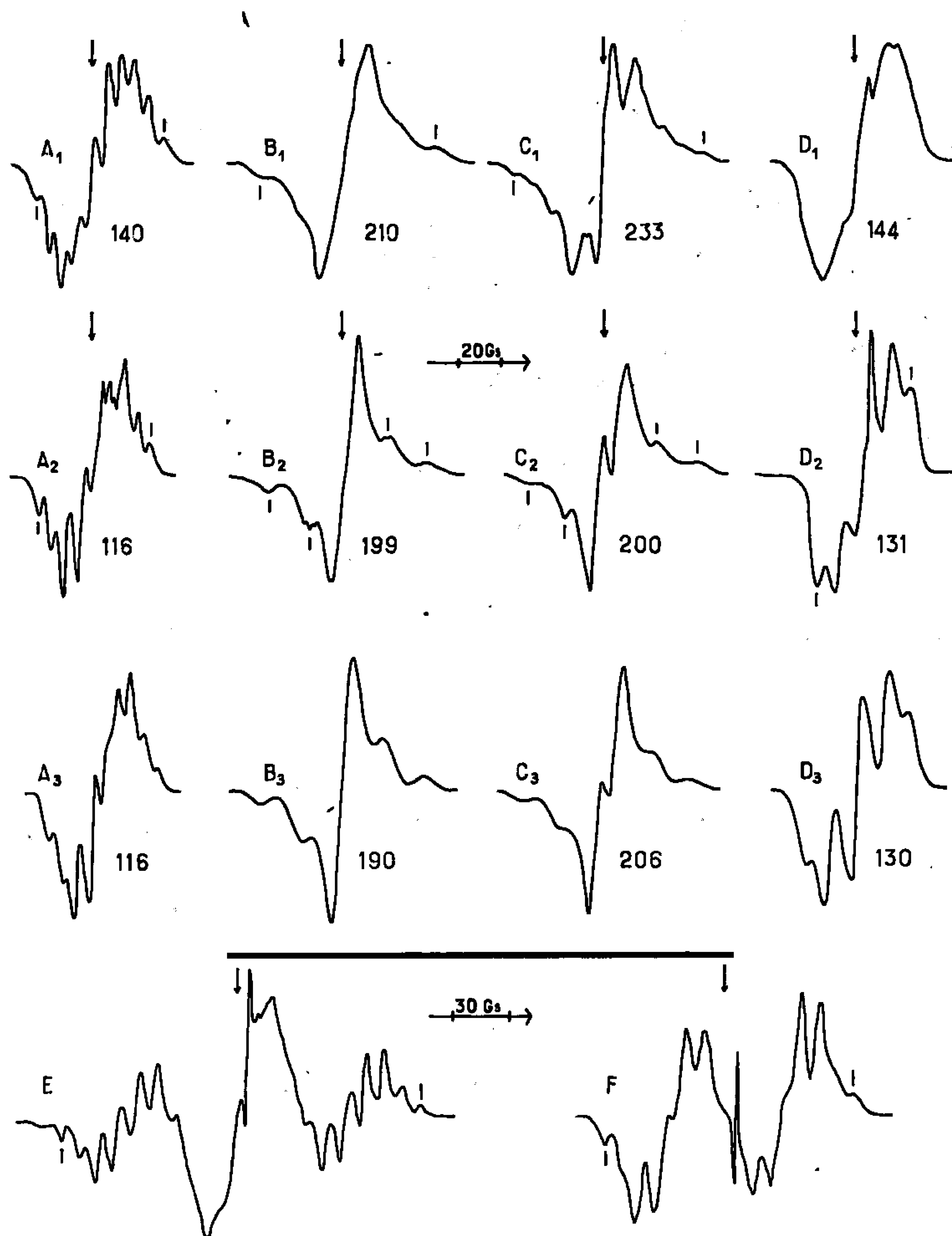




Positions.	Densité de spin ρ.	Constantes de couplage a (Gs).	ρ.	a.	ρ.	a.	ρ.	a.
1.	0,226	$a_N = 6,3$	0,230	$a_N = 6,5$	0,252	$a_N = 7$	0,184	$a_N = 5,1$
2.	0,194	$a_H = 5,8$	0,153	$a_H = 4,6$	0,287	» = 8	0,048	$a_H = 1,4$
3.	0,034	» 1	0,092	» 2,8	0,017	$a_H = 0,5$	0,085	$a_N = 2,4$
4.	0,318	» 9,5	0,280	$a_N = 7,8$	0,225	» 6,75	0,366	$a_H = 11$
5.	0,034	» 1	0,092	$a_H = 2,8$	0,126	» 3,8	0,010	» 0,3
6.	0,194	» 5,8	0,153	» 4,6	0,093	» 2,8	0,307	» 9,2

Dans le cas de la pyridine on trouve par différences de largeurs et de seconds moments des spectres des radicaux $^{\bullet}C_5H_5NH$, $^{\bullet}C_5H_5ND$, $^{\bullet}C_5D_5NH$ et $^{\bullet}C_5D_5ND$, produits par irradiation de C_5H_5N et C_5D_5N dans C_2H_5OH et C_2D_5OD (ou C_2H_5OD) ([4]) : $a_{H1} = 7$ Gs, $a_N = 6,5$ Gs ($A_{N\parallel} = 14,5$ Gs), $a_{H2} = 6$ Gs et $a_{H4} = 11$ Gs, en accord satisfaisant avec les valeurs calculées; le couplage des protons 3 est trop faible pour être mesuré par cette méthode.

Les spectres des diazines irradiées dans C_2H_5OH sont à peu près dépourvus de structures, de sorte que nous avons surtout étudié ceux obtenus après irradiation dans C_2D_5OD. Les spectres dus à la pyrazine (B_2) et à la pyridazine (C_2) indiquent des couplages du même ordre de grandeur pour les deux azotes, comme le laissent prévoir les valeurs calculées. La valeur principale $A_{N\parallel}$ des tenseurs correspondants se déduit de la position des pics désignés par des traits verticaux [par exemple ([5])]. On a ainsi, pour DN⟨ • ⟩N : $A_{N1\parallel} = 18$ Gs, $A_{N4\parallel} = 20$ Gs, et pour DN⟨N • ⟩, $A_{N1\parallel} = 18$ Gs, $A_{N2\parallel} = 21$ Gs. Les valeurs principales des tenseurs de couplage des azotes sont $A_{N\parallel} = a_N + 2B$ et $A_{N\perp} = a_N - B$, B étant une constante de même signe que a_N, liée au couplage hyperfin dipolaire. En prenant comme valeurs approchées de a_N celles données dans le tableau, on trouve que le paramètre B/a_N dont dépend fortement la forme des spectres ([6]), est de 0,7 à 0,8. Le couplage des protons n'est pas résolu dans le spectre B_2; un seul contribue à la structure hyperfine du spectre C_2 probablement le proton 4 de DN⟨N • ⟩, avec $a_H = 7$ Gs. Le spectre D_2 de DN⟨ • N⟩ est un quintet résultant du couplage de l'azote 1 et des protons 4 et 6, avec $a_{H4} \simeq a_{H6} \simeq A_{N1\parallel} = 12$ Gs; les couplages des protons 2 et 5 et de l'autre azote ne sont pas résolus.



Spectres R. P. E. à 100°K de la pyridine (A), pyrazine (B), pyridazine (C), pyrimidine (D) irradiés à 77°K dans C_2H_5OH (ligne 1) et C_2D_5OD (ligne 2). Ligne 3 : spectres calculés correspondant à ceux de la ligne 2. E et F, spectres des radicaux $^{\bullet}C_5H_6NH^+$ et $^{\bullet}C_5D_5HNH^+$ dans HCl 10 N à 150°K. Les nombres indiqués sous chaque spectre sont les seconds moments exprimés en gauss carrés. Les flèches verticales correspondent à $g = 2{,}0036$. Les spectres D_2, E et F comportent dans leur partie centrale un pic parasite provenant des ampoules de silice.

Les spectres des radicaux obtenus par irradiation en matrice deutériée ont été reproduits par calcul électronique selon ([7]), en utilisant cet ensemble de données expérimentales et, pour les couplages non résolus, les valeurs calculées (*voir* tableau). L'anisotropie des couplages des protons est introduite en prenant comme valeurs principales des tenseurs : $a_x \simeq a_{\parallel}$, $a_y \simeq 1{,}5\, a_{\parallel}$, $a_z \simeq 0{,}5\, a_{\parallel}$, x, y, z formant un trièdre dont z est la liaison CH et x la perpendiculaire au plan du radical. La validité des interprétations

données plus haut est confirmée par la similitude entre spectres expérimentaux et spectres calculés et par l'accord satisfaisant entre leur second moment par rapport à $g = 2,0023$.

(*) Séance du 10 avril 1967.
(1) C. Chachaty et E. Hayon, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 1115.
(2) B. L. Barton et G. K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.*, 41, 1964, p. 1455.
(3) J. C. M. Henning, *J. Chem. Phys.*, 44, 1965, p. 2139.
(4) C. Chachaty, *J. Chim. Phys.*, 64, 1967, p. 609.
(5) N. W. Lord et S. M. Blinder, *J. Chem. Phys.*, 34, 1961, p. 1693.
(6) S. M. Blinder, *J. Chem. Phys.*, 33, 1960, p. 748.
(7) R. Lefebvre et J. Maruani, *J. Chem. Phys.*, 42, 1965, p. 1480.

(*Service de Chimie physique, Commissariat à l'Énergie atomique, C. E. N. Saclay*, B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par résonance magnétique nucléaire (noyaux* ^{1}H *et* ^{31}P*) de divers phosphonates.* Note (*) de MM. **Michel Lenzi**, **Georges Sturtz** et **Gilbert Lavielle**, présentée par M. Jean Lecomte.

On décrit, à l'aide des spectres de R. M. N. (^{1}H et ^{31}P), les intermédiaires éthers d'énols et énamines et les phosphonates carbonylés qu'ils donnent par hydrolyse.

Cette étude permet de préciser la position des groupes fonctionnels dans les composés obtenus par l'addition de réactifs nucléophiles sur les phosphonates halogéno-β-éthyléniques précédemment étudiés ([1]). L'analyse des spectres de R.M.N. est donnée dans le tableau I.

Ces résultats appellent plusieurs remarques concernant, d'une part la position, et d'autre part la stéréochimie de la double liaison.

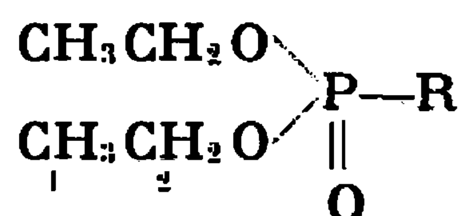
— Le déplacement chimique du phosphore des composés vinyliques (10 à 15) reste toujours inférieur à celui du phosphore des composés allyliques (16 à 18). Cependant les variations dans une même série sont relativement grandes (pour les composés 11 à 14, δP varie de -21 à $-26{,}6.10^{-6}$). La différence de 12.10^{-6} qu'on trouve entre le propényl et l'allylphosphonate ([2]) est réduite à $4{,}2.10^{-6}$ pour les phosphonates éther d'énol 12 et 12 *bis*. On ne peut donc, en toute rigueur, s'appuyer uniquement sur ces valeurs pour fixer la place de la double liaison. Pour le composé 18 les déplacements chimiques des noyaux phosphore sont encore plus voisins : $-30{,}6.10^{-6}$ attribué à l'atome le plus positif de $P-CH_2$ et $-27{,}7.10^{-6}$ à l'atome de P de $P-CH=$.

Nous pouvons expliquer ce résultat et aussi le fait que les couplages soient relativement voisins ($J_{P-CH=}$: 17,3 c/s et J_{P-CH_2} : 21,7 c/s) par la symétrie de cette molécule qui favorise une délocalisation électronique sur la chaîne $-P-CH_2-C=CH-P-$.

— Seuls les spectres de résonance protonique peuvent apporter la confirmation de la structure allylique ou vinylique du composé étudié. En effet, le spectre est caractérisé dans le cas des composés allyliques par le déplacement chimique des protons méthyléniques qui se situe vers les champs forts ($2{,}5.10^{-6}$ environ) et par leur couplage assez grand avec le phosphore (21 à 22 c/s), alors que le proton vinylique résonne à un champ plus faible (4 à 5.10^{-6}) avec un couplage plus faible avec le phosphore (10 à 14 c/s). Le composé 18 présente un déplacement des protons

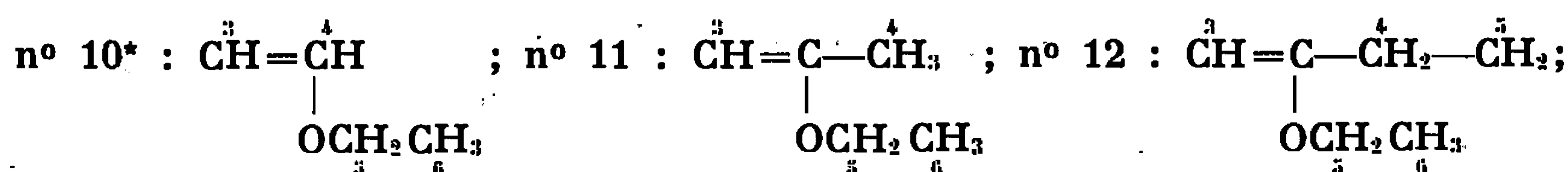
TABLEAU I.

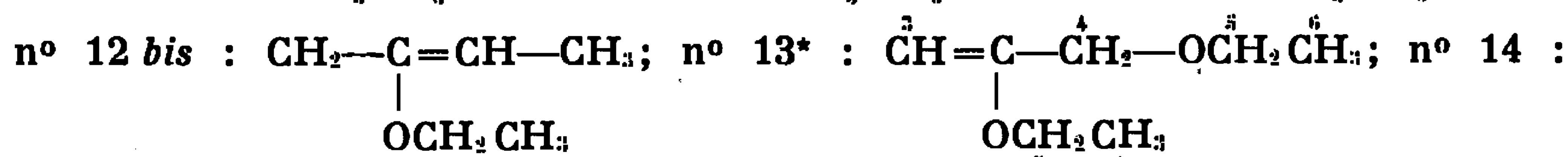
Phosphonates éther d'énol et énamine.

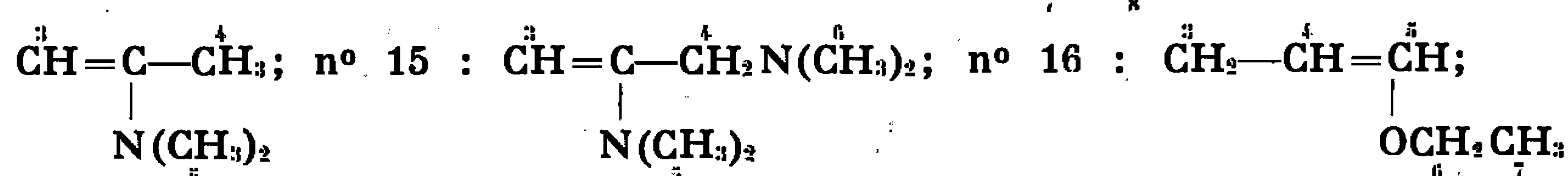


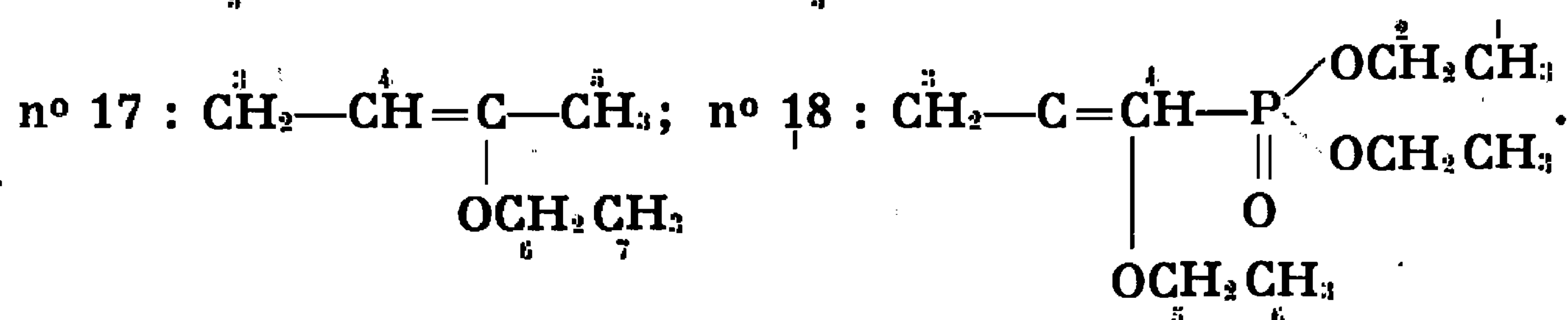
Nº	δ/T. M. S. int. 1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	J. P-3.	P-4.	1-2.	δP.
10*...	1,27	3,87	4,82	7,16	3,87	1,29	–	–	10,5	11,6	7	—21,4
11....	1,32	4,00	4,62	2,15	4,16	1,35	–	–	7,0	2,1	6,9	—21,6
12....	1,31	4,02	5,12	–	–	–	–	–	13,0	–	–	—21,7
12 *bis*.	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	—25,9
13*...	1,28	4,13	4,02	–	3,55	1,17	3,55	1,05	14,2	–	7,0	—25
14....	1,31	4,30	4,00	2,44	3,22	–	–	–	12,5	1,9	7,9	—26,6
15....	1,27	4,20	3,83	3,70	3,15	2,36	–	–	10,3	–	6,7	—24,7
16....	1,25	4,05	{ 2,42 ; 2,30 }	–	–	–	1,21	–	{ 20,8 ; 20 }	–	6,9	—27
17....	1,24	4,09	{ 2,36 ; 2,50 }	–	1,77	4,09	1,24	–	21,5	–	6,9	—27,7
18....	1,28	4,06	3,48	4,46	4,06	1,28	–	–	21,7	17,3	6,8	{ —30,6 ; —27,7 }

R :







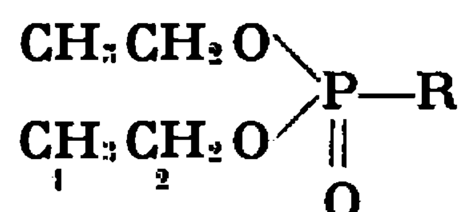


méthyléniques vers les champs faibles; ce qui semble constituer une preuve supplémentaire de la délocalisation des électrons sur la chaîne considérée plus haut.

— Au point de vue de la stéréochimie, on ne peut pas distinguer en R.M.N du phosphore les isomères *cis-trans*, qui doivent cependant posséder théoriquement un déplacement chimique différent. Ce résultat tient à la faible résolution à la fréquence de 24,288 MHz, aggravée par le fait que les signaux sont élargis par couplage avec les prótons.

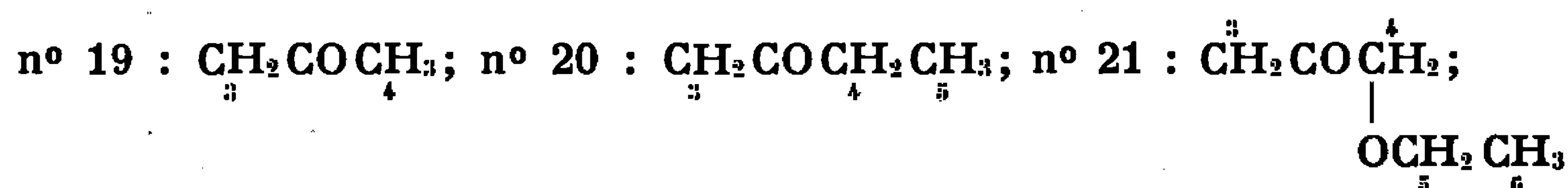
TABLEAU II.

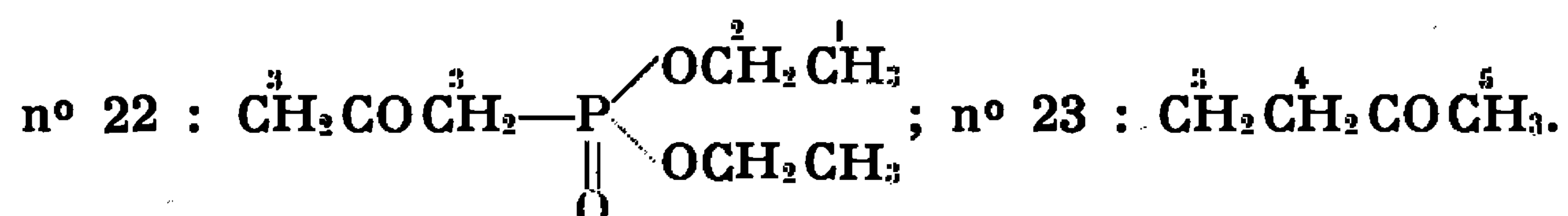
Phosphonates carbonylés.



N°	δ/T. M. S. int. 1.	2.	3.	4.	5.	6.	J. P-3.	1-2.	4-5.	δP.
19...	1,28	4,11	3,18	2,22	–	–	22,4	6,9	–	—20,0
20...	1,24	4,07	3,12	2,64	0,96	–	22,5	7,2	7,2	—20,1
21...	1,27	3,51	3,16	4,21	4,07	1,16	22,2	7,15	7,10	—19,5
22...	1,30	4,12	3,43	–	–	–	22,1	7,1	–	—19,4
23...	1,23	3,98	(*)	(*)	2,11	–	–	6,8	–	—30,8

R :





(*) Non analysé.

Par contre, en résonance protonique, si l'on se heurte souvent à la complexité des spectres, il a été possible, dans certains cas simples, de déceler les isomères.

Ainsi le composé 10 montre un couplage JPH_4 de 11,6 c/s, que nous attribuons à un couplage phosphore proton *cis* [3], et c'est le seul composé présent, car nous aurions dû mesurer un couplage bien plus important si JPH *trans* était présent. Nous pouvons aussi rapprocher cette valeur ainsi que le déplacement chimique de H_4 des valeurs trouvées par Griffin pour les phosphonates β-chlorovinyliques [4].

De même l'existence du dédoublement des méthylène en α du phosphore pour les phosphonates 16 et 17 indique la présence de deux isomères [5].

— Il est possible, en particulier, d'élucider la structure du composé obtenu par action de l'éthylate sur le (chloro-3 butène-2)yl phosphonate de diéthyle. Cette réaction ne conduit pas à 17, comme il a été signalé [2], mais, par une évolution anormale au mélange 12-12 *bis*. Une preuve supplémentaire est apportée par l'hydrolyse des éthers d'énols et énamines, qui conduisent aux phosphonates carbonylés.

On remarque, en résonance du phosphore, une nette différence (10.10^{-6}) entre les déplacements chimiques du phosphore des β et γ cétophosphonates. Dans le cas qui nous intéresse, le composé 12 conduit à 20 alors que le composé 17 [2] aurait conduit à 23.

L'étude systématique des séries homologues de phosphonates halogéno-éthyléniques ([1]), éthers d'énol ou énamines et carbonylés a permis de choisir entre différentes structures et d'apporter ainsi des précisions sur l'évolution des réactions chimiques qui les relient.

(*) Séance du 10 avril 1967.

([1]) M. Lenzi, G. Sturtz et G. Lavielle, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1329.
([2]) B. I. Ionin et A. A. Petrov, *Zh. Obsh. Khim.*, 33, 1963, p. 432.
([3]) C. Benezra et G. Ourisson, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1825.
([4]) W. M. Daniewski, M. Gordon et C. E. Griffin, *J. org. Chem.*, 31, 1966, p. 2083.
([5]) R. Favelier, G. Mavel, G. Sturtz et G. Lavielle, *J. Chim. Phys.*, 1967 (sous presse).

(M. L. : *Laboratoire de Chimie, École Nationale Supérieure des Mines, 60, boulevard Saint-Michel, Paris, 6e*,
G. S. et G. L. : *Laboratoire de Synthèse organique, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e*.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par résonance magnétique nucléaire de la complexation du paracrésol.* Note (*) de M. **Daniel Baron** et Mme **Nicole Lumbroso-Bader**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans le cadre d'une étude quantitative de la liaison hydrogène, relative à des composés aromatiques, nous donnerons ici les résultats obtenus sur la complexation du paracrésol en présence d'acétone. Les valeurs des constantes de complexation K, relatives à l'équilibre $AH + B \rightleftharpoons AH...B$, et des déplacements chimiques δ_c, du proton engagé dans le complexe, ont été déterminées à 0,25, 40 et 60°C.

Dans l'étude par R. M. N. de la complexation des phénols, les auteurs se sont limités à l'étude des phénols encombrés (substitués en 2 ou 2-6) de façon à négliger leur autoassociation [(1), (2)]. Dans le cas du paracrésol, il faut tenir compte de la compétition des deux types d'équilibre. Un autre facteur important est le caractère aromatique du donneur de proton, qui exclut en particulier la possibilité de travailler en référence interne, la position du signal de référence variant alors avec l'anisotropie du milieu.

Nous avons utilisé une méthode proposée par C. Lussan, B. Lemanceau et Mme N. Souty [(3), (4)]. En utilisant uniquement les déplacements chimiques extrapolés pour des dilutions infinies du composé aromatique, elle permet d'éliminer, de façon rigoureuse, à la fois les effets de l'autoassociation et de l'anisotropie magnétique.

Pour cela, on détermine expérimentalement le réseau de courbes donnant le déplacement chimique du proton engagé dans la liaison hydrogène, en fonction de sa dilution dans une série de mélanges ternaires : paracrésol, solvant inerte (CCl_4), solvant basique (acétone). Chaque courbe correspond à une fraction molaire fixe, x_{0_s}, de CCl_4, le paracrésol et l'acétone étant en proportions variables. L'extrapolation de la courbe de dilution correspondant au mélange binaire paracrésol-CCl_4, pour ($x_{0_s} \rightarrow 1$), donne le déplacement chimique du monomère, pris comme origine des déplacements chimiques dans nos calculs. Les extrapolations à dilution infinie, correspondant aux autres courbes, sont désignées par δ_∞ :

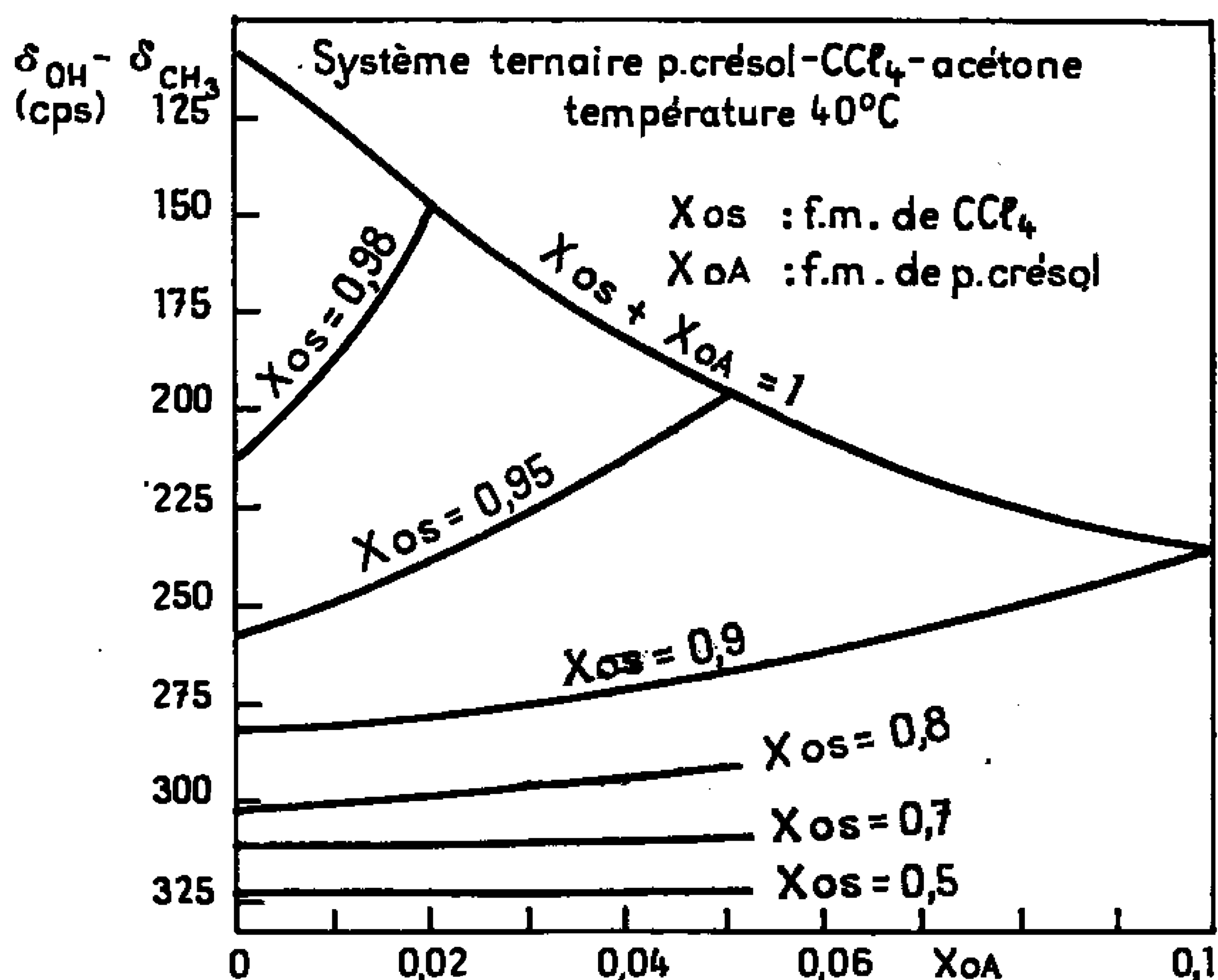
$$\delta_\infty = \frac{K'(1 - x_{0_s})}{1 + K'(1 - x_{0_s})}\,\delta_c. \tag{1}$$

On n'atteint pas en effet la constante de complexation K, qui s'exprime en fonction des activités, mais K', définie par la relation $K' = K(\gamma_A . \gamma_B / \gamma_C)$, γ_A, γ_B et γ_C étant respectivement les coefficients d'activité du phénol, de l'acétone et du complexe. δ_c est le déplacement chimique du proton engagé dans le complexe.

K' est calculé à partir de deux extrapolations successives, correspondant à des valeurs suffisamment voisines de x_{0_s} pour que l'on puisse faire l'approximation d'un δ_c constant dans l'intervalle de concentration utilisé. L'extra-

polation de la courbe $K' = f(x_{0_s})$ pour $x_{0_s} \rightarrow 1$, permet de déterminer la valeur de K, les espèces chimiques en équilibre étant alors infiniment diluées dans CCl_4, système de référence pour lequel les coefficients d'activité sont pris égaux à 1.

L'équation (1) permet de déterminer δ_c à partir de K'. δ_c variant de façon notable avec x_{0_s}, nous avons extrapolé les valeurs de δ_c pour $x_{0_s} \rightarrow 1$, de manière à pouvoir comparer le déplacement chimique du complexe à celui du monomère, dans le même système de référence. Les variations de δ_c avec x_{0_s} semblent, *a priori*, beaucoup trop importantes pour être expliquées par un effet de solvant ([5]). Ce problème est en cours d'étude.



Résultats. — Sur les courbes (*cf.* fig.), on a porté le déplacement chimique intramoléculaire ($\delta_{OH} - \delta_{CH_3}$), ce qui permet d'éviter les corrections de susceptibilité magnétique et élimine en partie les effets de solvants [(6), (7)]. Les déplacements chimiques ont été repérés par rapport à une référence externe (capillaire de pivalone) (8), par la technique des bandes latérales. Les spectres étaient enregistrés sur spectromètre « Varian A 60 », muni d'une sonde à température variable, jusqu'à des concentrations de 0,002 fraction molaire du phénol. La figure représente seulement les portions de courbes relatives aux faibles dilutions. Le paracrésol était sublimé avant utilisation.

Les résultats sont résumés dans le tableau. La précision sur les extrapolations est de $\pm$ 0,5 c/s. K est exprimé en fraction molaire et δ_c en cycles par seconde. L'erreur moyenne sur K est de l'ordre de 10 %; $\Delta H = -4,5 \pm 0,3$ kcal/mole. L'accord avec les données bibliographiques relatives à des systèmes voisins étudiés par spectroscopie infrarouge [(9) à (14)], calorimétrie (15), méthode diélectrique (16) ou R. M. N. (17) est satisfaisant.

	0°C.			25°C.		
x_{0_2}.	δ_∞.	K'.	δ_c.	δ_∞.	K'.	δ_c.
0,5	233,3	22,3	254,5	221,1	20,0	243,2
0,7	221,9	43,2	239,0	209,7	33,0	230,7
0,8	215,5	61,3	233,2	201,5	43,2	224,9
0,9	202,4	94,6	223,9	183,5	58,3	215,1
0,95	184,6	123,6	214,5	162,4	69,7	209,0
0,98	156,6	150,6	208,6	121,7	79,5	198,2
1	—	177	202,2	—	89,1	195,0
		±19	±3,6		±8,4	±2,3

	40°C.			60°C.		
x_{0_2}.	δ_∞.	K'.	δ_c.	δ_∞.	K'.	δ_c.
0,5	214,0	(17,6)	238,4	200,8	(18,3)	222,7
0,7	202,5	27,6	227,0	186,8	20,8	216,7
0,8	192,7	34,8	220,4	176,5	23,1	214,6
0,9	172,6	44,9	211,1	148,7	27,1	203,6
0,95	148,2	52,1	205,1	119,3	30,9	196,5
0,98	104,2	57,1	195,5	74,7	34,8	182,0
1	—	61,3	191,0	—	40,3	176,1
		±3,7	±3,0		±5,3	±3,1

Autoassociation du paracrésol. — La présence d'un point d'inflexion sur la courbe de dilution du paracrésol dans CCl_4 (environ 0,01 fraction molaire de phénol à 25°) limite le domaine de validité d'un équilibre monomère-dimère à des concentrations qu'il n'est pas possible d'atteindre par R. M. N.

Nous avons interprété ces courbes de dilution en utilisant la méthode de Saunders et Hyne ([18]) et les différents procédés d'exploitation qu'en donne Lippert ([19]). Le modèle d'équilibre monomère-trimère cyclique semble satisfaisant sur une grande étendue de concentration ([20]). Nous avons, dans ces conditions, déterminé les valeurs suivantes de K_A, constantes d'autoassociation (en $l^2/mole^2$) et de δ_A, perturbation du proton engagé dans le trimère cyclique (en c/s) :

	K_A.	δ_A.		K_A.	δ_A.
0°C	20,9	243	40°C	2,88	200
25 »	4,7	221	60 »	0,69	187

La valeur correspondante de ΔH est de — 10,2 kcal/mole.

Une étude plus détaillée de l'autoassociation et de la complexation du paracrésol ainsi que les résultats relatifs au 3.5-diméthylphénol seront publiés prochainement ([21]).

(*) Séance du 20 mars 1967.

(1) B. G. Somers et H. S. Gutowsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 3065.
(2) F. Takahashi et N. C. Li, *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 1622.
(3) C. Lussan, B. Lemanceau et Mme N. Souty, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1980.
(4) C. Lussan, *J. Chim. Phys.*, 60, 1963, p. 1100.

(5) N. Lumbroso, T. K. Wu et B. P. Dailey, *J. Chem. Phys.*, 67, 1963, p. 2469.
(6) B. Fontaine, Mlle M. T. Chenon et Mme N. Lumbroso-Bader, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 1075.
(7) Mlle M. T. Chenon et Mme N. Lumbroso-Bader, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 1208.
(8) D. Baron et Mme N. Lumbroso-Bader, *J. Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 1416.
(9) J. M. Widom, R. J. Philippe et M. E. Hobbs, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1383.
(10) K. B. Whetsel et R. E. Kagarise, *Spectrochim. Acta*, 18, 1962, p. 315, 329 et 341.
(11) T. Gramstad, *Spectrochim. Acta*, 19, 1963, p. 829.
(12) K. Piliai, *Aust. J. Chem.*, 1965, p. 1681.
(13) J. P. Leicknam, *Thèse*, Paris, 1966.
(14) S. Singh et C. N. R. Rao, *Can. J. Chem.*, 44, 1966, p. 2611.
(15) L. Lamberts, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 1404.
(16) H. Lumbroso et C. Pigenet, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1221.
(17) D. P. Eyman et R. S. Drago, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 1617.
(18) M. Saunders et J. B. Hyne, *J. Chem. Phys.*, 29, 1958, p. 253.
(19) E. Lippert, *Ber. Bunsenges. Physik chem.*, 67, 1963, p. 267.
(20) V. S. Griffiths et G. Socrates, *J. Mol. Spect.*, 21, 1966, p. 302.
(21) D. Baron et N. Lumbroso-Bader, *J. Chim. Phys.* (à paraître).

(*Laboratoire de Spectrochimie moléculaire, Faculté des Sciences,*
9, quai Saint-Bernard, Paris, 5e
et *Laboratoire de Chimie générale I, Faculté des Sciences,*
Moulin de la House, Reims, Marne.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Moments dipolaires du dichloro-1.2 éthane et de la chloracétone. Influence de la température et du milieu solvant.* Note (*) de MM. **Albert Abadie**, **Claude Michel** et **Pierre Mauret**, transmise par M. Paul Pascal.

Les moments dipolaires des deux composés étudiés mesurés en solution non aromatique satisfont à la relation $\mu = \mu_{gaz} + K\varepsilon_1$ (ε_1, constante diélectrique du milieu solvant). La constante K paraît indépendante de la température. En solution aromatique la relation précédente n'est pas vérifiée, en raison d'une interaction particulière entre ce type de solvant et le conformère le plus polaire.

L'examen des données bibliographiques [1] relatives aux moments dipolaires des composés présentant une isomérie de rotation conduit aux constatations suivantes :

a. En phase vapeur et en solution non aromatique le moment dipolaire croît *normalement* avec la température ($d\mu/dt > 0$).

b. En solution benzénique, par contre, $d\mu/dt$ est généralement négatif, quelquefois nul.

c. Une deuxième particularité du benzène réside dans le fait qu'il exalte considérablement le moment dipolaire de ces composés.

Pour préciser les effets particuliers du benzène, nous avons entrepris une étude systématique de l'effet de solvant, à différentes températures, sur le dichloro-1.2 éthane et la chloracétone.

Les moments électriques ont été calculés par la méthode de Debye, les polarisations moléculaires pour une dilution infinie étant évaluées par la méthode d'Halverstadt et Kumler [2]. Les réfractions moléculaires (RM_D) ont été mesurées ou calculées par additivité : RM_D dichloro-1.2 éthane $= 26{,}0_2$ cm^3 ; RM_D chloracétone $= 20{,}6_0$ cm^3. Les constantes physiques de ces deux produits (chromatographiquement purs) étaient respectivement : n_D^{25} 1,4421$_3$, d_4^{25} 1,2456 ; n_D^{25} 1,4294$_8$, d_4^{25} non mesuré.

Nos mesures (tableau I) confirment les divers effets signalés dans la littérature.

A une température donnée, notre étude systématique dans une série de solvants non aromatiques et quelques-uns de leurs mélanges binaires montre que, aux erreurs d'expérience près, le moment électrique des deux composés étudiés est fonction linéaire de la constante diélectrique ε_1 du milieu solvant (*fig.*). Si l'on extrapole jusqu'à $\varepsilon_1 = 1$, ce qui revient à supprimer le solvant, les droites A_1 et B conduisent à des valeurs μ_0 qui sont précisément égales aux moments dipolaires μ_g mesurés en phase gazeuse, à la même température (25°C) :

— pour le dichloro-1.2 éthane, $\mu_0 = 1{,}1_5$ D alors que Zahn [4] donne $\mu_g = 1{,}11$ D ; Sänger [5], 1,15 D ; Greene [6], 1,28 D ;

TABLEAU I.

MOMENTS DIPOLAIRES.

			Dichloro-1.2 éthane.		Chloro-1 propanone-2.	
		ε_1.	μ_{11}.	μ_{11} (lit.).	μ_{11}.	μ_{11} (lit.).
Solvants non aromatiques.						
Hexane	7°C	1,907 4	1,36	—	–	–
	25	1,877 3	1,38	1,37 (1)	2,34	2,35 à 20°C (1)
Heptane	7	1,940 0	1,36₄	1,37 à 10°C (1)	–	–
	25	1,913 2	1,39	1,42 à 30°C (1)	2,34₆	–
Décane	7	2,004 0	1,38	–	–	–
	25	1,978 8	1,41	–	2,34	–
	80,5	1,906 8	–	–	2,42	–
Cyclohexane	7	2,043 6	1,39	–	–	–
	25	2,014 8	1,42	1,37 à 20°C (1)	2,36	2,21 (2)
Tétrachlorure de carbone	7	2,262 1	1,44	–	–	–
	25	2,227 6	1,48	1,40 à 1,55 (1)	–	–
Sulfure de carbone	25	2,625 9	–	–	2,44	–
Solvants binaires non aromatiques.						
Hexane + tétrachlorure de carbone : $f_{\mathrm{H}} = 0{,}724\ 1$	25°C	1,950 5	1,40	–	–	–
$f_{\mathrm{H}} = 0{,}398\ 5$	25	2,056 8	1,43	–	–	–
Décane + tétrachlorure de carbone ($f_{\mathrm{D}} = 0{,}581\ 3$)	25	2,037 8	1,42	–	–	–
Cyclohexane + tétrachlorure de carbone ($f_{\mathrm{C}} = 0{,}413\ 2$)	25	2,129 0	1,46	–	–	–
Solvants aromatiques.						
Cyclohexane + naphtalène ($f_{\mathrm{N}} = 0{,}065\ 6$)	25°C	2,056 1	–	–	2,45	–
p-isopropyltoluène	7	2,276 0	1,66	–	2,70	–
	25	2,247 5	1,64	–	2,66	–
	80,5	2,159 3	–	–	2,60	–
Benzène	7	2,308 0	1,85	1,85 à 6°C (1)	2,97	–
	25	2,272 7	1,79	1,69 à 1,89 (1)	2,89	2,75 (3)

f_x : fraction molaire de x.

— pour la chloracétone, $\mu_0 = 2{,}2_2$ D alors que Zahn (7) donne $\mu_g = 2{,}16$ D.

Pour les deux composés étudiés les moments électriques mesurés en solution non aromatique vérifient donc la relation

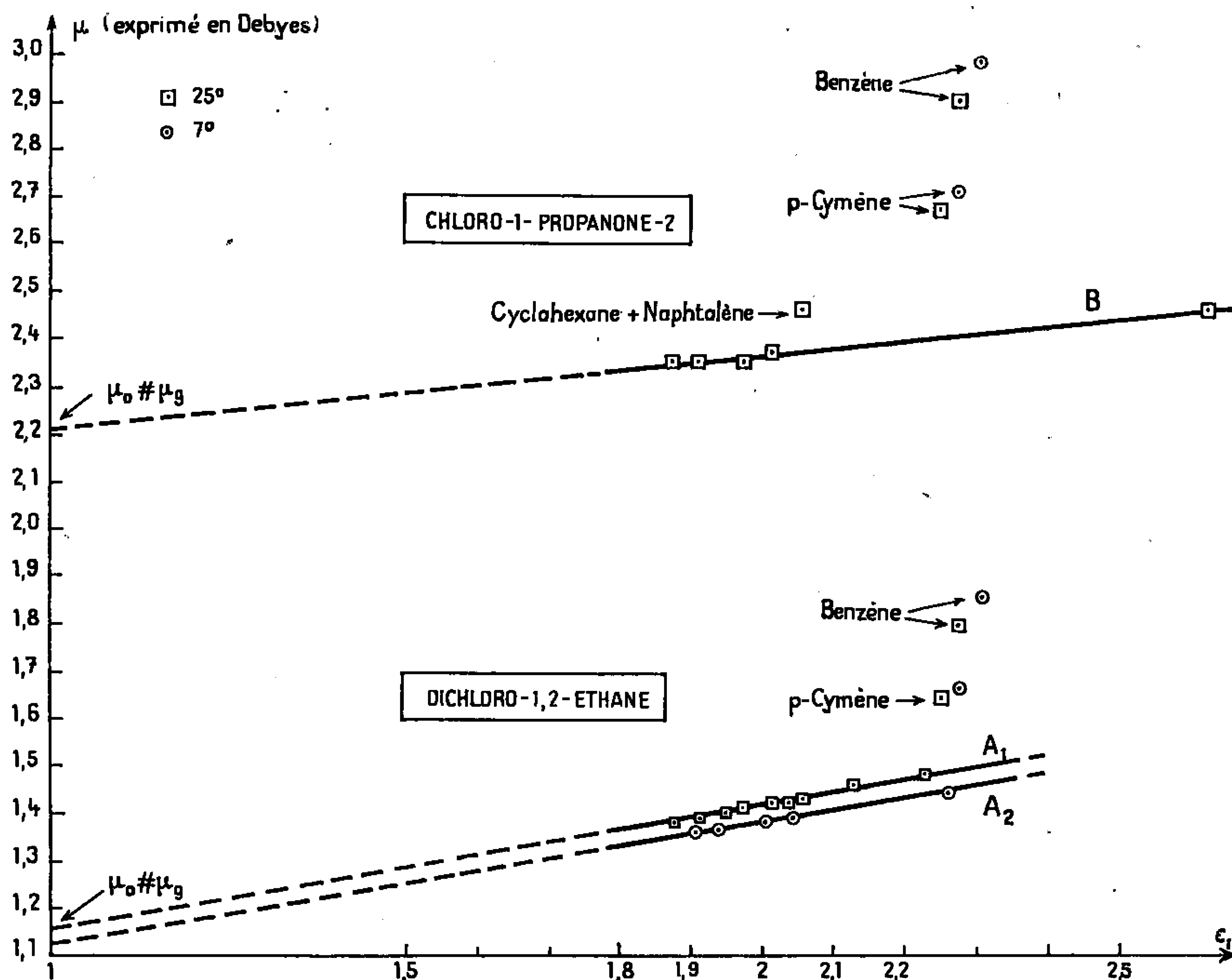
$$\mu = \mu_g + K\varepsilon_1.$$

Nos mesures effectuées à 7 et 25°C sur le dichloro-1.2 éthane semblent indiquer que le coefficient K est indépendant de la température; on trouve en effet $K_{7°} = 0{,}26$ et $K_{25°} = 0{,}27$.

Avec les solvants aromatiques utilisés, ou avec un binaire cyclohexane-naphtalène, la relation n'est pas vérifiée. A une température donnée, on peut définir pour chacun d'eux une exaltation :

$$\Delta = \mu - \mu_{\varepsilon_1},$$

μ, moment mesuré;
μ_{ε_1}, moment calculé d'après la relation $\mu = \mu_g + K\varepsilon_1$.



La contribution de la constante diélectrique aux effets observés dans les solvants aromatiques est éliminée dans les termes Δ (tableau II).

TABLEAU II.

Exaltations Δ.

Solvant.	Soluté. Dichloro-1.2 éthane.	Soluté. Chloracétone.	t °C
Benzène	0,38	–	7
	0,29	0,49	25
p-cymène	0,21	–	7
	0,16	0,26	25
Cyclohexane + naphtalène [f_N (*) = 0,0656]	–	0,08	25

(*) f_N : fraction molaire du naphtalène.

La cause de l'exaltation constatée en solution aromatique semble ne faire aucun doute : par spectrométrie Raman, Mizushima ([8]) a montré que la population de la forme la plus polaire du dichloro-1.2 éthane était anormalement élevée en solution benzénique. Par spectrométrie infrarouge nous avons déterminé un accroissement de près de 20 % de ce conformère (fréquence $\nu_{C=O}$ la plus élevée) lorsqu'on passe d'une solution hexanique à une solution benzénique de chloracétone ([9]). On peut expliquer l'augmentation de population ou de durée de vie de l'espèce la plus polaire par la formation d'une association entre celle-ci et le solvant aromatique. Il s'agit d'une association particulièrement labile puisque l'exaltation Δ, qui en résulte, diminue de 25 % environ lorsque la température croît de 7 à 25°C (tableau II).

(*) Séance du 29 mars 1967.

([1]) A. L. Mc Clellan, *Tables of experimental dipole moments*, W. H. Freeman and Co., London, 1963.
([2]) I. F. Halverstadt et W. D. Kumler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 2988.
([3]) P. Mauret, H. Sauvaitre et M. T. Castinel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 10, 1959, p. 1442.
([4]) C. T. Zahn, *Phys. Rev.*, 38, 1931, p. 521-527.
([5]) R. Sänger, *Z. phys. Chem.*, 32, 1931, p. 21-26.
([6]) E. W. Greene et J. W. Williams, *Phys. Rev.*, 42, 1932, p. 119-140.
([7]) C. T. Zahn, *Physik. Z.*, 33, 1932, p. 686-687.
([8]) S. I. Mizushima, *Structure of molecules and Internal Rotation*, Academic Press, New-York, 1954.
([9]) A paraître.

(Faculté des Sciences, Institut national des Sciences appliquées, avenue de Rangueil, Toulouse, Haute-Garonne.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Analyse cryométrique d'une réaction chimique en milieu sel fondu. Application à l'étude des interactions entre les oxydes métalliques et les ions du même métal (application à la cryolithe).* Note (*) de M. Georges Petit et Mlle Christiane Bourlange, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons, dans un précédent travail [1], montré qu'un ion avide d'ions oxygènes (Ti^{++++}) captait les ions oxygènes de l'alumine pour donner de l'oxyde de titane et un ion aluminium. Nous avons étendu l'application de l'étude cryométrique d'une réaction chimique à la capture des ions oxygènes des oxydes les plus divers par l'ion Ti^{++++}.

Nous rappellerons que, d'une façon générale, une réaction chimique se manifestera par la non-additivité des propriétés physicochimiques générales et en particulier des propriétés osmotiques, c'est-à-dire en particulier cryométriques.

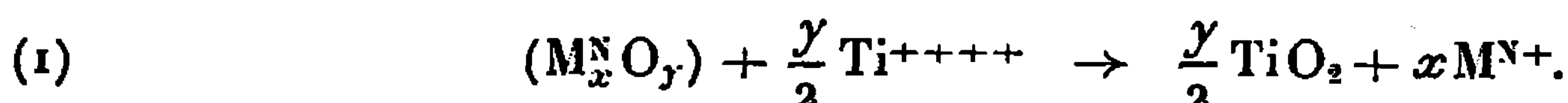
Tout d'abord, si nous nous limitons à l'exploration cryométrique à la limite de dilution infinie, nous constaterons que le nombre de particules sera différent de la somme du nombre théorique global des particules constituantes dans le cas où nous avons capture totale d'une particule simple ou complexe dans son intégralité.

Une telle réaction chimique peut encore être décelée par le fait que la courbe cryométrique globale résultante ne sera pas la somme arithmétique des courbes cryométriques élémentaires des molécules constituantes.

La détection d'une réaction chimique par la méthode cryométrique peut encore être résolue dans le cas le plus général lorsqu'une ou plusieurs des particules sont cryométriquement « marquées », c'est-à-dire lorsqu'elles possèdent une « anomalie » cryométriquement décelable.

Ce sera, par exemple, le cas lorsque nous aurons solubilisation d'une substance primitivement insoluble, ce sera aussi le cas lorsqu'une ou plusieurs des particules initiales donneront des solutions solides, à l'état pur, alors que le complexe éventuel n'en donnera pas.

D'une façon générale, dans le fluorure de potassium qui sera notre solvant d'étude, tous les oxydes étudiés (de fer, de chrome, des métaux de terres rares, de nickel, de molybdène et de tungstène) perdent totalement leurs ions oxygènes. (Nous noterons incidemment que les ions Fe^{+++}, Fe_2O_3, Ni^{++} donnent des solutions solides avec FK). En quantité *mesurée* d'ions Ti^{++++} nous observons la réaction :



$$(1)\qquad (M_x^N O_y) + \frac{y}{2}\,Ti^{++++} \rightarrow \frac{y}{2}\,TiO_2 + x M^{N+}.$$

Cet ion métallique devant d'ailleurs être complexé en milieu fluoré.

DÉTECTION D'UNE RÉACTION CHIMIQUE ENTRE UN OXYDE MÉTALLIQUE ET UN ION DU MÊME MÉTAL. — Un cas particulièrement intéressant *est celui d'une réaction chimique éventuelle entre un oxyde métallique quelconque et un ion du même métal.*

a. Alumine en présence d'ion aluminium. — Le mélange $Al_2O_3 + Al^{+++}$ donne trois particules dissoutes étrangères au solvant ($\nu z_{Al_2O_3+Al^{+++}} = 3$), alors que l'additivité eut donné une dépression thermique très différente ($\nu z_{Al_2O_3} = -3,3$, donc formation de solution solide, $\nu z_{Al^{+++}} = 1$), l'additivité eut donc donné : $\nu z_{théor} = -2,3$, alors que nous trouvons $\nu z = +3$).

Cela signifie qu'il y a eu union et que le nombre de particules nouvelles est de 3 (nous négligeons ici les ions sodium qui ne jouent aucun rôle intéressant.

On peut donc penser que nous assistons à la réaction chimique

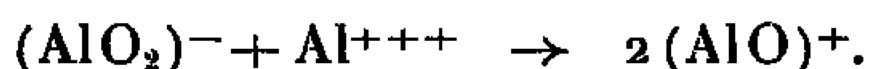


$$Al^{+++} + Al_2O_3 \rightarrow 3(AlO)^+$$

Ainsi le pouvoir solvant de la cryolithe vis-à-vis de l'alumine s'explique par la formation d'ions $(AlO)^+$, c'est-à-dire par l'existence d'une réaction chimique entre ces substances.

De même, nous n'avons pas additivité dans l'étude d'un mélange d'un aluminate et de cryolithe dissous.

Tout se passe comme si l'on observait la réaction :



$$(AlO_2)^- + Al^{+++} \rightarrow 2(AlO)^+.$$

b. $ZrO_2 + Zr^{++++}$ et $SiO_2 + Si^{++++}$.

Là encore une réaction chimique se manifeste. Dans le cas de ZrO_2, nous constatons la disparition de la formation de solution solide lorsque ZrO_2 est en présence de Zr^{++++} et la formation de deux particules qui ne peuvent être que $(ZrO)^{++}$. De même, les phénomènes obtenus pour la silice, en présence de fluosilicate, dénotent la parution de $(SiO)^{++}$.

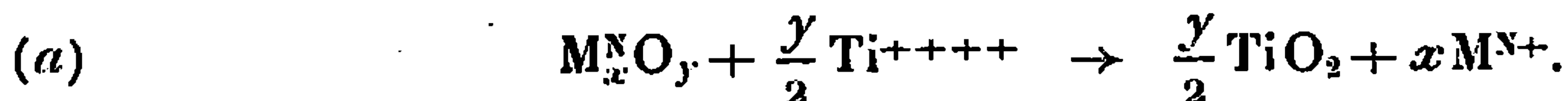
Ces résultats nous semblent être la vérification expérimentale du fait suivant lequel deux particules identiques sont physiquement et chimiquement indiscernables, c'est-à-dire doivent jouer un rôle identique, faire partie de formules identiques dans le schéma global de la réaction.

Ainsi $(AlO_2)^- + Al^{+++}$ ne semble pas concevable alors que le devient $2(AlO)^+$ qui est « symétrique » ([2]).

L'application de ce principe « de symétrie » à des schémas obligatoirement dissymétriques par nature est intéressant. Considérons (Al_1O^+) en présence de Al_2^{+++}.

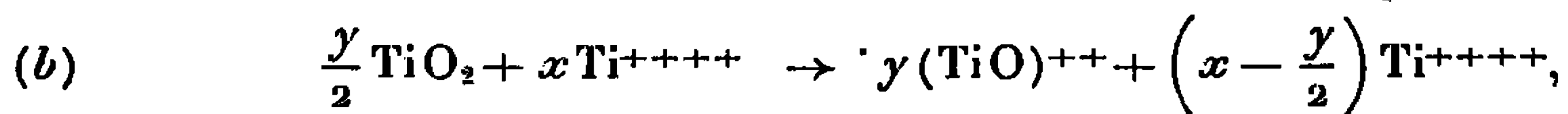
Ce principe conduira à penser que $(Al_1O)^+$ en présence de Al_2^{+++} doit donner lieu à l'existence d'un transfert de $O^=$ de Al_1^{+++} à Al_2^{+++} et *vice versa*, de telle sorte que ces ions aluminium deviennent identiques par une statistique dans le temps.

En résumé, si nous dissolvons un oxyde métallique en présence d'un ion titane (ou silicium) en quantité mesurée nous avons la relation



$$(a) \qquad M_x^N O_y + \frac{y}{2} Ti^{++++} \rightarrow \frac{y}{2} TiO_2 + x M^{N+}.$$

En présence d'*un excès* d'ion titane (ou silicium) nous devons avoir, en outre (x grand)



$$(b) \qquad \frac{y}{2} TiO_2 + x Ti^{++++} \rightarrow y(TiO)^{++} + \left(x - \frac{y}{2}\right) Ti^{++++},$$

avec, si x est grand, un oxygène se fixant au hasard sur tous les ions titanes qui l'entourent (ce fait n'étant d'ailleurs pas observable physiquement).

Nous devons donc avoir un pont oxygène entre deux ions identiques d'origines différentes représenté par la relation



$$(Al_1O)^{+} + Al_2^{+++} \rightleftharpoons (Al_2O)^{+} + Al_1^{+++}.$$

Nous voyons donc l'importance de la nature des particules en présence et de leur quantité dans la formation des particules définitives.

Ces résultants donneront lieu à une publication ultérieure plus détaillée ([2]).

(*) Séance du 17 avril 1967.

([1]) G. Petit et Mlle C. Bourlange, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5132.

([2]) Cette étude de la détection d'une réaction chimique entre un oxyde métallique et un ion du même métal ($Al_2O_3 + Al^{+++}$) a donné lieu, par nous-mêmes à un exposé devant les ingénieurs de la Société électrochimique d'Ugine et des professeurs de la Faculté des Sciences de Grenoble en septembre 1966.

(*Laboratoire de Physique Générale, Faculté des Sciences, 9, quai Saint-Bernard, Paris, 5e.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Cinétique de l'absorption d'oxygène par quelques amines aromatiques simples sous l'action des rayons ultraviolets.* Note (*) de MM. **Bernard Pouyet** et **Pierre Meallier**, présentée par M. Georges Champetier.

Sous l'action de rayons ultraviolets de longueur d'onde voisine de 3 650 Å, les amines aromatiques absorbent l'oxygène moléculaire. Les énergies d'activation mises en jeu sont calculées et l'ordre de la réaction par rapport à l'oxygène moléculaire est égal à 1 (jusqu'aux pressions de 100 mm de mercure).

La vitesse d'oxydation est proportionnelle à l'intensité d'irradiation. L'existence d'un groupement méthyle situé en para du groupement amino augmente l'oxydabilité photochimique.

Les amines primaires aromatiques simples sont incolores et peuvent se conserver sous vide et à l'obscurité sans se dégrader. Par contre en présence d'oxygène ou de lumière ces corps se colorent rapidement. De nombreux auteurs [(1), (2)] ont étudié le phénomène d'oxydation en général,

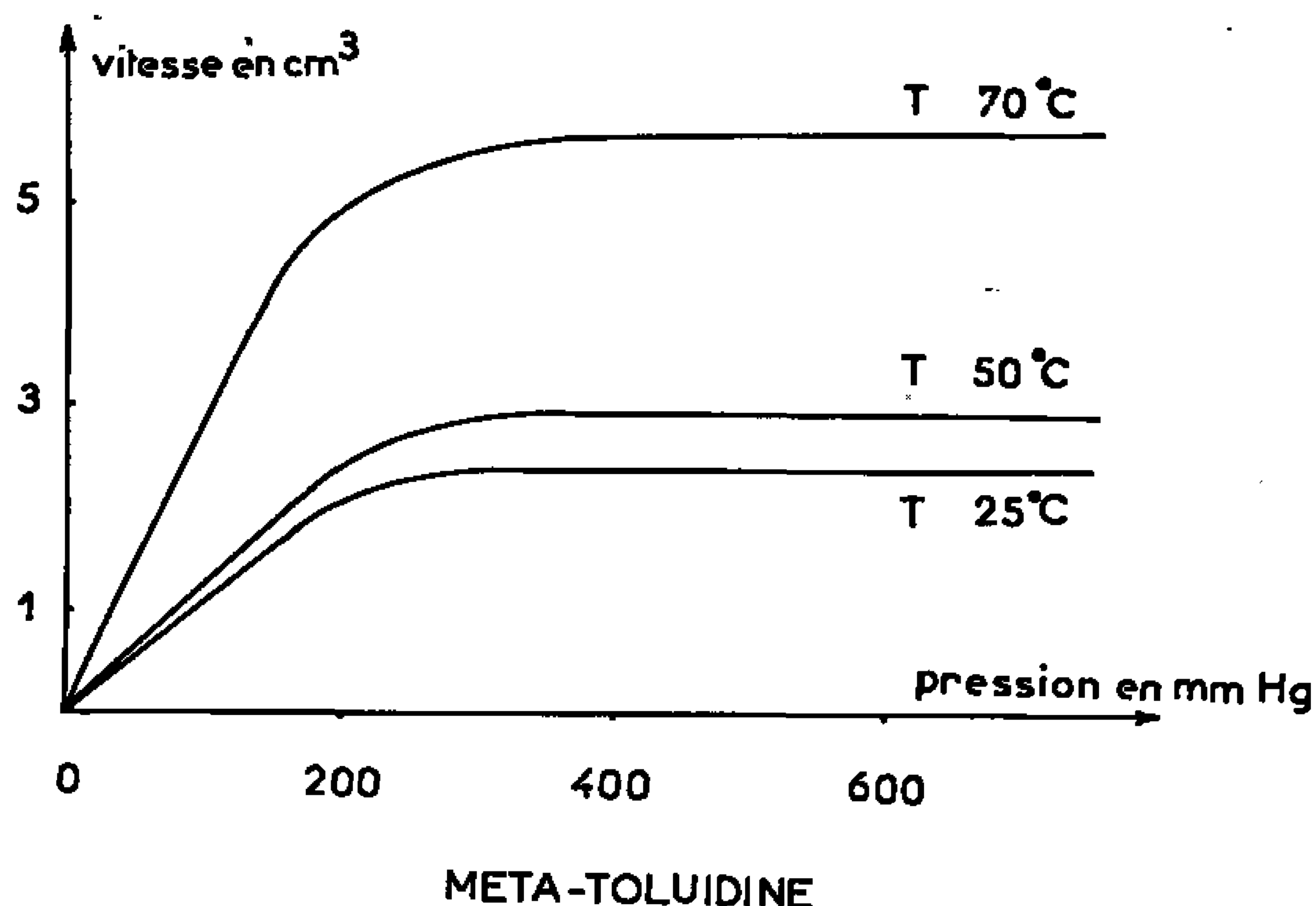


Fig. 1.

mais peu se sont intéressés à l'oxydation photochimique (3). Nous avons mis en évidence, sous l'influence de rayons ultraviolets, une absorption d'oxygène moléculaire importante, s'accompagnant de l'apparition de produits fortement colorés.

Nous avons étudié la cinétique de cette absorption gazeuse en faisant varier les paramètres suivants : pression d'oxygène, température, intensité lumineuse d'irradiation.

Les amines étudiées sont les suivantes : aniline, *o*, *p* et *m*-toluidines, xylidines-2.3; 2.4; 2.5; 2.6.

Afin de supprimer tout phénomène inhibiteur ou catalytique dû aux impuretés, nous sommes partis de produits très purs obtenus à l'aide des techniques suivantes : distillations, cristillation, fusion de zone. Les critères de pureté employés sont : la mesure du point de fusion, la valeur de la

conductivité spécifique, et principalement la détermination de la densité d'absorption spectrale dans le domaine proche ultraviolet. Cette dernière caractéristique est en effet très sensible à la présence d'impuretés d'origine organique que constituent les produits d'oxydation généralement colorés,

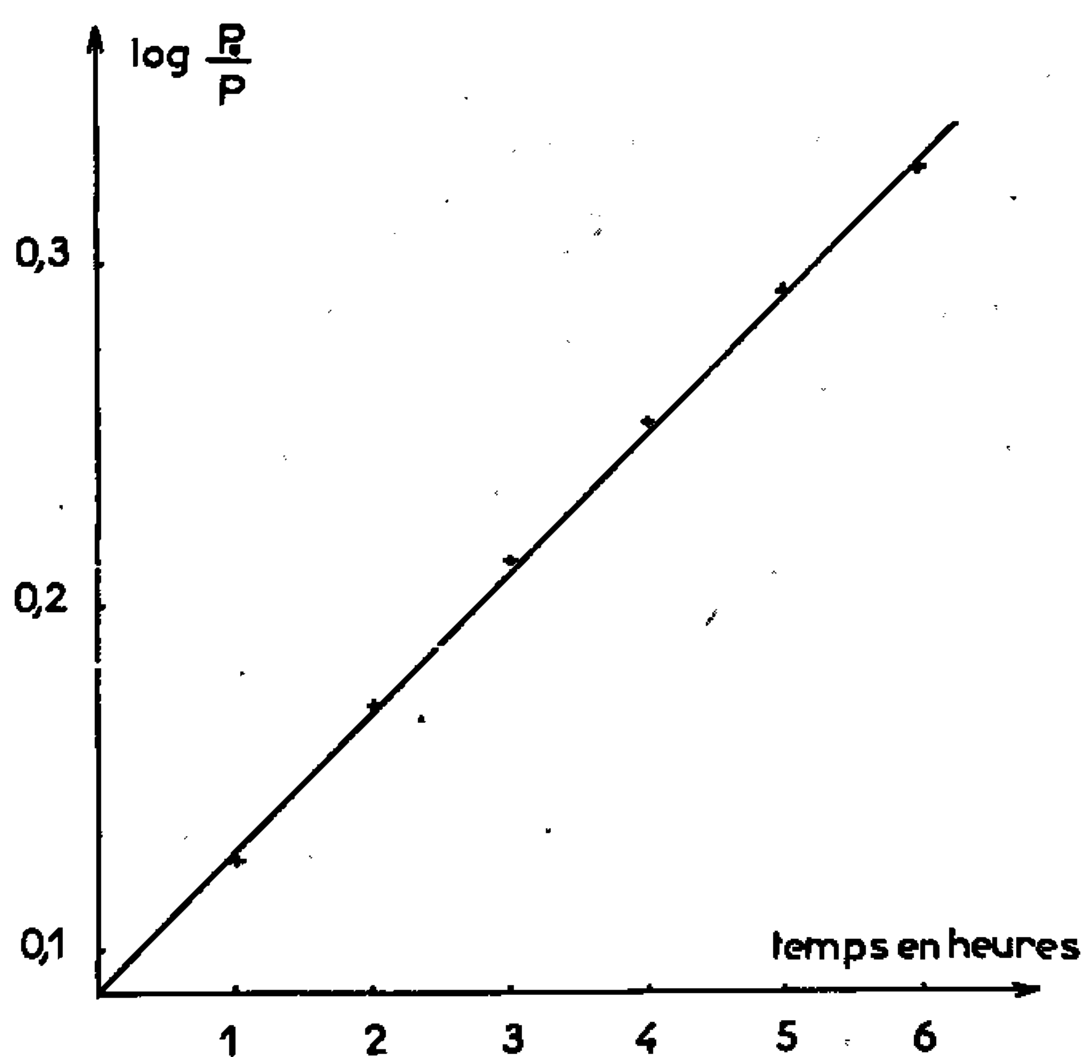


Fig. 2.

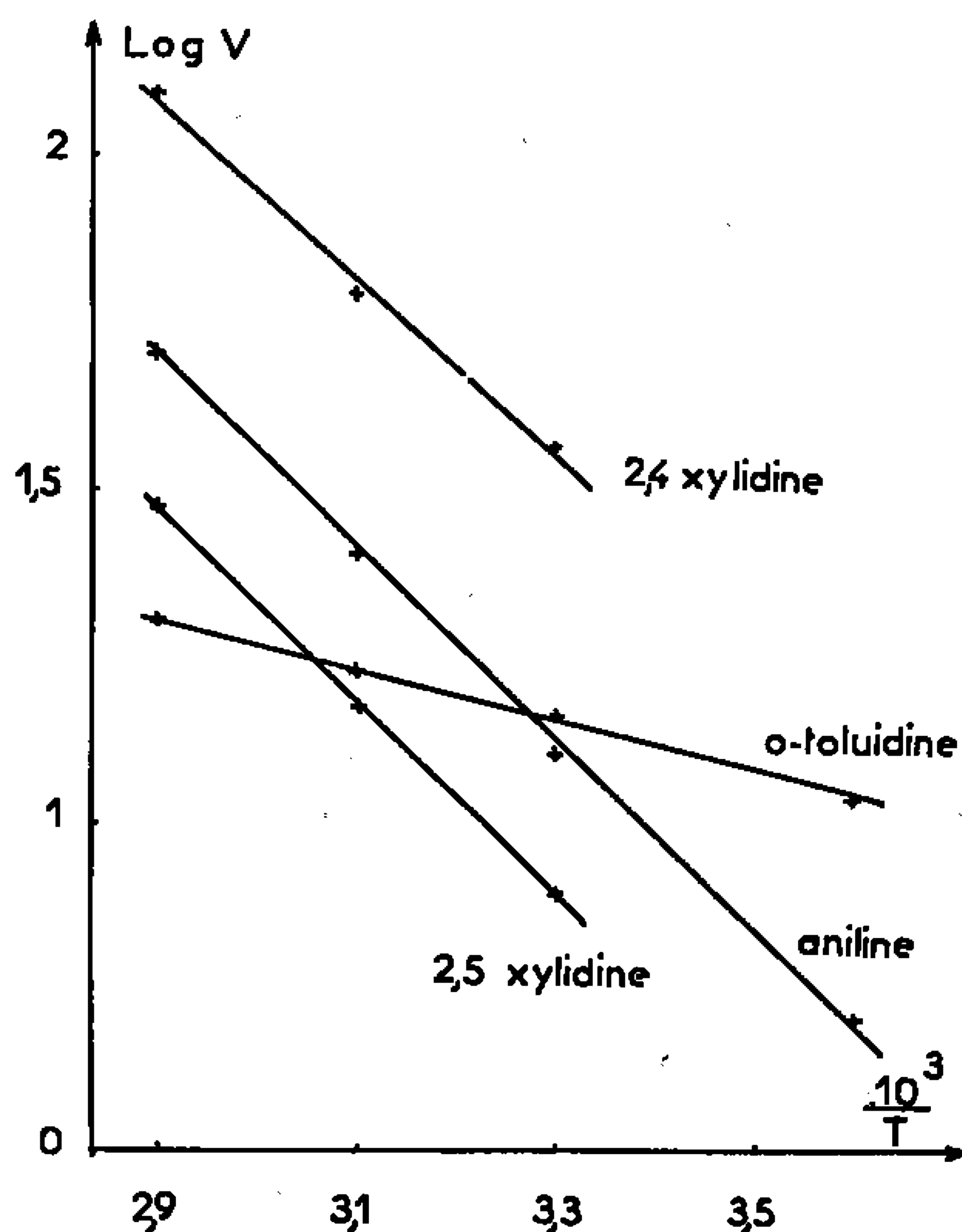


Fig. 3.

les impuretés du type ionique étant mises en évidence par les mesures conductimétriques [4].

L'absorption d'oxygène moléculaire est suivie grâce à un appareil permettant de travailler à pression constante ou à volume constant. La source d'irradiation est une lampe à vapeur de mercure haute pression, émettant principalement de la lumière de longueur d'onde 3 650 Å.

Influence de la pression d'oxygène. — Deux domaines de pression sont à envisager : pressions supérieures à 300 mm de mercure et pressions inférieures à 100 mm de mercure.

Dans tous les cas le brassage est suffisant et les vitesses d'absorption suffisamment lentes pour que la concentration en gaz dissous soit proportionnelle à la pression surmontant l'échantillon liquide.

Dès la pression de 300 mm et au-dessus, la vitesse d'absorption est constante. Au contraire pour des pressions inférieures à 100 mm, cette vitesse est proportionnelle à la pression d'oxygène.

Dans ces deux cas nous avons respectivement l'ordre par rapport aux concentrations initiales qui est 0 ou 1 (*fig.* 1.)

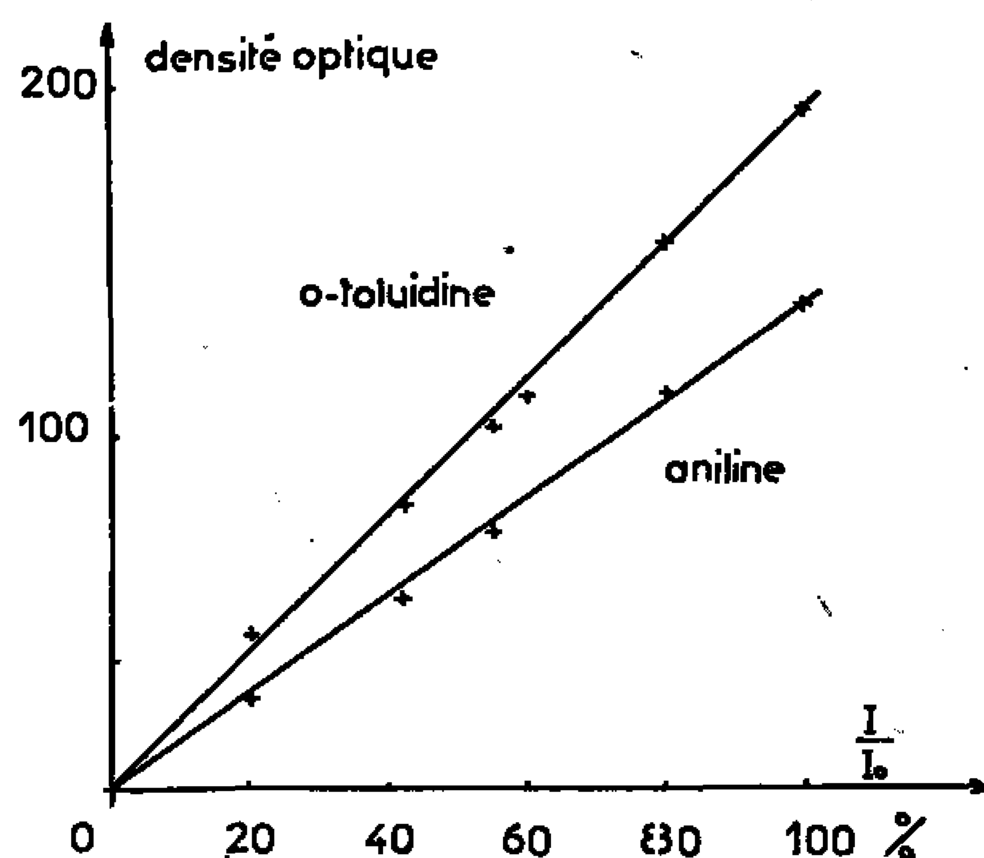


Fig. 4.

Dans le domaine des pressions inférieures à 100 mm nous avons pu également vérifier que l'ordre par rapport au temps est également 1 (*fig.* 2).

Influence de la température. — Dans un domaine de températures variant entre 5 et 78°C, la réaction suit la relation d'Arrhenius (*fig.* 3). Les énergies d'activation ainsi obtenues sont données dans le tableau I.

Aniline.	O-Tol.	M-Tol.	P-Tol.	2.3-xyl.	2.4-xyl.	2.5-xyl.	2.6xyl.
3,2	1,1	1,4	2,9	1,3	2,3	2,4	3,4
–	–	7,5	–	–	–	–	1,2

Il faut noter deux cas particuliers : celui de la *m*-toluidine et celui de la xylidine-2.6. Pour ces amines il existe en effet deux valeurs de l'énergie d'activation suivant la gamme de température. Le changement se produit aux environs de 50°C.

La mesure des différentes vitesses d'absorption d'oxygène permet de classer les différentes amines étudiées selon leur oxydabilité. L'influence de la position du substituant méthyle est importante ([5]).

Par rapport au groupement amino, c'est la position en para qui fournit les amines les plus oxydables dans les conditions étudiées.

Influence de l'intensité. — Le tracé du spectre d'absorption de l'amine oxydée par rapport à l'amine de départ montre un maximum entre les longueurs d'onde de 330 m et 350 mμ. En mesurant l'absorption lumineuse pour cette valeur on trouve qu'elle est proportionnelle au volume d'oxygène absorbé. D'autre part l'intensité d'irradiation lumineuse a une influence très importante : la variation de la densité optique des substances oxydées est proportionnelle à l'intensité ([6]) d'irradiation (*fig.* 4). Ceci montre que la vitesse d'absorption d'oxygène est proportionnelle à l'intensité de la lumière absorbée, c'est-à-dire à la concentration en amine qui est dans un état excité électroniquement.

L'étude de l'influence des divers facteurs envisagés, montre que la vitesse d'absorption d'oxygène peut s'écrire

$$V = k(O_2)\ (\text{aniline}^*)$$

(aniline*) représentant la concentration en aniline dans un état excité électroniquement. Très rapidement lorsque la concentration en oxygène augmente il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à ce réactif.

L'ordre par rapport aux concentrations initiales et par rapport au temps étant identique, il semble que le phénomène d'oxydation soit le même au début de la réaction et au bout du temps *t*. Ceci est bien vérifié par le fait que la nature des produits d'oxydation est inchangée tout au long de la réaction dans le domaine étudié.

(*) Séance du 10 avril 1967.

([1]) T. Yamanaka, *Bull. Inst. Chem.*, Tokyo, 14, 1935, p. 396.
([2]) W. Lenshold et C. Korssunski, *Chem. Zentr.*, 1, 1933, p. 50.
([3]) H. D. Gibbs, *Philipp. J. Sc.*, A, 5, 1910, p. 419-439.
([4]) B. Pouyet et G. Armanet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 6, 1966, p. 1931.
([5]) Doub et Vandenbelt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 2414.
([6]) P. Meallier et B. Pouyet, Communication aux *Journées de Chimie organique*, Orsay, septembre 1965.

(*Faculté des Sciences,*
Laboratoire de Chimie générale II,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918, *Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de l'isomérisation et de la dismutation des mono et diisopropyl méthyl-4 phénols en présence de chlorure d'aluminium.* Note (*) de MM. Jacques Bassus et Robert Perrin, transmise par M. Georges Champetier.

En présence de chlorure d'aluminium les isopropyl-2, isopropyl-3, diisopropyl-2,5 et diisopropyl-3,5 méthyl-4 phénols donnent lieu à des réactions d'isomérisation et de dismutation équilibrées. L'existence de telles réactions explique les difficultés de synthèse à haut rendement de l'une quelconque des substances citées. Il apparaît que les positions ortho et méta présentent, dans le sel que donne le méthyl-4 phénol avec le chlorure d'aluminium, des réactivités voisines.

Par condensation dans le dichloro-1,2 éthane de l'alcool isopropylique avec le méthyl-4 phénol en présence de chlorure d'aluminium on obtient toujours des mélanges contenant, outre le méthyl-4 phénol non transformé, les quatre phénols suivants :

— méthyl-4 isopropyl-2 phénol (F 34,55°C);
— méthyl-4 isopropyl-3 phénol (F 39,40°C);
— méthyl-4 diisopropyl-2,5 phénol (F 52,70°C);
— méthyl-4 diisopropyl-3,5 phénol (F 92,70°C).

Ceux-ci ont été séparés par distillation sur colonne chargée, extraction à la soude puis purifiés par recristallisation dans l'éther de pétrole et par la méthode de la zone fondue.

Les figures 1 *a*, 1 *b*, 1 *c* et 1 *d* montrent comment ces substances se transforment au cours du temps, à la température de 3°C, lorsqu'elles sont dissoutes dans du dichloro-1,2 éthane contenant du chlorure d'aluminium, les proportions étant une mole de phénol, une mole et demie de chlorure d'aluminium et 430 cm³ de dichloro-1,2 éthane. On constate qu'aucun des phénols étudiés n'est stable dans les conditions adoptées.

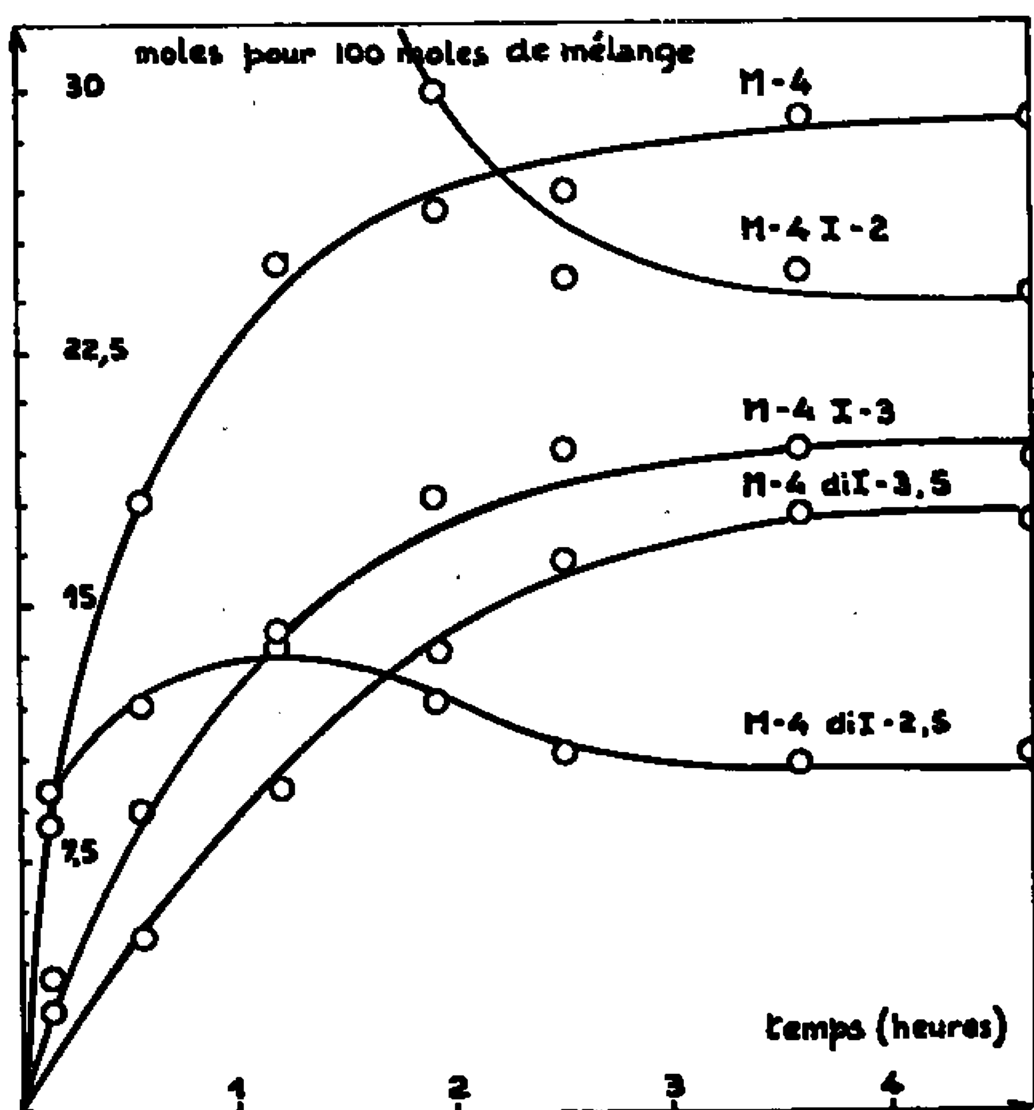


Fig. 1 *a*.

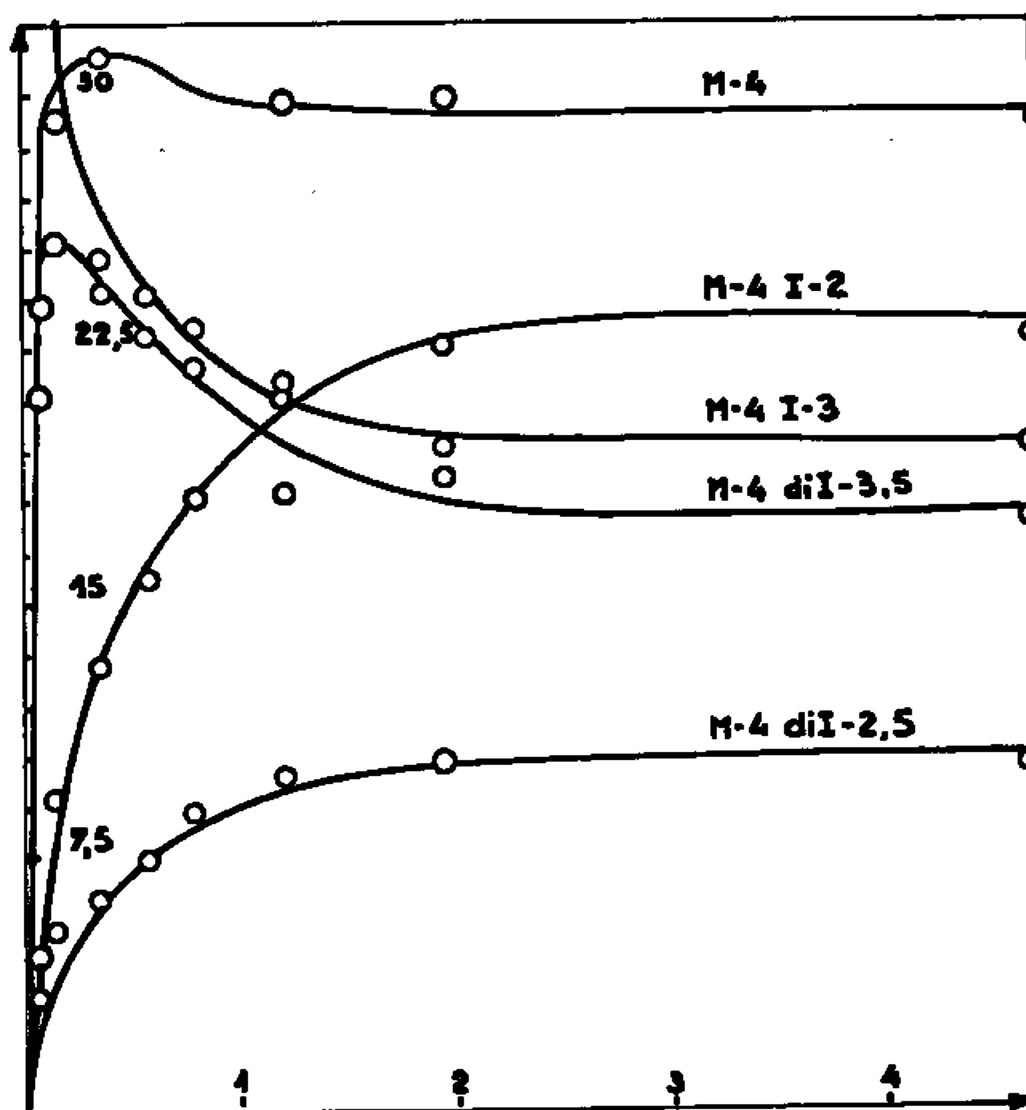


Fig. 1 *b*.

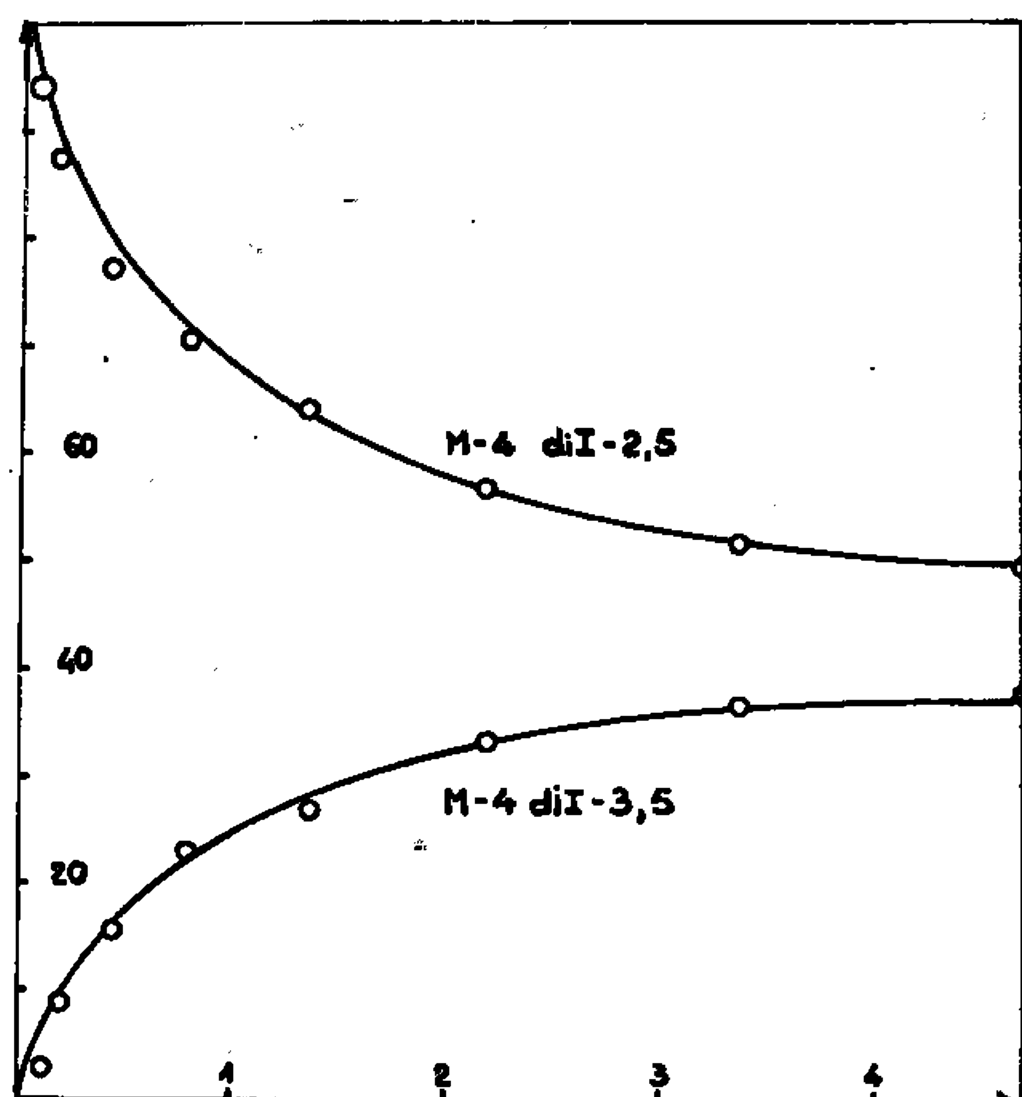


Fig. 1 c.

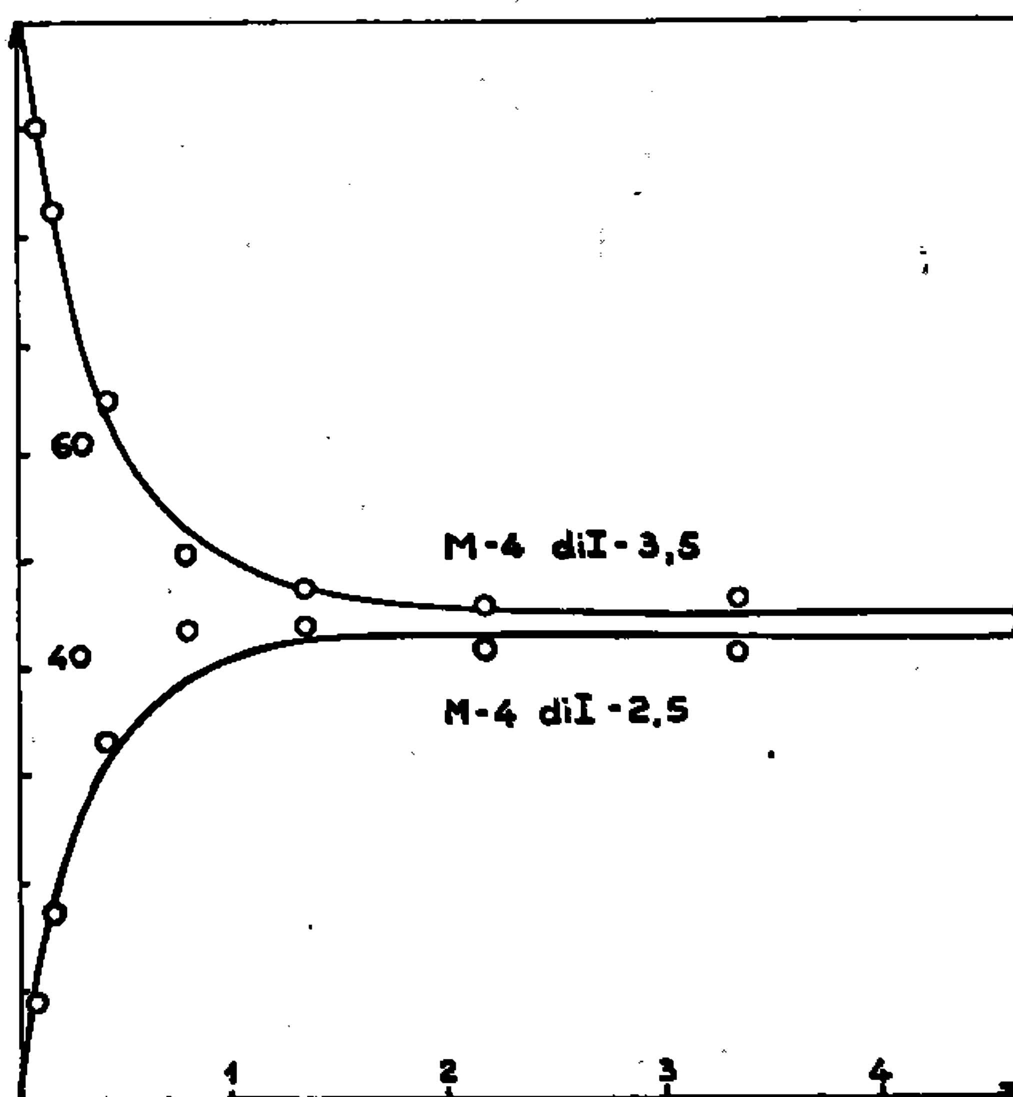
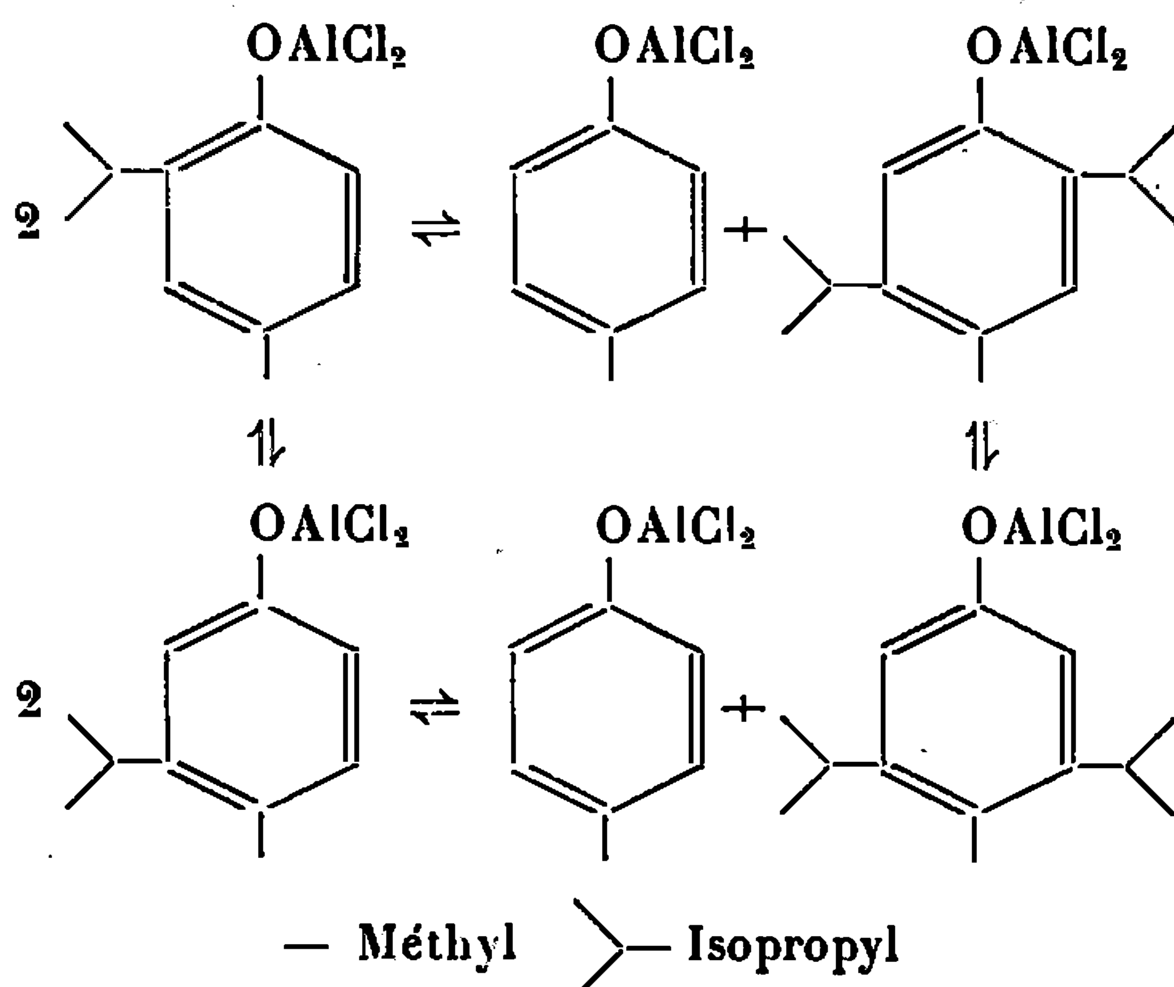


Fig. 1. d.

Les isopropyl-2 et isopropyl-3 méthyl-4 phénols conduisent au méthyl-4 phénol et aux quatre substances citées précédemment par des réactions d'isomérisation et de dismutation. On observe que le composé méta-substitué se transforme plus rapidement que le composé orthosubstitué. En l'absence de méthyl-4 phénol, les diisopropyl-2,5 et 3,5 méthyl-4 phénols conduisent essentiellement à un mélange de ces deux isomères en proportions voisines et l'on observe encore que le composé substitué en méta et méta' se transforme plus rapidement que le composé substitué en ortho et méta'.

Les figures 1 *a* et 1 *b* montrent qu'on obtient au bout d'un certain temps un équilibre puisque la composition du milieu réactionnel est la même dans les deux cas. Les figures 1 *c* et 1 *d* mettent aussi en évidence l'existence d'une réaction d'isomérisation équilibrée entre les deux méthyl-4 diisopropylphénols.

Les transformations obtenues peuvent être représentées par le schéma suivant :



Ainsi les méthyl-4 isopropyl-2 et méthyl-4 isopropyl-3 phénols se dismutent en paracrésol et respectivement en méthyl-4 diisopropyl-2,5 et méthyl-4 diisopropyl-3,5 phénol.

Les méthyl-4 diisopropyl-2,5 et diisopropyl-3,5 phénols donnent lieu à une réaction d'isomérisation équilibrée; on peut penser qu'il en est de même pour les méthyl-4 isopropyl-2 et méthyl-4 isopropyl-3 phénols.

On observe qu'à des températures supérieures à 3°C, à 25°C par exemple, les méthyl-4 diisopropylphénols se dismutent à leur tour.

Les résultats obtenus expliquent les difficultés de synthèse à haut rendement de l'une quelconque des substances citées et mettent en évidence les réactivités équivalentes des positions ortho et méta du sel du paracrésol donné par le chlorure d'aluminium.

(*) Séance du 10 avril 1967.

(*Laboratoire de Chimie générale II,*
Nouvelle Faculté des Sciences,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918, *Villeurbanne, Rhône.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Sur le caractère non explosif des réactions des domaines de combustion en péninsule des systèmes réactionnels « à trois limites d'explosion ».* Note (*) de Mme FRANÇOISE GAILLARD-CUSIN, MM. HENRI JAMES et PAUL LAFFITTE, présentée par M. Georges Chaudron.

L'interprétation de la cinétique des phénomènes liés à la combustion de basse pression de l'hydrogène ou de l'oxyde de carbone oblige à infirmer le caractère explosif, habituellement admis, des réactions observées dans les conditions expérimentales d'existence du domaine de combustion « en péninsule ».

Il est généralement admis que les limites inférieure et supérieure du domaine d'explosion « en péninsule » des systèmes réactionnels à trois limites de pression d'explosion, tels que la réaction hydrogène-oxygène ou la réaction oxyde de carbone-oxygène, sont définies par une condition critique selon laquelle le facteur d'évolution φ de ces réactions passe de valeurs négatives à des valeurs positives ([1]). A cette condition doit être associée une croissance théoriquement *illimitée* du nombre des centres actifs participant au mécanisme en chaînes; accroissement s'accompagnant, normalement, d'une élévation de la température du milieu gazeux, susceptible, pour une valeur donnée de l'évolution réactionnelle, de provoquer un déséquilibre thermodynamique responsable de l'explosion.

L'étude, selon la méthode statique, des phénomènes associés à la combustion de basse pression de l'hydrogène ou de l'oxyde de carbone, dans ces conditions expérimentales, nous oblige à réviser ces conceptions.

La variation particulière des périodes d'inhibition observées lors de l'étude de ces réactions en présence de traces de composés inhibiteurs ([2]) nous a induits à envisager, et à vérifier, l'hypothèse de l'incidence *d'un processus de rupture du second ordre* des centres actifs dans le mécanisme en chaîne ramifiée de la réaction ([3]).

Ce point de vue nous permet, en outre, de rendre compte de la morphologie des phénomènes d'émission lumineuse accompagnant ce type de réaction dans le domaine de combustion en péninsule (*fig.* 1 et 2), morphologie impliquant la possibilité, pour la concentration des centres actifs émetteurs de la réaction considérée, d'atteindre *un état pseudo-stationnaire* au cours de l'évolution réactionnelle ([4]).

En effet, la variation, en fonction du temps, de la concentration des centres actifs à l'origine de l'émission lumineuse (c. a.) est obtenue par intégration de l'équation

$$\frac{d(\text{c. a.})}{dt} = n_0 + (\varphi_p - \varphi_g - \varphi_s)\,(\text{c. a.}) - \varphi_{d^n}(\text{c. a.})^2$$

dont les facteurs de vitesse : n_0, φ_p, φ_g, φ_s et φ_{d^n} ont été définis dans une Note précédente ([5]).

Il a été montré que cette variation tend vers un état stationnaire, quelles que soient les valeurs relatives des différents facteurs considérés. En outre, la variation particulière avec la pression, pour une température déterminée, du facteur d'évolution de la réaction $\varphi = \varphi_p - \varphi_g - \varphi_s$ [(3), (6)] entraîne pour ce facteur une *importance relative variable*, en ce qui concerne l'évolution du nombre des centres actifs, par rapport aux facteurs de génération : n_0 (cas de φ positif) et de rupture des porteurs de chaînes : φ_{d^2} (cas de φ négatif).

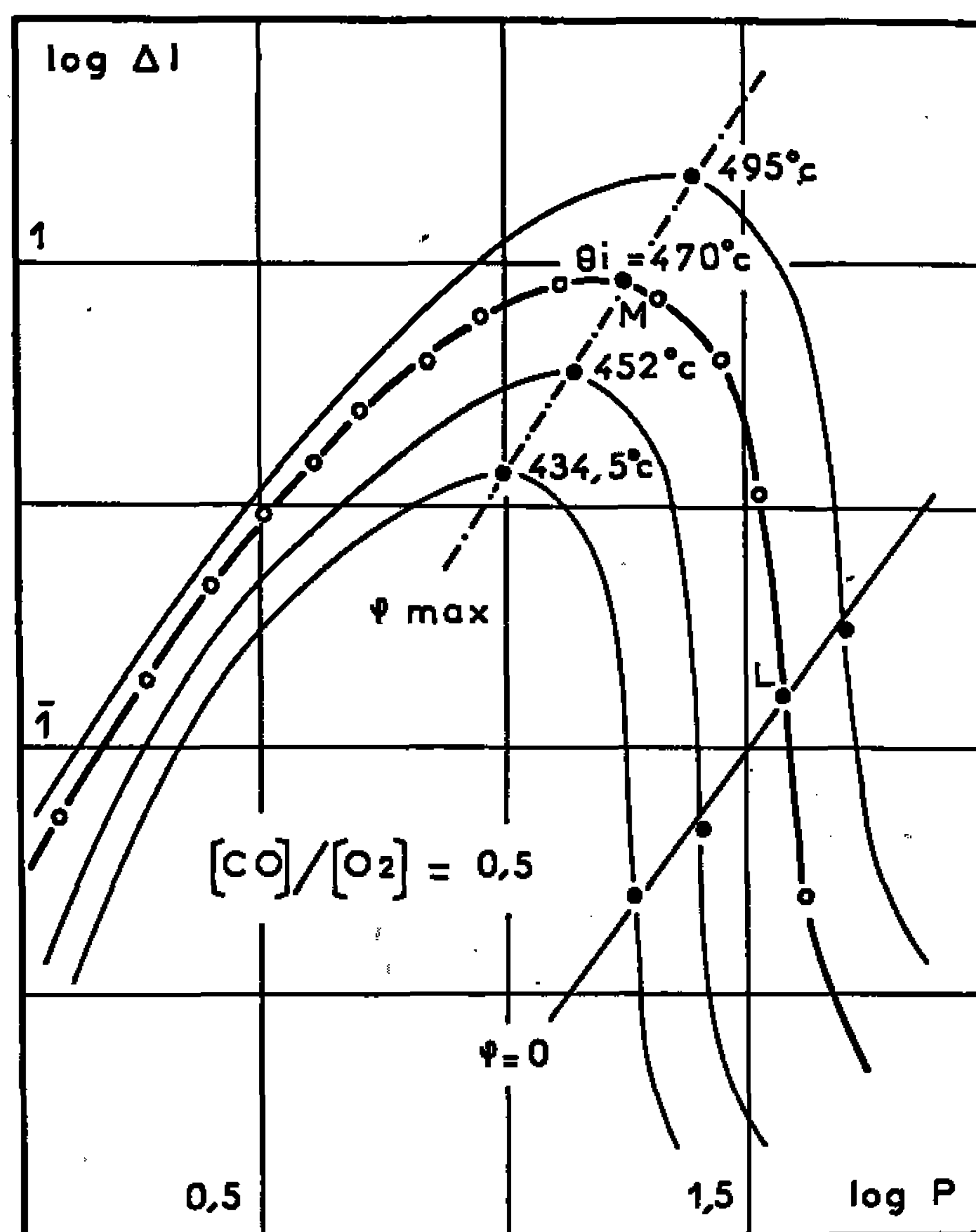


Fig. 1. — Variation isotherme, en fonction de la pression, de l'intensité des émissions lumineuses dans le domaine de combustion en péninsule, pour un mélange oxyde de carbone-air ($[CO]/[O_2]$ = 0,5).

En conséquence, la concentration stationnaire des centres actifs émetteurs de la réaction envisagée s'exprime, à une constante près, pour des valeurs de pression croissantes, selon cinq relations successives :

$$\frac{n_0}{\varphi_s - \varphi_p}, \quad \sqrt{\frac{n_0}{\varphi_{d^2}}}, \quad \frac{\varphi}{\varphi_{d^2}}, \quad \sqrt{\frac{n_0}{\varphi_{d^2}}}, \quad \frac{n_0}{\varphi_g - \varphi_p}.$$

La variation théorique résultante de cette concentration stationnaire est en bon accord, tant qualitatif que quantitatif, avec la variation expérimentale corrélative des émissions lumineuses.

Il doit être noté que la fonction $\sqrt{n_0/\varphi_{d^2}}$ assure la *continuité du phénomène* au voisinage des lieux d'annulation du facteur φ (3).

Cette conception, inédite, de la cinétique d'une réaction à trois limites de pression d'explosion dans le domaine de combustion en péninsule, conduit à *rejeter l'existence de la distinction physicochimique*, jusqu'alors admise, entre les réactions observables au sein de la péninsule et celles qui se produisent *à l'extérieur* de ce domaine. L'atteinte d'*un état stationnaire* par la concentration des centres actifs de la réaction au cours de son évolution, quelles que soient les valeurs des paramètres expérimentaux, oblige à considérer que *le domaine « en péninsule » n'est pas un domaine*

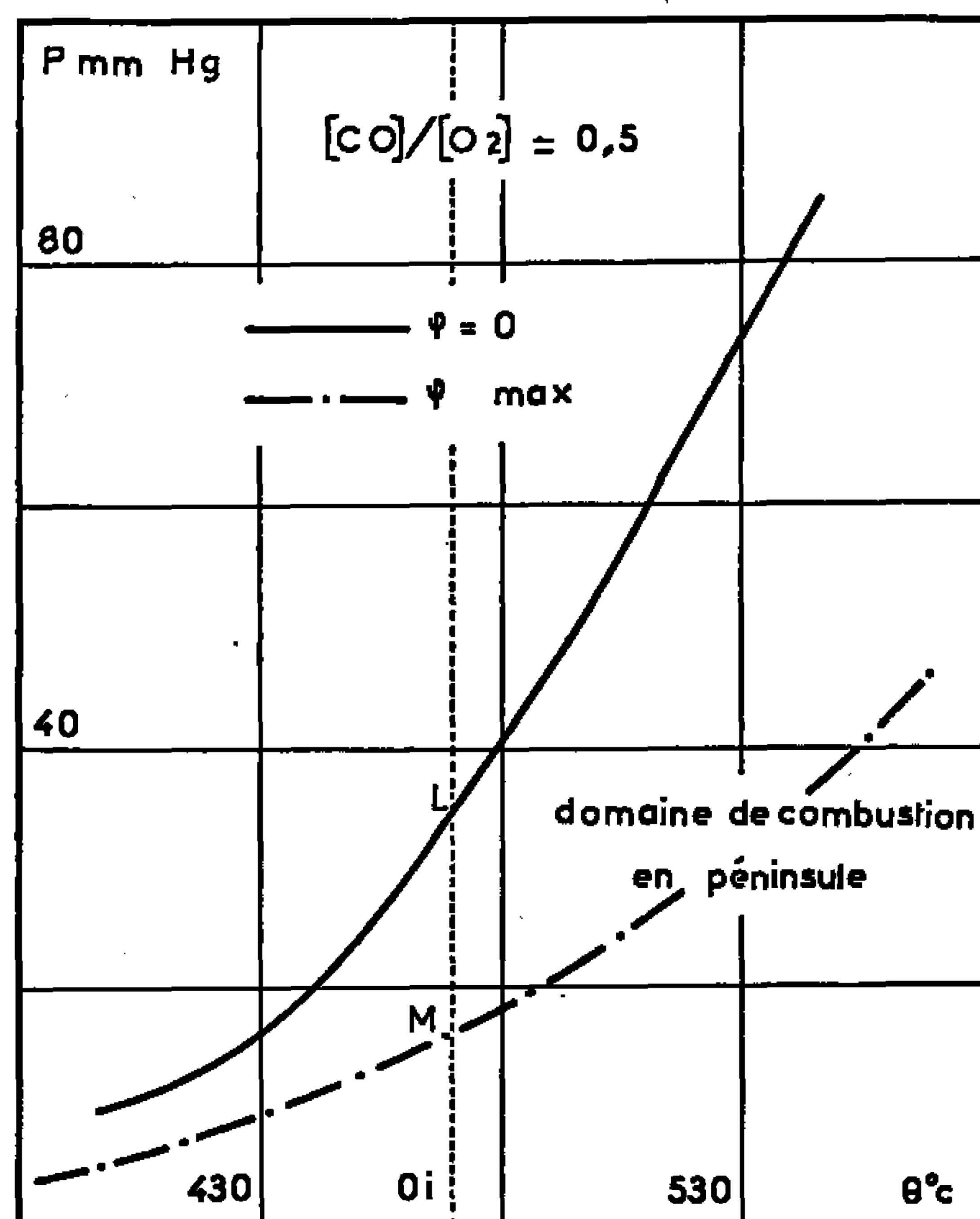


Fig. 2. — Domaine de combustion en péninsule d'un mélange oxyde de carbone-air ($[CO]/[O_2] = 0,5$).

d'existence de réactions « explosives » au sens habituel de ce terme. Il demeure cependant caractérisé par la possibilité, pour les réactions en chaîne ramifiée qui s'y produisent, *de conduire à des émissions lumineuses particulièrement intenses.*

Cette interprétation reçoit actuellement, du point de vue thermique, sa confirmation par une étude [7], en cours, des variations de température accompagnant la réaction hydrogène-oxygène dans le domaine de combustion en péninsule. Les élévations de température observées, de très faible amplitude, n'apparaissent pas devoir rendre compte d'une évolution explosive des réactions à émissions lumineuses considérées.

(*) Séance du 20 mars 1967.

(1) S. W. Benson, *The Foundations of Chemical Kinetics*, Mc Graw Hill Book Cy, New York, 1960, p. 440.

([2]) C. Kourilsky, H. James et P. Laffitte, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2715.
([3]) F. Gaillard-Cusin, C. Lalo-Kourilsky, H. James et P. Laffitte, 11e *Symposium international sur la Combustion*, Berkeley, Californie, 1966 (sous presse).
([4]) F. Gaillard-Cusin et H. James, *J. Chim. Phys.*, 56, 1965, p. 539.
([5]) F. Gaillard-Cusin, H. James et P. Laffitte, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 884.
([6]) F. Cusin, H. James et P. Laffitte, *Comb. and Flame*, 6, 1962, p. 163.
([7]) J. C. Boettner, F. Gaillard-Cusin et H. James (à paraître).

(*Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie générale,*
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Influence d'un traitement thermique sous vide de l'oxyde de nickel, sur la cinétique de sa réduction par l'hydrogène.* Note (*) de MM. **Roger Frety, Henri Charcosset, Pierre Turlier** et **Yves Trambouze**, transmise par M. Marcel Prettre.

L'oxyde utilisé est très peu divisé et stœchiométrique. Son traitement thermique sous vide de 3.10^{-6} torr, entre 250 et 400°C, constitue un excellent moyen de germination artificielle vis-à-vis de la réduction effectuée ensuite à 240°C. L'effet maximal, observé à 350°C, donne une période d'induction de 30 fois inférieure et une vitesse apparente de 5,5 fois supérieure aux valeurs observées sans ce traitement.

Dans une Note antérieure (1), nous avons conclu que la réduction de l'oxyde de nickel par l'hydrogène se développe à partir d'un nombre très limité de germes. Il est d'autre part connu (2) que cet oxyde donne naissance à de petites quantités de métal par simple chauffage sous vide à température modérée. L'objet de la présente Note est de montrer qu'un tel traitement constitue un moyen de germination artificielle très efficace vis-à-vis de la réduction.

On utilise le même lot d'oxyde, pratiquement stœchiométrique, de surface spécifique 1 m^2/g, que précédemment (1).

Une première série d'expériences a consisté à déterminer les isothermes de réduction à 240°C, sous pression d'hydrogène de 130 torr, après un traitement préalable de 15 h sous vide de 3.10^{-6} torr, à des températures comprises entre 200 et 380°C. L'appareil utilisé est une thermobalance munie d'un circuit de recyclage des gaz. Les rodages sphériques qui entourent le tube laboratoire sont enduits de graisse fraîche « Apiezon L » avant chaque expérience. L'échantillon, de masse 30 mg, est étalé dans une nacelle dont le fond est constitué d'un croisillon recouvert de bourre de quartz. La partie quasi linéaire de l'isotherme sert à décrire le phénomène. Sa pente représente la vitesse apparente de réduction k_a, exprimée en minutes^{-1}, l'intersection de son prolongement avec l'axe des temps définit la période d'induction t_i. La figure 1 rend compte des résultats obtenus. Une augmentation de température du traitement préalable, d'abord sans effet notable entre 200 et 220°C, provoque ensuite d'importantes variations de k_a et t_i, dues à l'apparition de germes métalliques. Ainsi, la température de 220°C semble constituer une limite, lorsqu'il s'agit de désorber l'oxyde sans risque de formation de métal. Au-delà, se manifeste une accélération de la réaction qui est maximale vers 350°C. k_a est alors de 5,5 fois supérieure et t_i de 30 fois inférieure aux valeurs normales.

Dans une seconde série d'expériences, les traces de nickel engendré lors des traitements préalables sous vide ont été dosées par méthode magnétique. Le dispositif utilisé (3) permet d'obtenir le même vide limite que

l'appareil de mesures cinétiques. Il s'en distingue seulement par l'absence de circuit de recyclage et donc par un positionnement différent des rodages par rapport à la nacelle. La masse d'échantillon est également de 30 mg. Les quantités de nickel, exprimées en taux d'oxyde transformé (α), sont reportées sur la figure 2 (courbe I), en fonction de la température. Faibles jusqu'à 280°C, elles augmentent très vite par la suite. La dispersion des

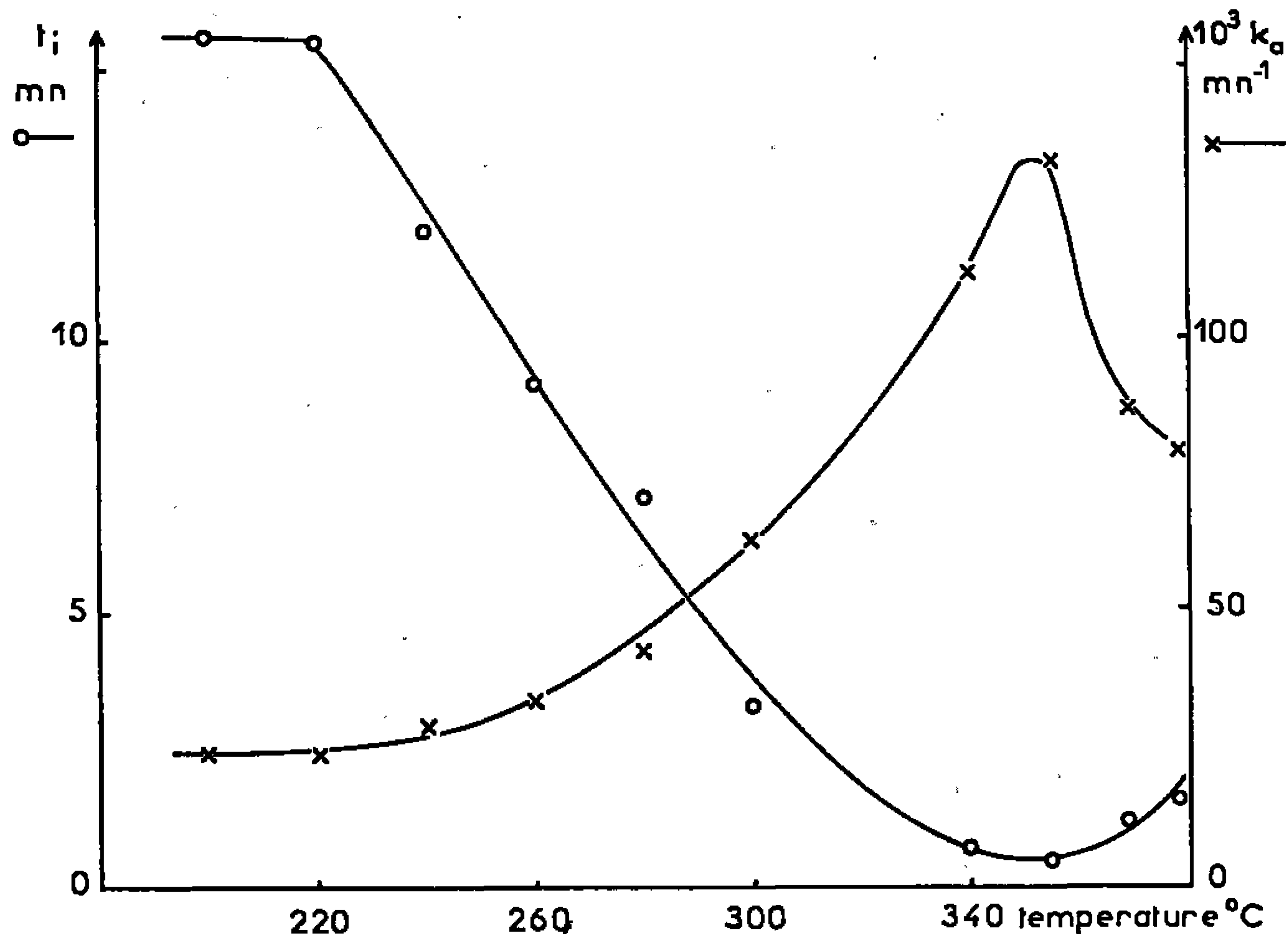


Fig. 1. — Variation de la période d'induction t_i et de la vitesse k_a mesurées à 240°C, en fonction de la température du traitement préalable.

points expérimentaux ne permet pas de dire s'il existe ou non une discontinuité au point de Curie du nickel (360°C).

Les résultats consignés dans le tableau I, relatifs à des traitements effectués à 350°C, montrent l'origine de cette formation de métal. Le premier échantillon, calciné dans l'air à 500°C juste avant désorption, et le deuxième, placé sous vide dès la température ambiante, ont été préparés dans un appareil sans graisse.

Ils ont été isolés dans des ampoules scellées et dosés tels quels. Les trois autres ont été élaborés directement dans l'appareil de mesures magnétiques. Le solide I, dont la surface est la plus propre, ne se distingue pas

TABLEAU I.

Échantillon n°	Vide (torr).	Type de graisse.	$10^3 \times \alpha$.
I..........	4.10^{-7}	–	0,15
II.........	4 »	–	0,46
III........	3.10^{-6}	Apiezon N	2,32
IV.........	3 »	» H	1,37
V..........	3 »	Silicones	2,05

de l'oxyde initial ($10^3 \times \alpha = 0,13$). L'augmentation de la teneur en nickel, constatée pour l'oxyde II, provient d'une réduction par les hydrocarbures présents dans l'atmosphère du laboratoire et chimisorbés à sa surface. Les valeurs obtenues pour les autres échantillons sont liées principalement à une réduction par les vapeurs volatiles de la graisse des rodages, et dépendent donc de la nature de celle-ci. Ces conclusions sont en accord avec les travaux de Dry et Stone ([4]), et de Dugleux et Dorémieux ([5]).

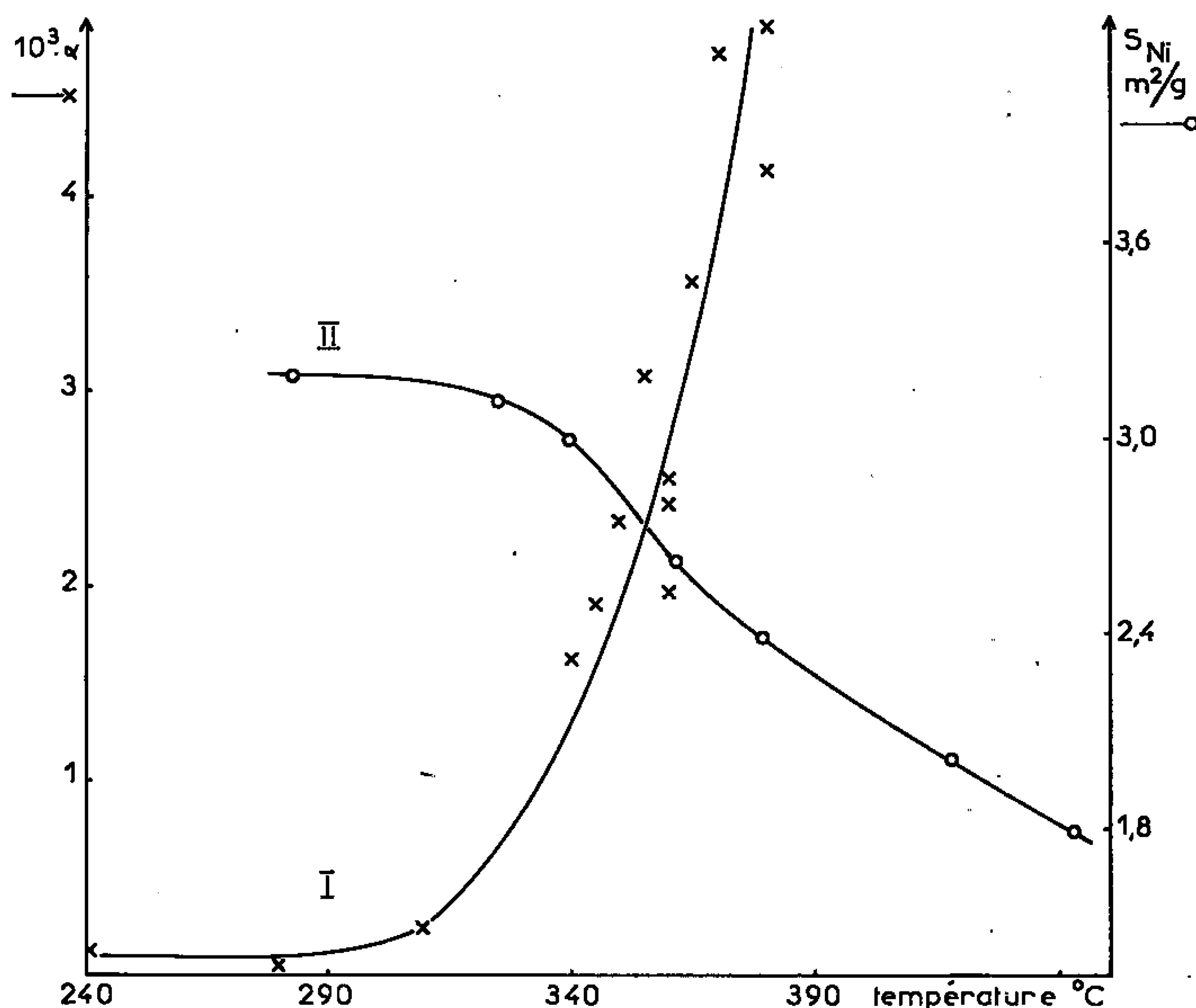


Fig. 2. — Variation de la teneur de l'oxyde en nickel (courbe I) et de la surface spécifique du nickel (courbe II), en fonction de la température du traitement sous vide.

La comparaison de l'évolution de la teneur en nickel à celle des valeurs des grandeurs cinétiques amène plusieurs remarques. Tout d'abord, dans le domaine 220-280°C, on observe un palier sur la courbe d'analyse magnétique alors que t_i et k_a sont déjà fortement perturbées. Ceci implique que la réduction est très sensible à de faibles quantités de nickel. Il faut noter cependant que les vapeurs de graisse étant responsables du phénomène, le nombre et la disposition des rodages des appareils interviennent. De ce fait, les quantités apparues dans le dispositif de mesures magnétiques sont probablement plus faibles. De plus, dans les conditions limites utilisées (78°K; 6 000 Oe), les germes de taille inférieure à environ 40 Å ne sont pas entièrement saturés, ce qui peut entraîner une erreur sensible dans le dosage. En toute rigueur, les courbes des figures 1 et 2 ne sont donc comparables que qualitativement. En outre, la vitesse de réduction

diminue après traitement à température supérieure à 350°C, alors que la quantité de métal formé continue à croître. Nous attribuons ce phénomène à une modification de l'état de division du nickel au voisinage de son point de Curie. En effet, en suivant par la méthode B. E. T., l'évolution de la texture de nickel ex-oxalate en fonction de sa température de traitement sous vide (*fig.* 2, courbe II), on constate une accélération du frittage vers 350°C. Dans le cas de l'oxyde renfermant des germes de métal, il doit se produire alors un décollement des deux solides, avec diminution de l'étendue de leur interface. Un contact très intime est donc indispensable, pour que le nickel puisse exercer son effet promoteur.

En conclusion, il paraît intéressant de soumettre délibérément l'oxyde à l'action ménagée de certains hydrocarbures, tels le butane, à température au plus égale à 350°C. Il doit être possible d'obtenir des facteurs d'accélération de la réduction par l'hydrogène plus importants et plus facilement contrôlables que ceux mentionnés ici.

(*) Séance du 17 avril 1967.

(1) H. Charcosset, G. Dalmai, R. Frety et C. Leclercq, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 151.

(2) S. J. Teichner et J. A. Morrison, *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1955, p. 961.

(3) G. El Shobaky, P. C. Gravelle, S. J. Teichner, Y. Trambouze et P. Turlier, *J. Chim. Phys.*, 64, 1967, p. 324.

(4) M. E. Dry et F. S. Stone, *Disc. Faraday Soc.*, 28, 1959, p. 192.

(5) P. Dugleux et J. L. Doremieux, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 293.

(*Institut de Recherches sur la Catalyse, C. N. R. S.*, 39, *boulevard du Onze-Novembre* 1918, *Villeurbanne, Rhône.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Énergies d'activation apparentes pour le fluage du vanadium technique entre* 500 *et* 800°C. Note (*) de Mme HELENA MONCUNILL DE FERRAN et M. JEAN-PIERRE ANDRÉ, présentée par M. Georges Chaudron.

Les énergies d'activation pour le fluage du vanadium technique entre 500 et 800°C ont été déterminées. On constate qu'il existe un palier d'énergie d'activation au-dessus de 700°C, d'une valeur sensiblement égale à l'énergie d'autodiffusion en volume. La variation de la vitesse de fluage secondaire avec la contrainte appliquée au-dessus de 700°C est en bon accord avec le mécanisme de « montée » de dislocations coin proposé par Weertman.

La variation de l'énergie d'activation en fonction de la température pour le fluage du vanadium technique entre 500 et 800°C a été étudiée, afin de préciser les mécanismes contrôlant la déformation. Les énergies d'activation ont été mesurées par la méthode différentielle de Dorn [1].

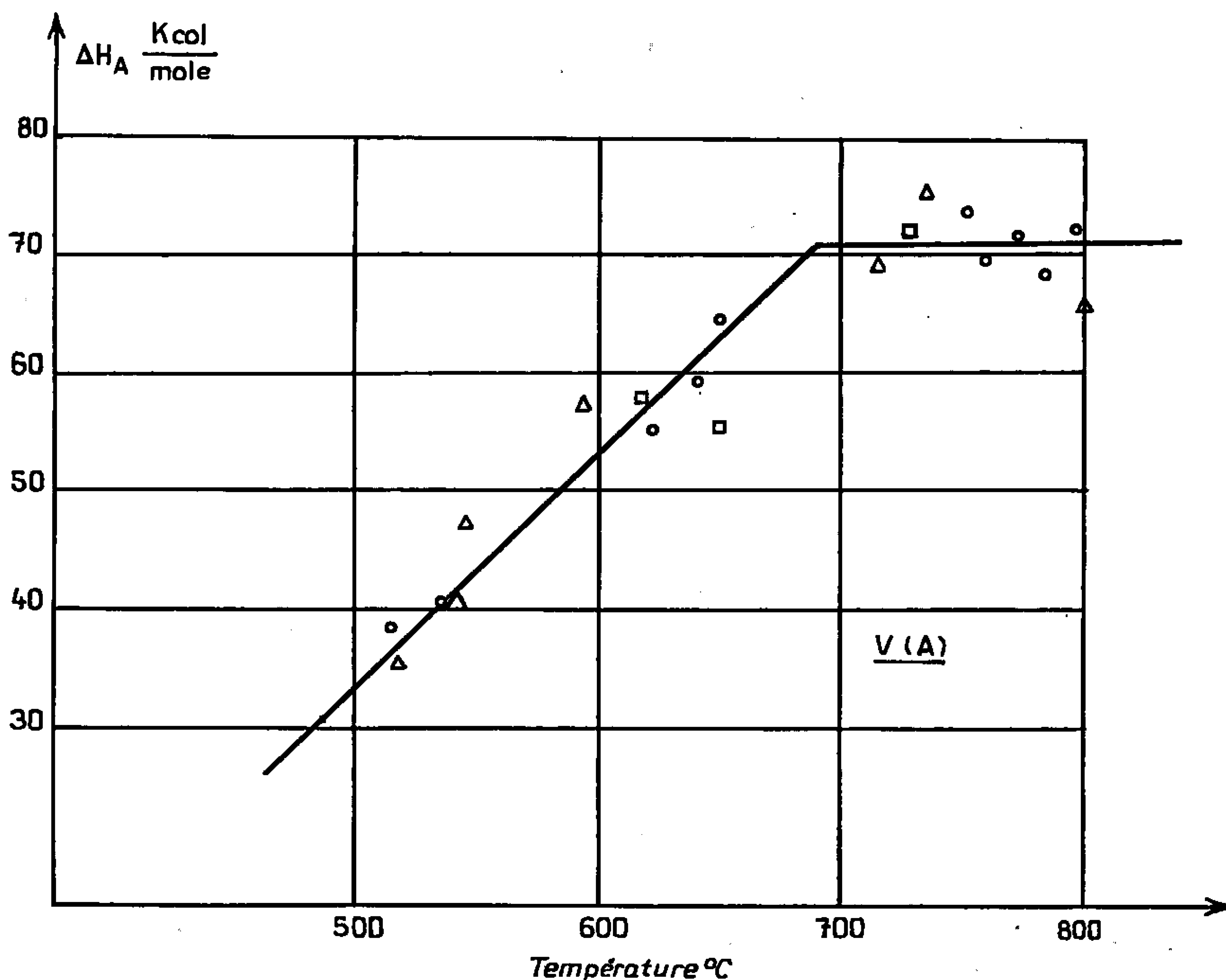


Fig. 1. — Variation de l'énergie d'activation en kilocalories par mole en fonction de la température pour le fluage du vanadium.

Par comparaison des vitesses de fluage (e'_1 et e'_2) pour un même allongement, avant et après de brusques changements de température $(T_2 - T_1) \simeq 20°C$ on montre que

$$\Delta HA = R \frac{T_1 T_2}{\Delta T} L \frac{e'_2}{e'_1},$$

où ΔHA désigne l'énergie d'activation observée à la température T, moyenne des températures T_1 et T_2. Les mesures peuvent être effectuées aussi bien pendant le fluage primaire que pendant le fluage secondaire [(2), (3)].

La courbe ΔHA = f(T) de la figure 1 rassemble les résultats obtenus. Son examen conduit aux constatations suivantes :

— Entre 500 et 700°C, l'énergie d'activation augmente avec la température, ce qui indique qu'il n'y a pas un mécanisme unique contrôlant le fluage.

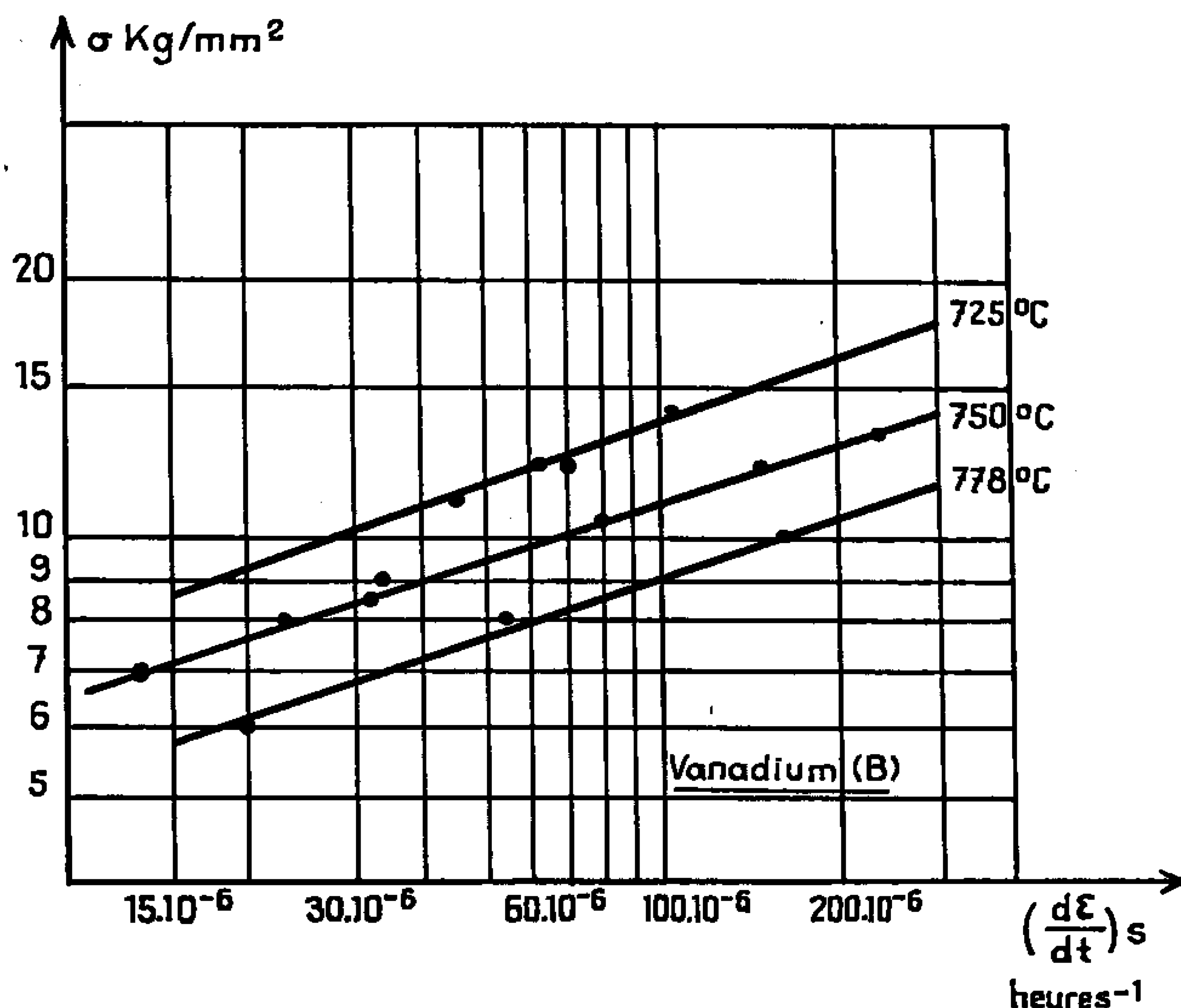


Fig. 2. — Relation entre la vitesse de fluage secondaire et la contrainte.

— Au-dessus de 700°C, jusqu'à 800°C (limite supérieure de température explorée) l'énergie d'activation conserve sa valeur constante. Il y a donc alors un seul mécanisme contrôlant le fluage. La comparaison de cette valeur de l'énergie d'activation pour le fluage (ΔHA = 71 kcal/mole) avec celles obtenues pour l'autodiffusion en volume du vanadium entre 800 et 1350°C (4) (ΔH_{DV} = 73 kcal/mole) et pour la restauration de monocristaux de vanadium recuits entre 700 et 800°C (5) (ΔH_D = 67 ± 5 kcal/mole) montre que ces valeurs sont en bon accord. Il semble donc que c'est un mécanisme d'autodiffusion en volume qui contrôle le fluage du vanadium au-dessus de 700°C.

L'examen micrographique des échantillons qui ont flué dans ce domaine de température a permis de montrer l'existence d'une structure polygonisée.

On a constaté en effectuant des mesures sur un vanadium de qualité différente, que la valeur de l'énergie d'activation pour le fluage au-dessus de 700°C ne semble pas dépendre de la teneur en impuretés et de la taille de grain (6).

Sur cette deuxième qualité de vanadium on a étudié la relation entre la vitesse de fluage secondaire et la contrainte appliquée, à des températures respectivement égales à 725, 750 et 778°C, afin de préciser le mécanisme contrôlant le fluage dans ce domaine. La figure 2 indique que la vitesse de fluage secondaire varie avec la contrainte selon une loi de la forme $e'_s = K\sigma^n$ avec $n = 4,3$ pour les trois températures étudiées.

Ce résultat est en bon accord avec le mécanisme de fluage proposé par Weertman (7) faisant intervenir la montée des dislocations coin.

(*) Séance du 6 mars 1967.

(1) J. E. Dorn, *Activation Energies for Creep* (*A. S. M. Symposium on Creep and Recovery*, Cleveland, 1957, p. 255-259.

(2) F. Garofalo, *Fundamentals of Creep and Creep Rupture in Metals* (*Macmillan Series in Materials Science*, New York, 1965, p. 72-73).

(3) La teneur en impuretés exprimée en 10^{-6} du vanadium technique utilisé est la suivante : C, 250; N, 250; O, 450; Fe, 250; S, 70; P, 40. Les échantillons provenant d'une tôle laminée ont été soumis après usinage à un recuit de recristallisation de 1 h 30 mn à 950°C. Après ce traitement la taille moyenne de grain était de 46 μ.

(4) G. B. Gibbs, D. Graham et D. Tonnlin, *Phil. Mag.*, 8, 1963, p. 1269.

(5) S. M. Edginton et R. E. Smallman, *J. Australian Inst. Metal*, 8, 1963, p. 1.

(6) La teneur en impuretés exprimée en 10^{-6} de cette deuxième qualité de vanadium est la suivante : C, 1000; N, 330; O, 1800; Fe, 180; Al, 15; Ca, 10; Si, 20. Les échantillons provenant d'une tôle laminée ont subi après usinage un recuit de 1 h 30 mn à 950°C. Après ce traitement la taille moyenne de grain est de 85 μ.

(7) J. Weertman, *J. Appl. Phys.*, 26, 1955, p. 12-13.

(Centre d'Études nucléaires de Saclay,
Département de Métallurgie, B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette, Essonne.)*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence d'un écrouissage sur la dureté et la structure de l'alliage magnésium-zinc à 6 % de zinc, trempé puis revenu à 250°C.* Note (*) de MM. **Marc Bernole, Jean Gallot** et **René Graf**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le durcissement par écrouissage est gouverné par le glissement et le maclage. Il est plus important pour l'alliage trempé que pour l'alliage revenu. Dans ce dernier cas, une baisse notable du durcissement est observée pour des écrouissages élevés, et elle peut s'expliquer par la rupture de certains précipités.

La structure de l'alliage Mg-Zn à 6 % de zinc revenu après trempe a été décrite dans trois Notes précédentes [(1), (2), (3)]. Cet alliage subit un durcissement notable au cours de son traitement, principalement entre 150 et 250°C. Il était donc intéressant d'examiner l'influence d'une déformation mécanique succédant au traitement thermique. Pour cela, nous avons soumis des échantillons parvenus à divers stades de revenu à un écrouissage progressif, mesuré la dureté ainsi atteinte, puis examiné parallèlement

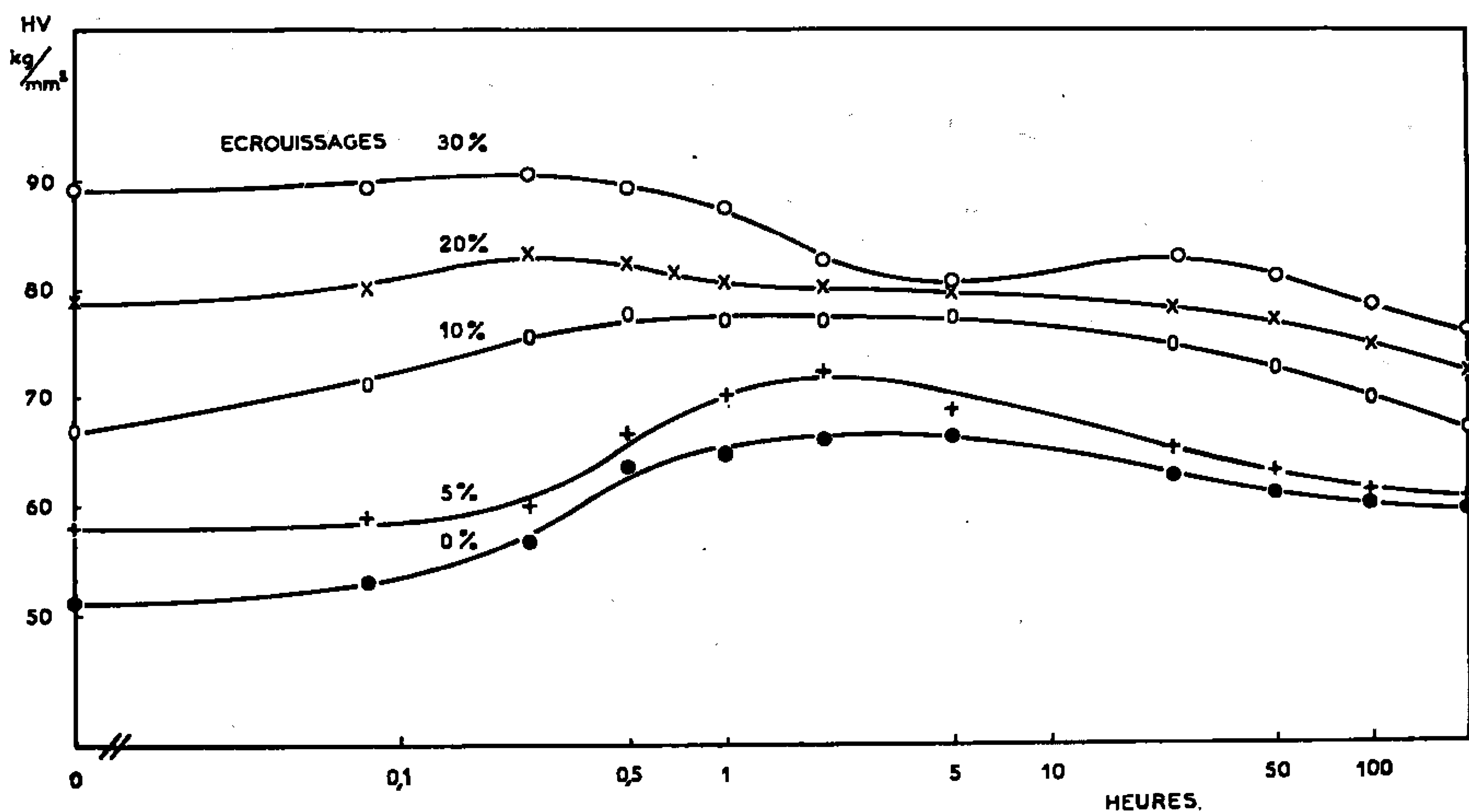


Fig. 1. — Courbes de dureté, revenu à 250°C.

la structure au microscope électronique après amincissement électrolytique ou chimique (4).

La température de revenu choisie est 250°C, les échantillons étant trempés à l'eau après un maintien de 24 h à 330°C sous argon. Les échantillons sont ensuite écrouis par laminage à froid de 5, 10, 20 et 30 % (réduction d'épaisseur) et les duretés sont mesurées par semi-microdureté (Durimet Leitz) sous une charge de 200 g appliquée pendant 10 s.

Les courbes de dureté obtenues (*fig.* 1) montrent que l'augmentation de dureté provoquée par l'écrouissage est toujours plus faible pour l'alliage

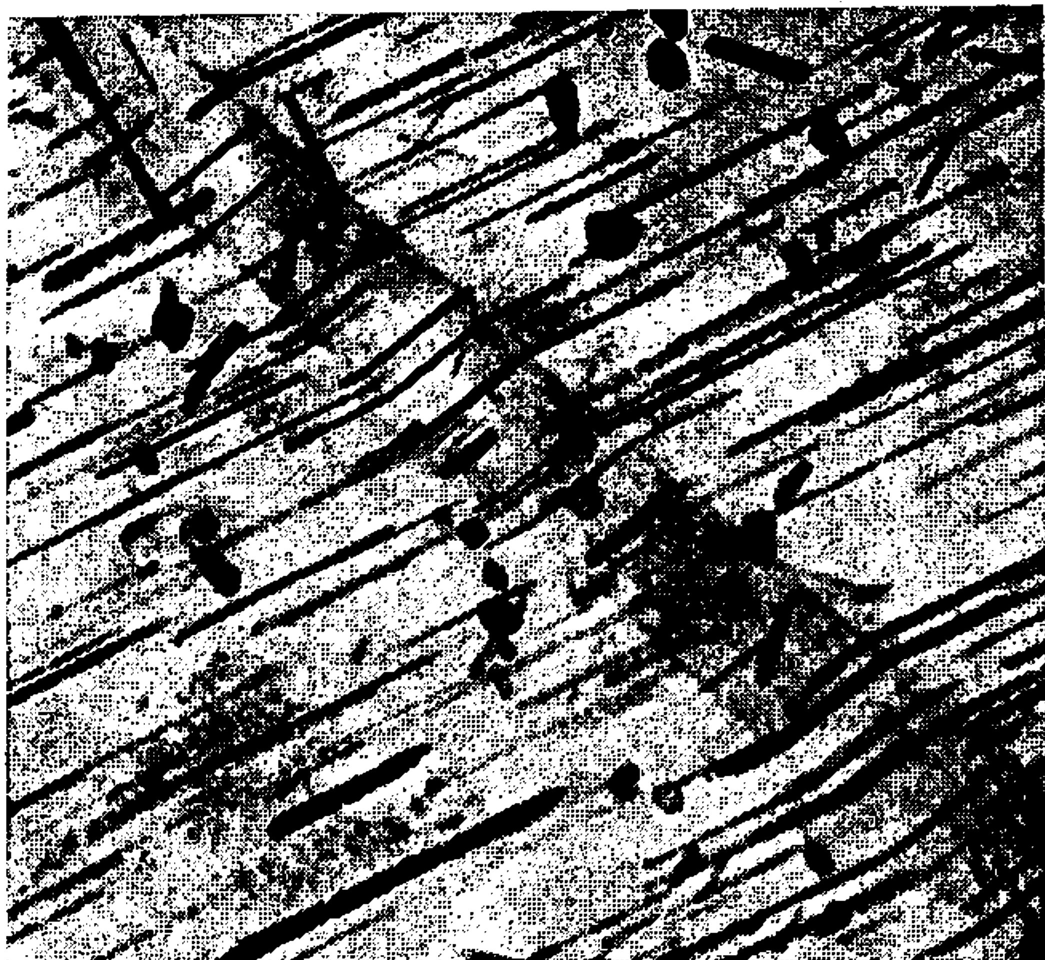


Fig. 2.



Fig. 3.

Fig. 2 (G × 25 000).
1 h à 250°C, écroui 20 %.
Fig. 3 (G × 10 000).
1 h à 250°C, écroui 10 %.

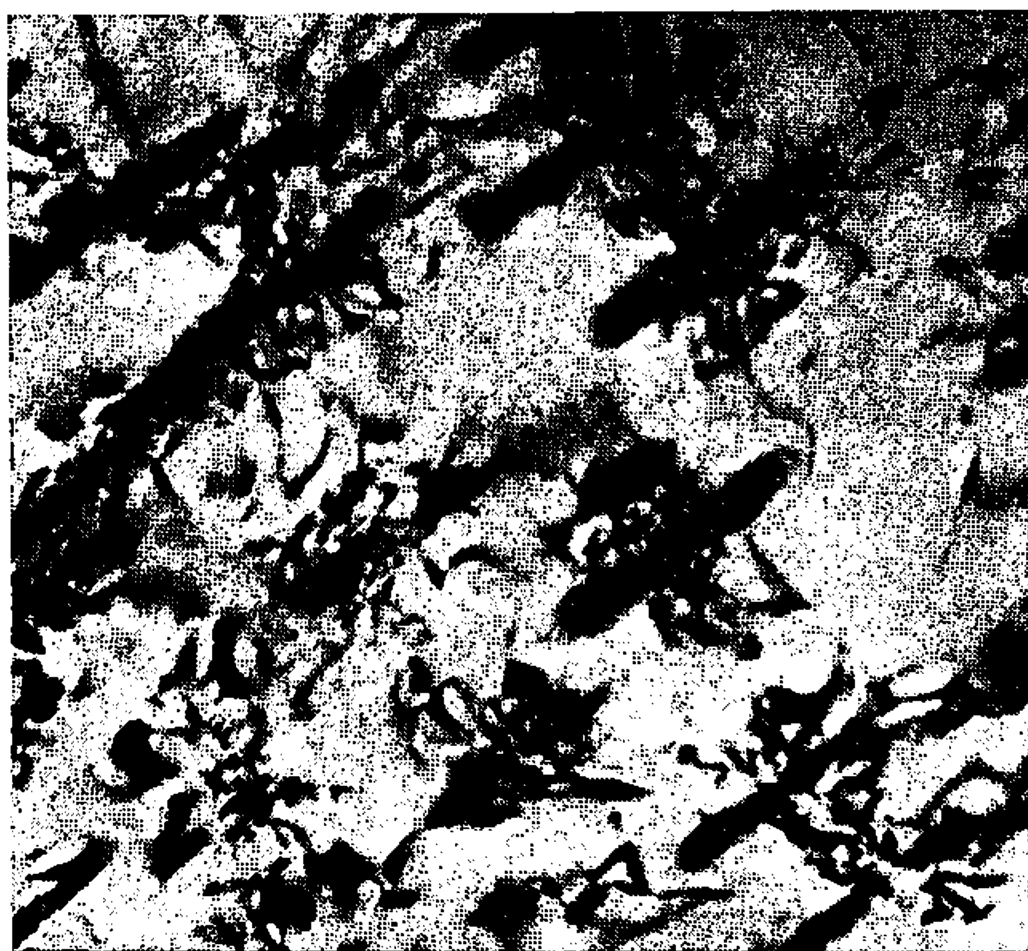


Fig. 4.

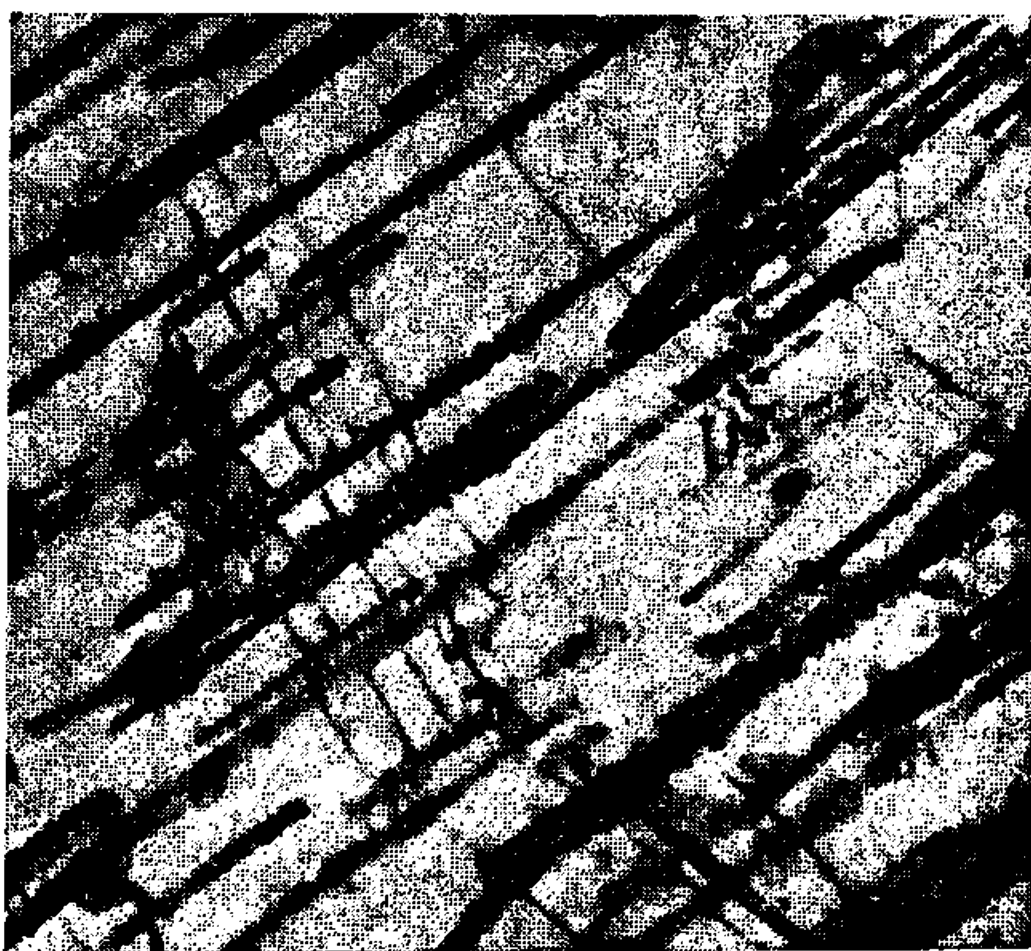


Fig. 5.

Fig. 4 (G × 50 000).
3 h à 250°C, écroui 10 %.
Fig. 5 (G × 40 000).
3 h à 250°C, écroui 10 %.

revenu que pour l'alliage trempé. Ce dernier subit par travail à froid un durcissement important contrôlé principalement par le glissement dans les plans (001) et le maclage suivant les plans (102) ([5]).

Dans le cas de l'alliage revenu, le durcissement diminue lorsqu'on observe la précipitation des aiguilles de β'_1 qui sont orientées perpendiculairement au plan (001). Le glissement dans ce plan est alors gêné mais le maclage est encore fréquent et cisaille les précipités (*fig.* 2).

Les micrographies obtenues montrent que les structures de déformation sont complexes et que plusieurs mécanismes peuvent intervenir simultanément.

Jusqu'à 10 % d'écrouissage, et pour des vieillissements de 1 à 3 h, on observe un grand nombre de petites dislocations mobiles qui forment des amas importants (*fig.* 3) et s'accrochent aux précipités pour y donner des nœuds complexes et peu étendus (*fig.* 4). La présence de ces nœuds montre que pour ces déformations le glissement dévié peut se produire. Un autre aspect de l'interaction précipités-dislocations apparaît sur la figure 5 : les dislocations se courbent au voisinage des précipités et parfois

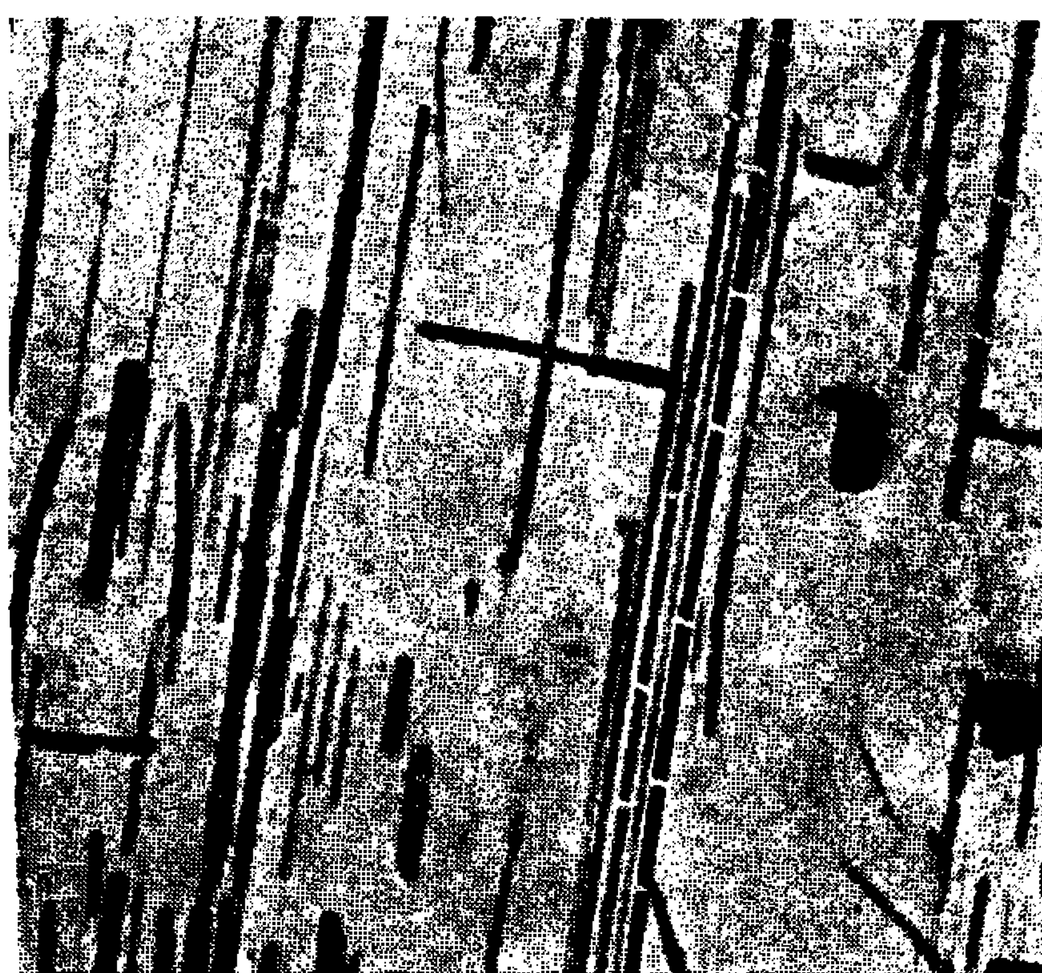


Fig. 6 (G × 25 000).
3 h à 250°C, écroui 20 %.

s'en détachent. Dans ce cas, le phénomène semble régi principalement par le mécanisme d'Orowan, les boucles ancrées dans la matrice et observées autour des précipités après le passage des dislocations en sont la preuve.

Pour des écrouissages de 20 à 30 %, le durcissement subit une chute importante, principalement pour des échantillons revenus entre 1 et 10 h à 250°C. L'examen de ces échantillons au microscope électronique montre que de nombreuses lames du précipité d'équilibre β se scindent en tronçons sensiblement égaux (*fig.* 6). On peut penser qu'à ce moment, la résistance procurée par les lames baisse à cause de leur rupture.

Ainsi, le durcissement par déformation de l'alliage Mg-Zn est notable dès les premiers stades de l'écrouissage. La contribution du maclage au durcissement semble surtout importante pour les taux d'écrouissage élevés.

Enfin, la part du durcissement attribuable à l'écrouissage diminue quand la durée de revenu augmente; elle passe par un minimum très net pour des écrouissages de 20 à 30 % et cette baisse coïncide avec la rupture des lames de la phase β.

(*) Séance du 13 mars 1967.

(1) J. Gallot, K. Lal, R. Graf et A. Guinier, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2818.
(2) J. Gallot et R. Graf, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 728.
(3) J. Gallot et R. Graf, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1219.
(4) M. Bernole, J. Gallot et R. Graf, *J. Microscopie*, 4, 1965, p. 787.
(5) J. B. Clark, *Acta Metallurgica*, 13, 1965, p. 1281.

(Faculté des Sciences et Institut de Chimie de Rouen, Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.)

MÉTALLURGIE PHYSIQUE. — *Variation du frottement intérieur avec l'amplitude de déformation dans le fer monocristallin et polycristallin.* Note (*) de MM. **Gérard Delarue**, **Claude Loridan** et **Jean Philibert**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans des éprouvettes mono et polycristallines de fer pur le frottement intérieur présente une forte variation avec l'amplitude de déformation. Cette dépendance ainsi que les discontinuités des courbes de variation sont interprétées par l'existence d'effets magnétoélastiques.

Au cours d'une étude de frottement intérieur entreprise sur des alliages fer-carbone, on a essayé d'expliquer l'origine du fond continu particulièrement important dans le cas des métaux ferromagnétiques et pouvant masquer les effets dus aux premiers déplacements des dislocations.

Les expériences ont porté sur deux lames dont les dimensions sont les suivantes : $70 \times 11 \times 0,5$ mm. La première A est monocristalline; sa surface est parallèle au plan (100) et l'axe longitudinal parallèle à la direction [110]. La deuxième C est polycristalline à gros grains (Ø = 5 mm). Les éprouvettes ont été obtenues à partir de fer électrolytique refondu sous vide. Elles ont été recuites en phase γ à 950°C pendant 2 h, puis tractionnées de 3 % pour la première, de 8 % pour la seconde, ensuite recuites en phase α, puis décarburées par un traitement de 8 h à 720°C sous hydrogène humide, de 16 h à 720°C sous hydrogène sec et refroidies lentement jusqu'à l'ambiante. Enfin, elles ont subi un traitement de vieillissement à 100°C pendant un mois.

Les mesures ont été faites sur le pendule composé de Collette [(1), (2)]. Cet appareil permet de mesurer à des fréquences de l'ordre du hertz le frottement intérieur d'échantillons en forme de lames, sans les soumettre à aucune contrainte longitudinale. L'échantillon est placé dans un solénoïde mesurant 220 mm de longueur, refroidi par une circulation d'eau extérieure, afin de démagnétiser la lame avec un champ magnétique alternatif lentement décroissant, ou bien de maintenir un champ magnétique permanent continu ou alternatif.

Dans les essais suivants, on a mesuré à la température ambiante la variation du frottement intérieur Q^{-1} en fonction de l'amplitude de la déformation de cisaillement maximale ε, calculée sur la surface de la lame. Un dispositif optique, primitivement mis au point par Collette et Saada (3) permet de faire des mesures pour des déformations maximales comprises entre 2.10^{-7} et 6.10^{-5}; pour des déformations supérieures à 5.10^{-6} on emploie simplement la méthode de Poggendorf.

Au début de chaque expérience l'échantillon est démagnétisé; puis le volant est lancé d'un angle faible correspondant à une grande sensibilité du système de mesure; on laisse alors osciller librement le pendule

et l'on peut effectuer cinq ou six mesures de frottement intérieur correspondant à des points qui s'alignent sur un même segment de courbe $Q^{-1}(\varepsilon)$. Au cours des expériences suivantes, le volant est lancé à des angles successifs croissants, correspondant à une sensibilité décroissante du système de mesure. C'est ainsi qu'on obtient la courbe représentant la variation du

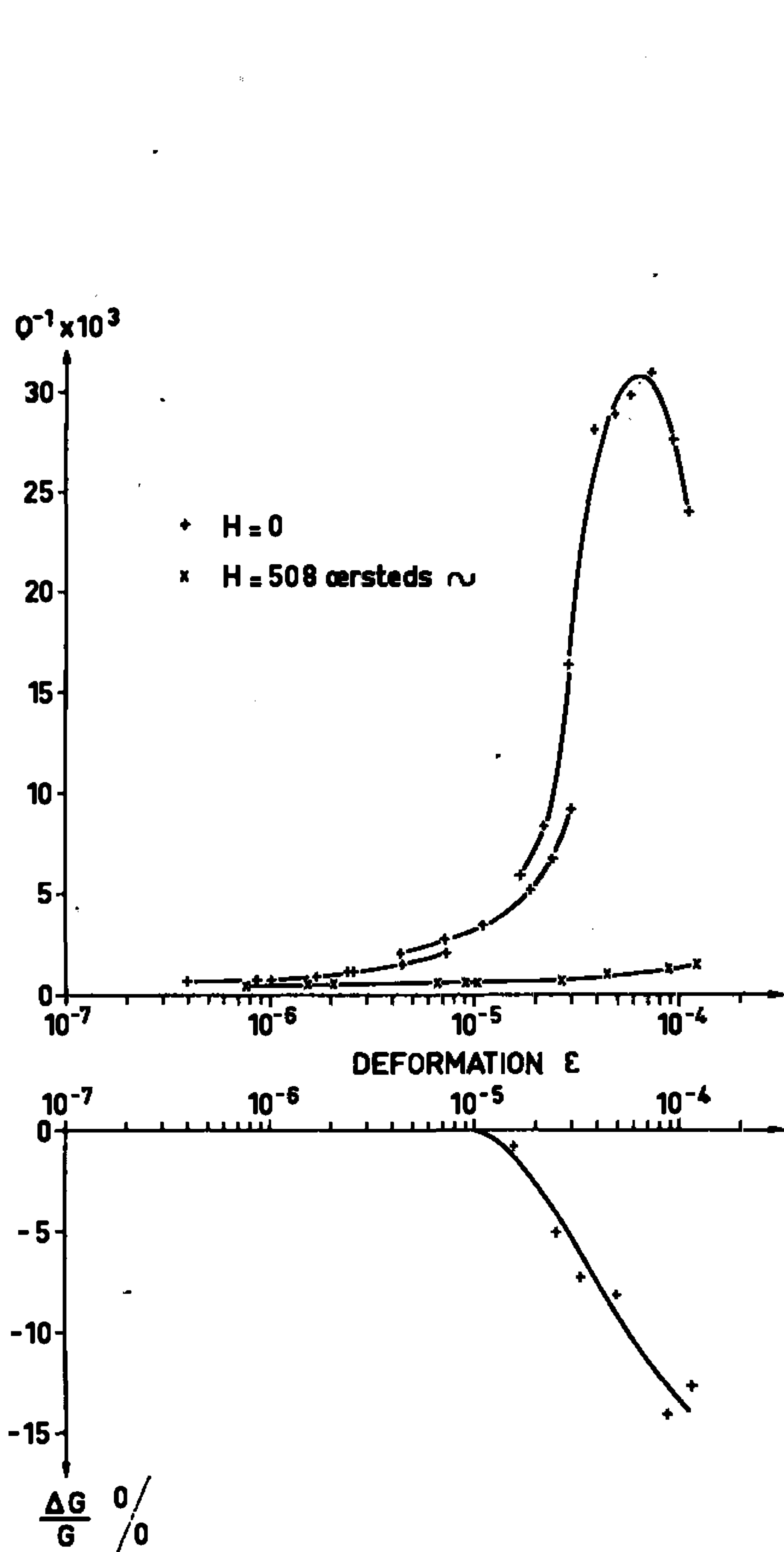


Fig. 1.

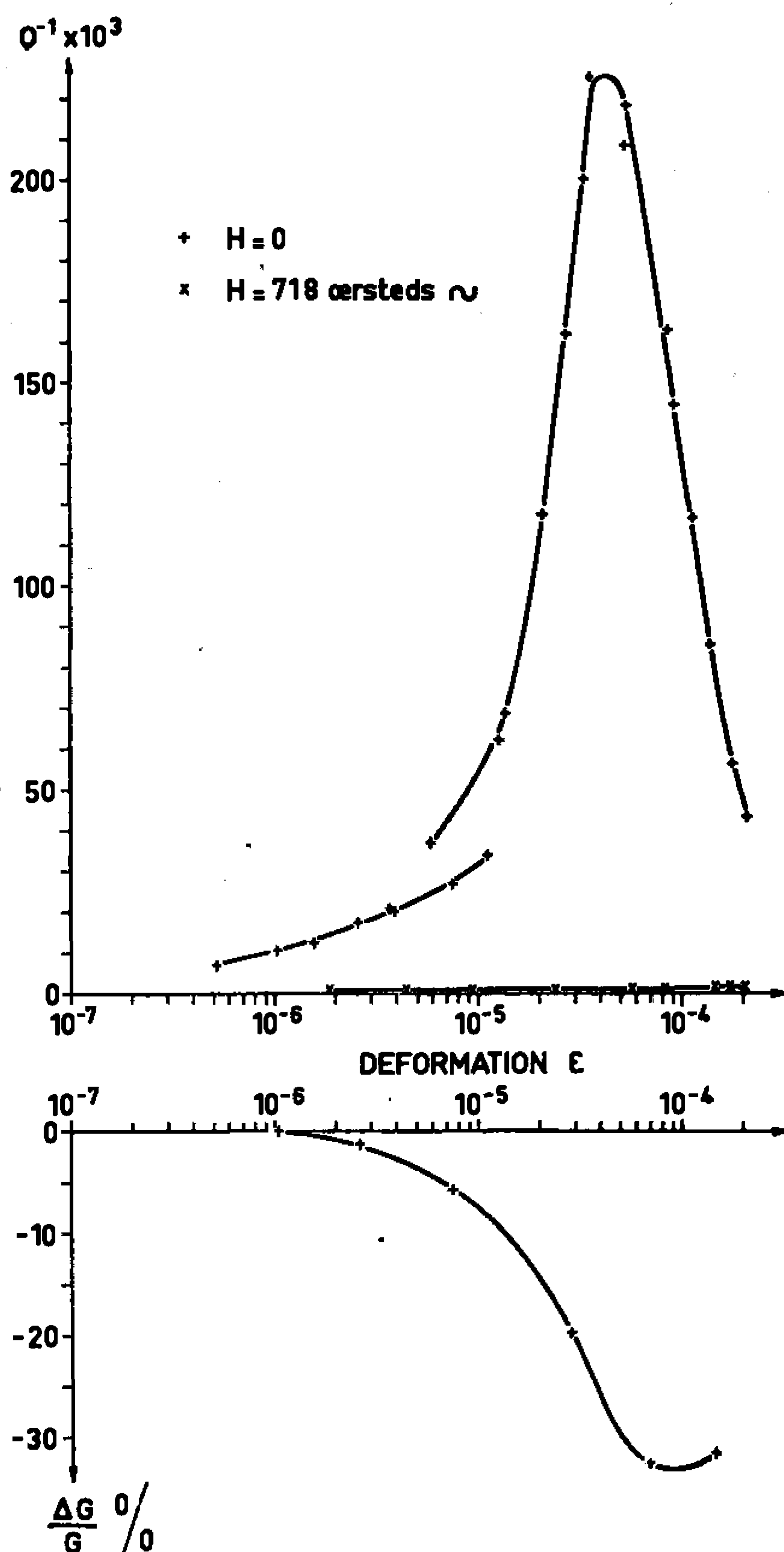


Fig. 2.

Fig. 1. — Polycristal C.
Fig. 2. — Monocristal A.

frottement intérieur en fonction de l'amplitude de la déformation; elle est en fait constituée d'une succession de segments.

La figure 1 représente la variation du frottement intérieur et du module de cisaillement en fonction de la déformation du polycristal C à l'état démagnétisé et sous un champ magnétique alternatif de 508 Oe. La courbe correspondant à l'échantillon démagnétisé présente des discontinuités et un maximum très important; on sait que le frottement intérieur est proportionnel au quotient de l'énergie perdue et de l'énergie maximale

accumulée à chaque cycle. Or cette énergie accumulée croît comme le carré de l'amplitude des déformations, mais l'énergie perdue à chaque cycle croît d'abord jusqu'à atteindre une valeur limite (4), d'où l'aspect de la courbe de frottement intérieur qui passe par un maximum. Celui-ci a déjà été observé par de nombreux auteurs sur le nickel et le fer [(5) à (8)].

La figure 2 montre la variation du frottement intérieur et du module de cisaillement du monocristal A à l'état démagnétisé et sous un champ magnétique alternatif de 718 Oe. Les courbes sont semblables à celles

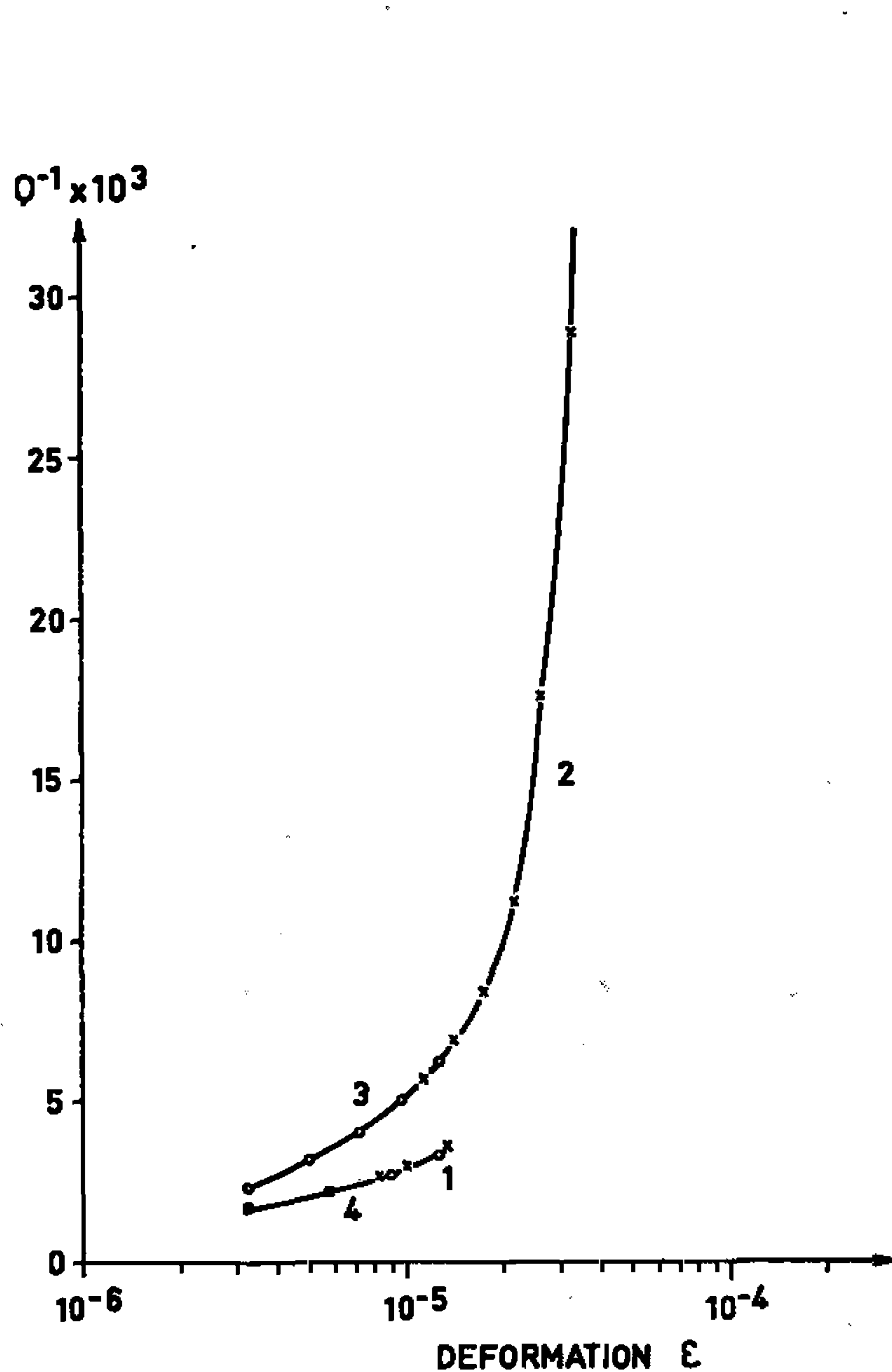


Fig. 3.

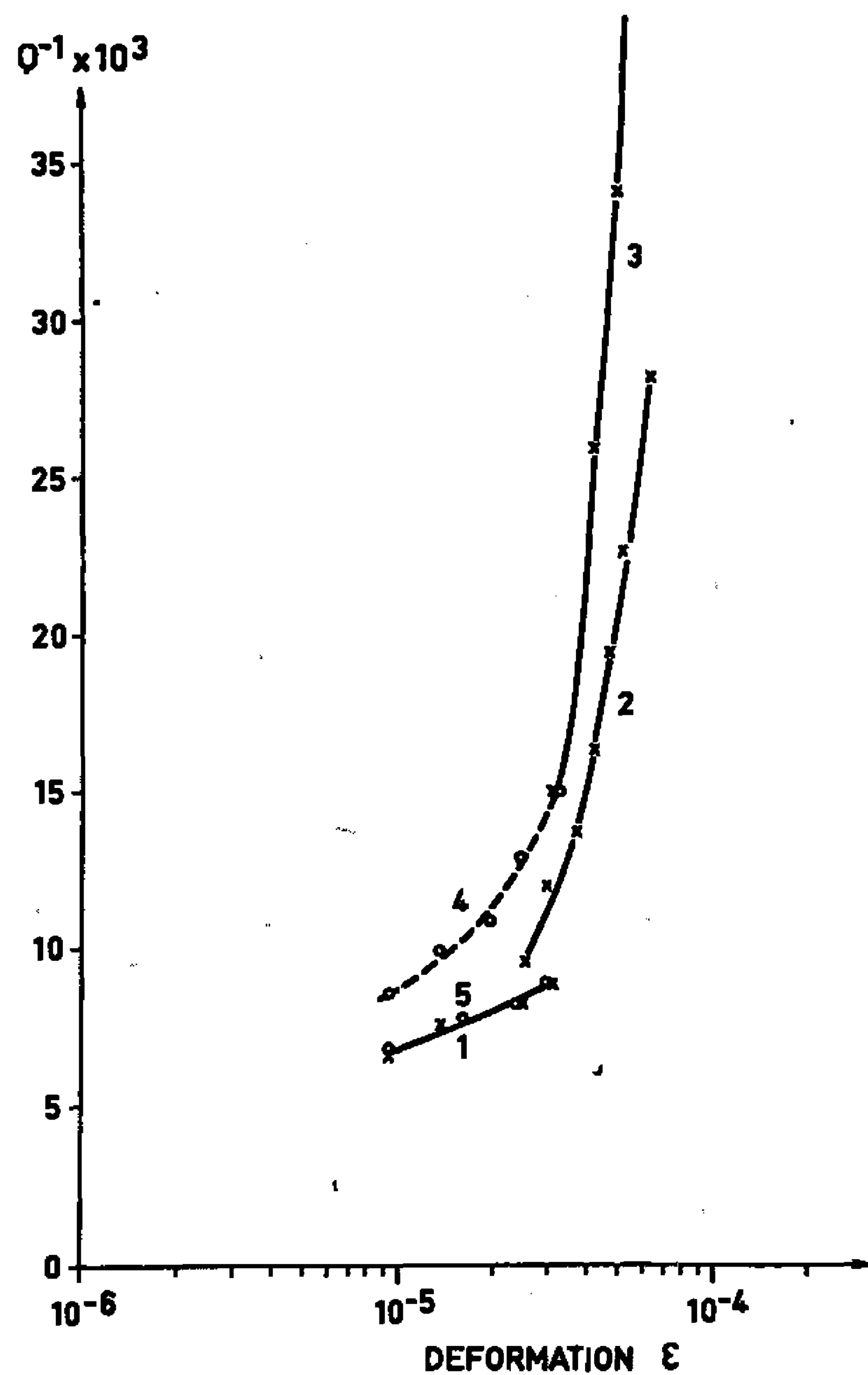


Fig. 4.

Fig. 3. — Polycristal C.
Fig. 4. — Monocristal A.

observées dans le cas du polycristal C. Seules les valeurs du frottement intérieur sont plus élevées.

Pour étudier plus en détail les discontinuités précédemment observées, on a fait l'expérience suivante (*fig.* 3) : on commence par démagnétiser la lame polycristalline C, et l'on mesure la variation du frottement intérieur sans dépasser l'amplitude ε_1 (segment 1, croix ×), puis sans dépasser l'amplitude ε_2 (segment 2, croix ×); le segment 2 est décalé par rapport au segment 1. On mesure de nouveau la variation de frottement intérieur sans dépasser ε_1 (segment 3, cercle o); le segment 3 s'aligne parfaitement avec le segment 2. Enfin, après démagnétisation on obtient le segment 4 (cercle o) confondu avec le segment initial 1.

Nous avons trouvé des résultats identiques sur le monocristal A (*fig.* 4). Deux segments de frottement intérieur suivant la même déformation maximale sont dans le prolongement l'un de l'autre (*fig.* 4, segments 3 et 4). Si elles suivent deux amplitudes maximales différentes elles ne peuvent se raccorder (*fig.* 4, segments 1, 2 et 3). De telles variations du frottement intérieur avec l'amplitude avaient déjà été observées sur des monocristaux de fer de diverses orientations [9]. Les mêmes effets peuvent donc être mis en évidence sur des échantillons polycristallins toutefois avec une moindre intensité. En outre, la démagnétisation effectuée sur les éprouvettes A et C permet de revenir à un état initial reproductible sous contrainte nulle; dans ce cas les domaines magnétiques sont probablement répartis au hasard. On sait que l'effet d'une contrainte, ou d'une déformation appliquée à l'éprouvette, est analogue à celui d'un champ magnétique sur la répartition des domaines de Weiss. On sait en outre que la forme de la courbe $Q^{-1}(\varepsilon)$ dépend étroitement de cette répartition. Notre observation sur la dépendance de la déformation maximale appliquée montrée par les segments de courbes $Q^{-1}(\varepsilon)$ semble donc indiquer une certaine irréversibilité des phénomènes magnétoélastiques qui est probablement à rapprocher de l'hystérésis magnétique.

En conclusion, le comportement irréversible des courbes « frottement intérieur-déformation » du fer peut être expliqué qualitativement sur la base d'effets magnétoélastiques liés au mouvement des parois de Bloch sous l'effet d'une contrainte appliquée ou d'un champ magnétique extérieur.

(*) Séance du 13 mars 1967.

(1) G. Collette, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2756.
(2) G. Collette, *Met. Cor. Ind.*, 40, 1964, p. 143-155.
(3) G. Collette et G. Saada, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1954.
(4) A. W. Cochardt, *J. Appl. Phys.*, 25, 1954, p. 670.
(5) A. Van Neste et A. Dubé, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4024.
(6) Ch. Boulanger, *Physica*, 15, 1949, p. 266.
(7) Ch. Boulanger, *Rev. Metallurg.*, 46, 1949, p. 321.
(8) F. Dabosi et J. Talbot, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2025.
(9) G. Collette et M. Funakubo, *Colloque international sur le fer de très haute pureté*, C. N. R. S., Paris, 1966.

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie,*
185, *rue du Président-Roosevelt, Saint-Germain-en-Laye, Yvelines.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Identification, par diffraction des rayons X, des phases cristallisées hydratées du sulfate de gallium. Relation d'isotypie dans la série des sulfates de chrome, d'aluminium et de gallium.* Note (*) de

M. André Roux et Mme Ginette Watelle-Marion, transmise par M. Georges Champetier.

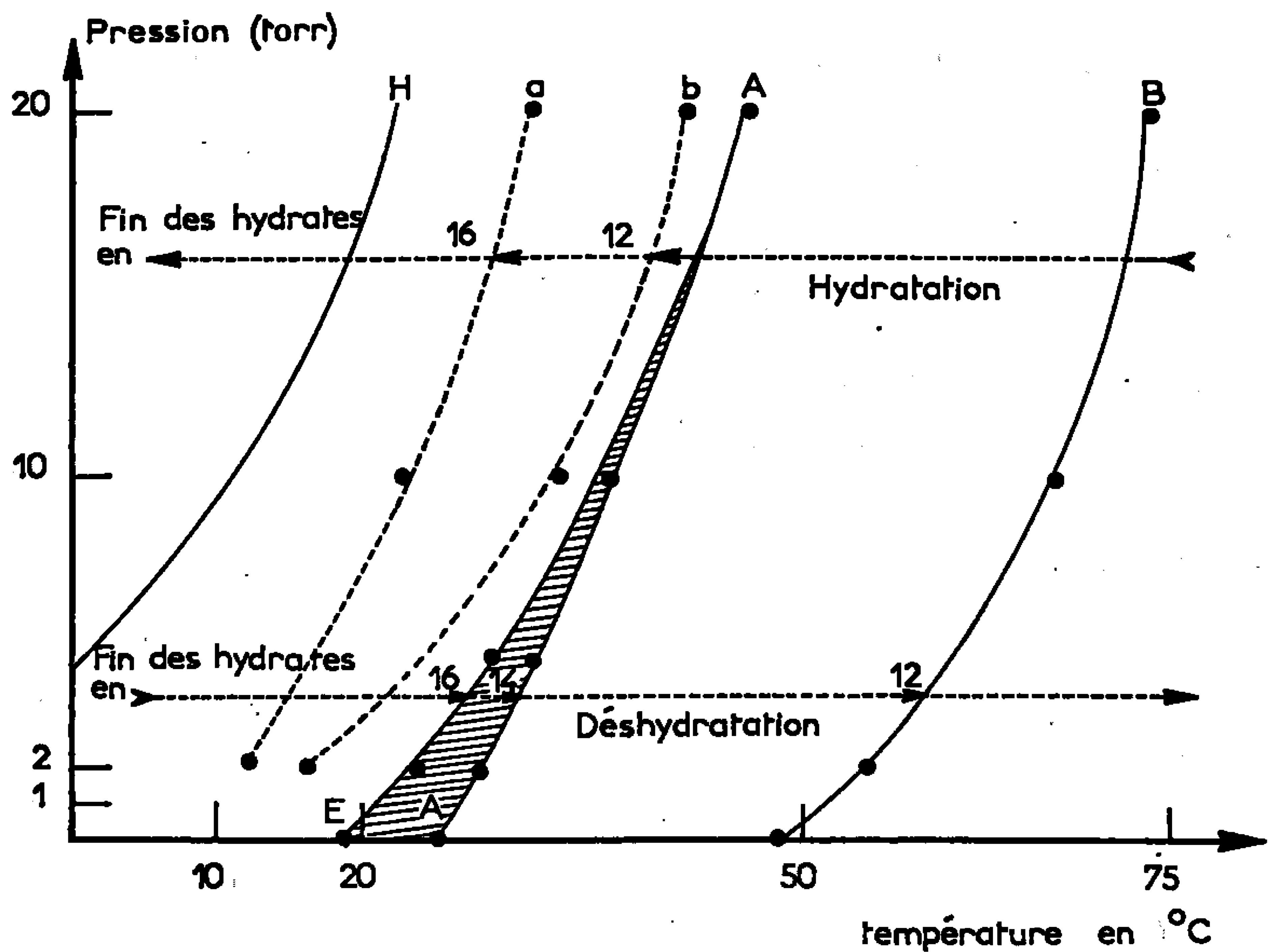
A la suite de l'étude thermogravimétrique sur la déshydratation de $Ga_2(SO_4)_3$, $16 H_2O$, nous avons identifié par la méthode Debye-Scherrer de diffraction des rayons X, les hydrates en 16, 14 et 12 H_2O qui, seuls, sont cristallisés. Nos résultats comparés à ceux précédemment obtenus à propos des sulfates de chrome et d'aluminium montrent qu'il existe des relations d'isotypie pour les sels de même degré d'hydratation et pour les sulfates anhydres de ces trois cations auxquels il convient d'ajouter dans ce dernier cas le sulfate ferrique.

Les degrés d'hydratation des diverses phases observées au cours de la thermolyse du sel $Ga_2 (SO_4)_3$, $16 H_2O$ ont été récemment déterminés, sous pression de vapeur d'eau constante, par thermogravimétrie et microanalyse thermique différentielle associées (1).

Outre les phases en 16, 12, 7 et 4,5 H_2O signalées dans le travail précédent, nous avons récemment identifié et isolé l'hydrate $Ga_2(SO_4)_3$, $14 H_2O$. Cette phase apparaît par thermolyse de l'hydrate en $16 H_2O$ seulement sous des pressions de vapeur d'eau inférieures à environ 10 torr. Le domaine d'existence de l'hydrate en 14 est représenté sur la figure 1 par la bande hachurée entre les courbes E et A.

L'étroitesse de cette zone explique la dissimulation fréquente lorsqu'on opère par thermogravimétrie du sel de degré d'hydratation 14. Il convient en effet pour le mettre en évidence de réduire la vitesse de montée de température à 2° C/h. Par contre, ce sulfate est aisément obtenu en abandonnant, à la température ambiante l'hydrate en $16 H_2O$, soit sous un vide dynamique de 10^{-3} torr soit dans une enceinte étanche contenant de l'anhydride phosphorique. La réversibilité entre les hydrates en 14 et $16 H_2O$ fut constatée mais la réhydratation de $Ga_2(SO_4)_3$, $12 H_2O$ conduit sans intermédiaire à l'hydrate maximal; ceci s'explique comme le montre la figure par le recouvrement des zones de stabilité et de métastabilité des hydrates en 12 et $14 H_2O$.

Nous avons complété par une analyse diffractométrique aux rayons X les résultats obtenus par thermogravimétrie. Les phases cristallisées (hydrates en 16, 14 et $12 H_2O$) furent isolées et identifiées par la méthode des poudres en utilisant le rayonnement K_α du cuivre. Des échantillons de chacune de ces phases, prélevés dans le tube laboratoire aux stades successifs de la déshydratation furent placés dans une boîte étanche sous atmosphère d'azote durant le déroulement du diffractogramme. Ces hydrates constituent avec la vapeur d'eau des systèmes à évolution imparfaitement réversible et aucune modification de phase n'est entraînée par le prélèvement de l'échantillon dans la thermobalance.



Le tableau I groupe les valeurs des distances interréticulaires $d_{h,k,l}$ et des intensités relatives des trois phases cristallisées.

TABLEAU I.

$Ga_2(SO_4)_3$, 16 H_2O.		$Ga_2(SO_4)_3$, 14 H_2O.		$Ga_2(SO_4)_3$, 12 H_2O.	
$d_{h,k,l}$ (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	$d_{h,k,l}$ (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	$d_{h,k,l}$ (Å).	$\frac{I}{I_0}$.
6.83	35	6.11	50	6.77	25
4.98	20	5.61	20	6.14	15
4.53	100	5.28	20	5.98	15
4.44	50	4.69	30	5.48	100
4.39	50	4.44	40	4.95	36
4.01	25	4.21	30	4.87	32
3.95	25	4.08	100	4.44	15
3.70	16	4.00	40	4.23	28
3.61	8	3.87	58	4.12	50
3.49	30	3.70	20	4.08	33
3.40	25	3.57	20	3.65	100
3.13	13	3.51	20	3.56	20
3.05	30	3.27	20	3.47	18
2.98	12	3.04	20	3.37	10
2.95	12	2.99	10	3.24	10
2.885	10	2.794	10	3.19	10
2.777	6	2.747	10	3.04	55
2.715	13	2.674	10	2.829	40
2.657	5	2.521	5	2.789	18
2.521	25	2.324	3	2.741	40
2.476	25	2.273	3	2.666	25
2.399	5	2.237	3	2.542	10

Nous avons déjà signalé (²) une relation d'isotypie entre les phases cristallisées de même degré d'hydratation des sulfates de chrome et d'aluminium. L'étude diffractométrique effectuée sur le sulfate de gallium montre que les hydrates cristallisés de ce sel appartiennent également aux trois séries de phases isotypes que nous indiquons ci-dessous.

(I) $Al_2(SO_4)_3$, $16H_2O$; $Ga_2(SO_4)_3$, $16H_2O$ et $Cr_2(SO_4)_3$, $16H_2O$;
(II) $Al_2(SO_4)_3$, $14H_2O$; $Ga_2(SO_4)_3$, $14H_2O$ et $Cr_2(SO_4)_3$, $14H_2O$;
(III) $Al_2(SO_4)_3$, $12H_2O$ et $Ga_2(SO_4)_3$, $12HO_2$.

La comparaison des valeurs du tableau I et de celles données dans une Note précédente (²) et concernant l'étude diffractométrique des sulfates de chrome et d'aluminium montre l'excellente correspondance des raies en position et en intensité pour chacune des trois séries signalées.

On peut s'attendre à ce que les sulfates de chaque série syncristallisent, mais la très grande similitude des diffractogrammes des sels purs rend difficile la vérification de l'existence d'éventuelles solutions solides. Nous tentons actuellement de vérifier la syncristallisation par l'étude des indices de réfraction.

Si l'on pousse la déshydratation au-delà de $12\,H_2O$, ces hydrates deviennent progressivement amorphes et une réorganisation n'apparaît qu'en phase anhydre. La comparaison des diffractogrammes de ces phases révèle l'existence d'une nouvelle série de sels isotypes, partiellement énumérée par Kokkoros (³) et qui comprend, outre les sulfates d'aluminium et de chrome, ceux de gallium et de fer III. Ces sulfates anhydres provenant de la thermolyse des phases hydratées ont une symétrie rhomboédrique et les paramètres de la maille senaire déterminés à partir des diffractogrammes sont les suivants :

	a (Å)	*c* (Å)
$Fe(SO_4)_3$	8,23	22,18
$Cr_2(SO_4)_3$	8,12	21,86
$Ga_2(SO_4)_3$	8,06	21,87
$Al_2(SO_4)_3$	8,00	21,54

L'isotypie et peut-être l'isomorphisme remarquée entre ces différents sulfates hydratés et anhydres est évidemment due à l'analogie des formules chimiques, à la structure tétraédrique de l'anion et aux valeurs voisines des rayons ioniques de Al^{3+}(0,51 Å), Ga^{3+}(0,62 Å) Cr^{3+}(0,63 Å) et Fe^{3+}(0,64 Å).

(*) Séance du 10 avril 1967.

(¹) A. Roux et P. Barret, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 769.
(²) G. Watelle-Marion et R. Thiard, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4105.
(³) P. A. Kokkoros, *Minerai (Ischermaks) petrogr. Mitt. Oster.*, 10, nᵒˢ 1-4, 1965, p. 45-51.

(Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.)

CRISTALLOGRAPHIE CHIMIQUE. — *Composé nouveau formé sur une anode en graphite au cours de l'effet d'anode dans des solutions cryolithiques d'oxydes à* 1025°C. Note (*) de MM. **Pierre Mergault**, **Alexandre Rimsky** et **Romain Jacoud**, présentée par M. Jean Wyart.

L'étude aux rayons X de la paroi de creusets en graphite constituant l'anode au cours du processus d'électrolyse ignée de cryolithe naturelle du Groenland et de solutions cryolithiques d'Al_2O_3, de MgO, de CaO et de LiF a permis de mettre en évidence un composé nouveau qui se forme pendant l'effet d'anode dans les bains considérés. Les paramètres cristallographiques de ce composé correspondent à une maille hexagonale avec $a = 10{,}06 \pm 0{,}01$ Å et $c = 7{,}39 \pm 0{,}01$ Å. On remarque que le paramètre a est le quadruple du paramètre a du graphite à 2 % près : $a_{gr} = 2{,}461$ Å. On observe que les raies d'indice 00.l n'obéissent à aucune extinction systématique et que, par surcroît, le paramètre c de ce composé est voisin de celui du graphite : $c_{gr} = 6{,}708$ Å.

On a soumis à l'analyse radiocristallographique, par la méthode Debye-Scherrer, des poudres obtenues par grattage de la paroi de divers creusets ayant subi l'effet d'anode pendant 2 h à 1025°C dans les mêmes conditions expérimentales que celles déjà citées [(1) à (4)], et avec des bains constitués de :

cryolithe naturelle : 140 g

Id., alumine : 0,5 et 1,5 g;

Id., magnésie : 1 g;

Id., oxyde de calcium : 1 g;

Id., fluorure de lithium : 5 g.

(Intensité d'électrolyse maintenue constante et égale à 10 A; densités anodique, 0,1 A/cm² et cathodique, 0,3 A/cm².)

Les raies du radiogramme ont d'abord été étudiées à l'aide des abaques de Bunn dans le système hexagonal :

Intensités.	Distances interréticulaires (Å).	Indices.
—m	3,69 ± 0,06	00.2
—i	2,70 ± 0,03	30.1
+m	2,52 ± 0,03	22.0
+f	2,21 ± 0,02	11.3
—m	1,84 ± 0,01	00.4, 41.1
+f	1,69 ± 0,01	50.1, 41.2, 20.4
+f	1,485 ± 0,007	00.5, 22.4
f	1,453 ± 0,007	60.0, 10.5
—f	1,311 ± 0,005	61.1, 52.2, 30.5
f	1,258 ± 0,005	44.0, 31.5
f	1,190 ± 0,004	44.2, 62.1, 32.5, 51.4, 20.6
f	1,163 ± 0,003	41.5
—f	1,141 ± 0,003	71.1, 60.4
f	1,104 ± 0,002	54.1, 71.2, 42.5, 22.6
f	1,056 ± 0,001	00.7
f	0,9880 ± 0,0008	61.5

(Rayonnement K_α du fer, $\lambda_{K_\alpha} = 1{,}9359$ Å.)

Ces distances interréticulaires sont compatibles avec une maille hexagonale de paramètres $a = 10{,}06 \pm 0{,}01$ Å et $c = 7{,}39 \pm 0{,}01$ Å, ce qui correspond à un rapport c/a de $0{,}73 \pm 0{,}02$.

La similitude entre le paramètre a de ce corps et le quadruple du paramètre a du graphite, soit respectivement 10,06 et 9,844 Å [5], indique que le feuillet graphite subsisterait dans ce composé, parallèlement au plan 00.1; en effet l'écart entre ces deux valeurs n'excède pas 2 %. Par ailleurs, on constate l'absence d'extinction systématique sur les raies d'indices $00.l$; ceci implique l'inexistence d'un élément de symétrie de translation parallèle à l'axe c, donc normalement au feuillet graphite, ce qui n'est pas le cas dans le graphite. Le paramètre c du corps étudié étant voisin de celui du graphite, respectivement 7,39 et 6,708 Å, on pourrait raisonnablement supposer qu'un feuillet sur deux du graphite a été remplacé par une couche dont on ne peut encore préciser la nature.

A. Ahmadi [4] a constaté que le radiogramme Debye-Scherrer du résidu de calcination des couches qu'il avait obtenues comportait les raies de deux aluminates de sodium, $NaAlO_2$ et $NaAl_{11}O_{17}$, et du fluorure de sodium, sans pouvoir pour autant en donner les proportions respectives. Ce résultat semble donc indiquer que le produit étudié est un composé d'insertion graphitique à base de sodium, d'aluminium, de fluor et peut-être d'oxygène.

L'expérience confirme ainsi, que le changement d'aspect de la paroi du creuset après traitement par effet d'anode est bien dû à l'apparition d'un composé nouveau dont on va poursuivre l'étude.

(*) Séance du 17 avril 1967.

(1) P. Mergault et R. Jacoud, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2379.
(2) P. Mergault et R. Jacoud, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 529.
(3) P. Mergault, *Thèse, Paris*, 1955.
(4) A. Ahmadi, *Thèse*, Paris, 1962.
(5) A. Pacault, *Les carbones*, I, p. 64, chapitre rédigé par R. Gay et H. Gasparoux avec la collaboration de P. Marce et Th. Prat, Masson et Cie, Paris, 1965.

(*Laboratoire de Physique générale, Faculté des Sciences,*
9, quai Saint-Bernard, Paris, 5e
et *Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie associé au C. N. R. S.,*
Faculté des Sciences,
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Réseau d'isothermes de l'eau zéolitique de la heulandite monoclinique.* Note (*) de Mme **Marie-Hélène Simonot-Grange** et M. **André Cointot**, transmise par M. Georges Champetier.

Par thermogravimétrie sous pression de vapeur d'eau contrôlée, le réseau d'isothermes de la heulandite monoclinique a été déterminé pour des degrés d'hydratation compris entre la saturation $(5,92 \pm \varepsilon) H_2O$ et $2,90\ H_2O$ par mole de zéolite, c'est-à-dire dans le domaine d'existence de l'eau typiquement zéolitique. Les valeurs de l'enthalpie normale d'adsorption en fonction du coefficient de recouvrement ont été déduites de ces résultats.

Au cours d'une étude précédente sur la déshydratation et la réhydratation de la heulandite [1], nous avons vérifié que l'eau n'était pas uniformément liée au squelette cristallin et que trois types de liaison sont à envisager. Pour le premier type correspondant à environ 3 moles d'eau par mole de zéolite, le phénomène de déshydratation-réhydratation de la heulandite monoclinique est parfaitement réversible et n'est accompagné d'aucun effet thermique apparent. Il peut être traduit par la relation



$$H_2O_{\text{zeolitique}} \rightleftharpoons H_2O_{\text{gaz}}.$$

Dans ce domaine d'hydratation, le tracé des isothermes, $n = f(P)$, n étant le nombre de moles de H_2O fixées par mole de zéolite sous la pression P, a été effectué par points d'équilibre en déshydratation et réhydratation, pour des pressions de vapeur d'eau comprises entre 1 et 200 torr et dans l'intervalle de température 20-240°C (*fig.* 1).

Étude des isothermes. — De 20 à 70°C le domaine de pression étudié s'étend de 1 torr jusqu'à la pression de vapeur saturante P_0 de l'eau à la température considérée; ainsi les isothermes complètes ont été obtenues; ces courbes (*fig.* 1) présentent une allure sigmoïde identique à celle qui correspond à une adsorption en multicouches.

De 80 à 240°C, en raison de la valeur trop élevée de P_0, une partie seulement des isothermes a été tracée. Au-delà de 200°C, les isothermes ont une allure différente caractérisée par un brusque changement de pente. Cette discontinuité apparaît pour des degrés d'hydratation compris entre 2,9 et 1,7 moles de H_2O par mole de heulandite. Une étude de ce domaine par diffraction des rayons X a permis de montrer que cet accident dans le tracé des isothermes correspondait à la transformation irréversible heulandite-monoclinique, métaheulandite-orthorhombique [1].

Détermination du coefficient de recouvrement θ. — Le coefficient θ est défini comme étant le rapport entre le nombre n de moles d'eau fixée par mole de zéolite à une température donnée sous la pression P et le nombre maximal n_m de moles d'eau que peut fixer une mole de squelette zéolitique sous la pression de vapeur saturante P_0 à cette température.

Si l'on considère que dans le réseau cristallin, l'eau se trouve à l'état liquide, et que le volume offert aux molécules d'eau est indépendant de la température, hypothèse vérifiée par le fait qu'aucune modification décelable du réseau n'apparaît par diffraction des rayons X, les variations de n_m sont dues uniquement à la variation du volume spécifique de l'eau en fonction de la température ([2]). Nous avons déterminé expérimentalement n_m à 20°C. A partir de cette valeur et connaissant les variations du volume spécifique de l'eau en fonction de la température, nous avons

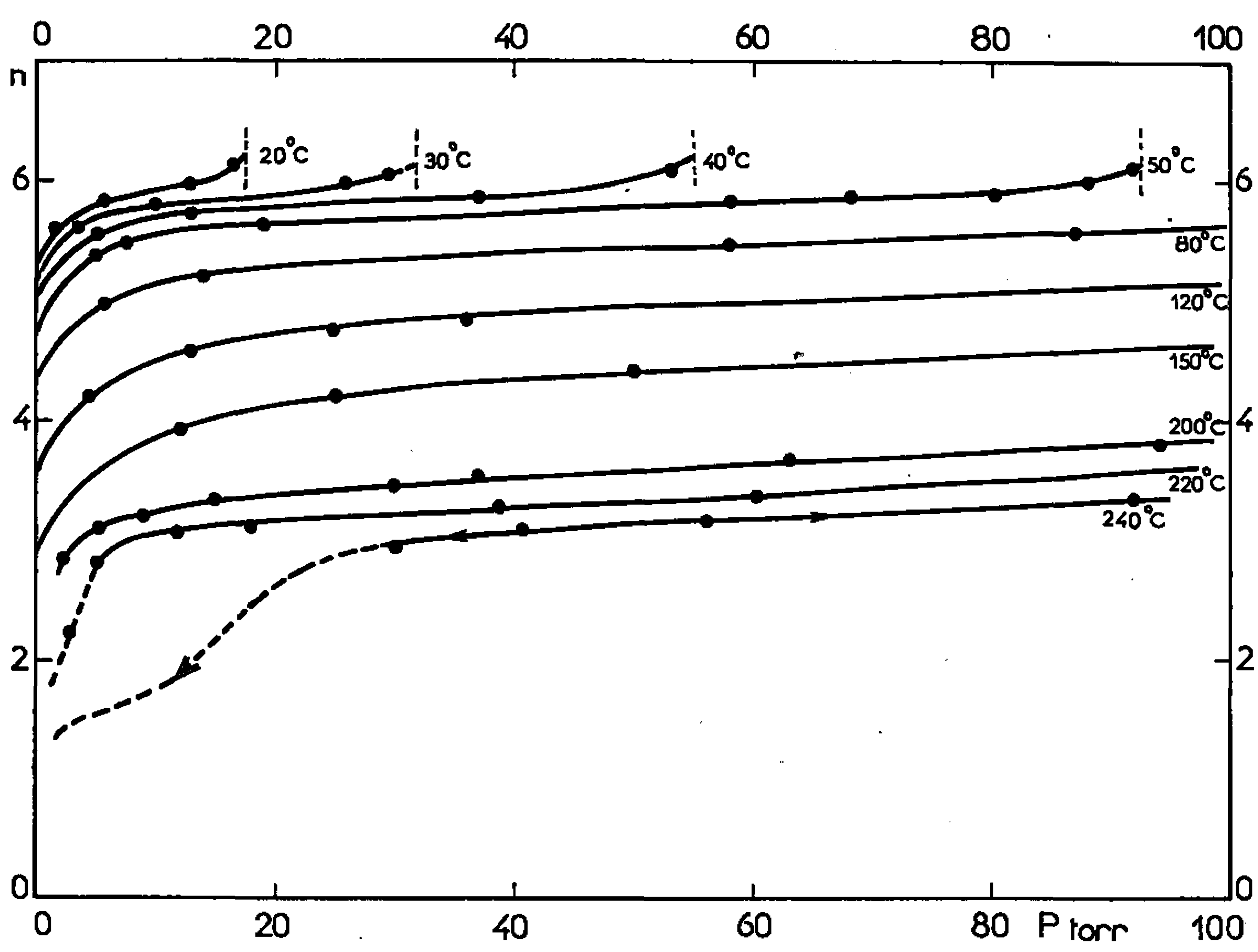
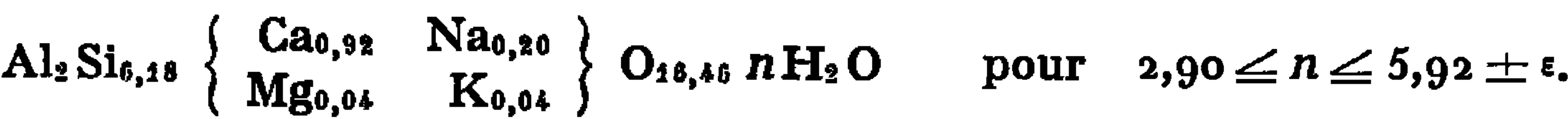


Fig. 1. — Isothermes de la heulandite.


$Al_2Si_{6,18} \left\{ \begin{matrix} Ca_{0,92} & Na_{0,20} \\ Mg_{0,04} & K_{0,04} \end{matrix} \right\} O_{18,46}\, nH_2O$ pour $2{,}90 \leq n \leq 5{,}92 \pm \varepsilon$.

calculé les valeurs de n_m pour d'autres températures. Constatant le bon accord (tableau I) entre ces valeurs et celles obtenues expérimentalement entre 20-67°C, nous avons pris les valeurs théoriques de n_m pour calculer les coefficients de recouvrement θ à des températures supérieures à 70°C.

TABLEAU I.

	Valeurs théoriques.		Valeurs expérimentales.	
t(°C).	P_0(torr).	n_m.	P(torr).	n_m.
20	17,54	–	17,5	6,21
30	31,82	6,19	31,5	6,20
40	55,32	6,17	55,0	6,18
50	92,51	6,14	92,0	6,11
67	204,96	6,09	201	6,04

INTERPRÉTATION DE L'ALLURE DES ISOTHERMES. — Dans une étude sur les zéolites sédimentaires D. L. Peterson et coll. ([3]) proposent pour les isothermes une expression de la forme

$$k_T = \frac{\theta}{P^{\frac{1}{a}}(1-\theta)},$$

où a est une constante expérimentale et k_T une constante d'équilibre, analogue à celle de Langmuir. Cette expression permet de rendre compte de nos résultats pour des valeurs de $P/P_0 < 0,4$. Dans ce domaine les

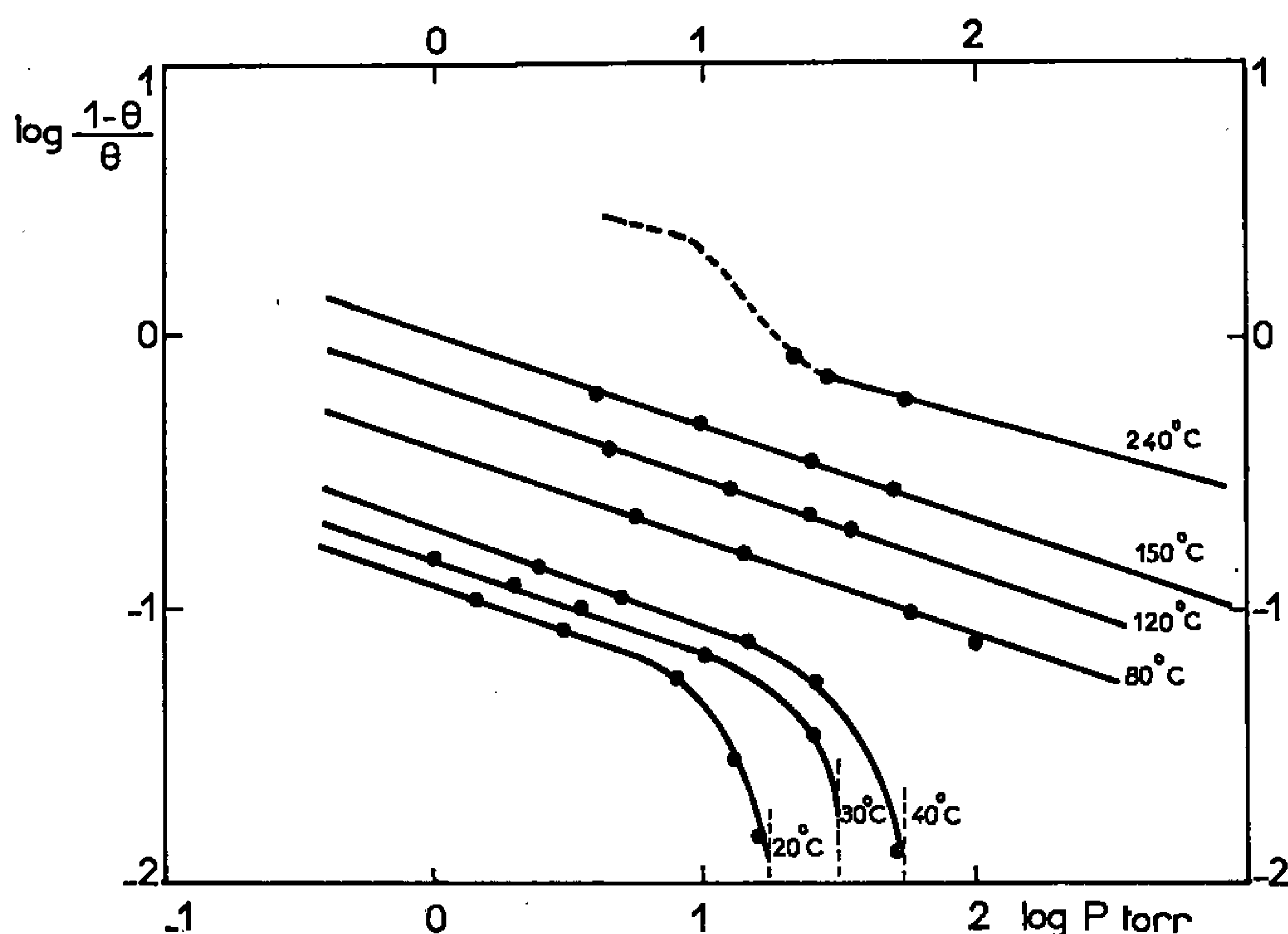


Fig. 2.

transformées $\log[(1-\theta)/\theta] = f(P)$ sont des droites de pente $-1/a$ (*fig.* 2). La valeur de a ainsi déterminée est égale à environ 3. Pour la clinoptilolite, composé appartenant à la même famille que la heulandite, D. L. Peterson ([3]) donne pour a une valeur identique.

DÉTERMINATION DES ENTHALPIES DE RÉACTION EN FONCTION DE θ. — A partir du réseau d'isothermes obtenu (*fig.* 1) nous avons tracé les droites $\log P = f(1/T)$ à différents θ constant. Les pentes de ces droites permettent de calculer les valeurs des enthalpies d'adsorption à recouvrement constant ΔH (tableau II) pour θ compris entre 0,54 et 1 (domaine d'existence de la heulandite monoclinique).

TABLEAU II.

$-\Delta H$ (kcal.mole^{-1})...	10,5	12,0	12,3	13,0	14,3	15
θ	1,00	0,90	0,80	0,70	0,60	0,54

La valeur de cette enthalpie est égale à l'enthalpie de condensation de l'eau lorsque $\theta = 1$; elle varie de façon continue dans tout le domaine de θ,

mais reste voisine de l'enthalpie de condensation de l'eau. Ceci nous permet de conclure que les molécules d'eau sont faiblement liées au squelette zéolitique.

Conclusion. — Le tracé des isothermes nous a permis de déterminer :

1° Les degrés d'hydratation à la saturation en fonction de la température.

2° Le coefficient a de l'équation des isothermes

$$k_T = \frac{\theta}{P^{\frac{1}{a}}(1-\theta)}$$

pour des valeurs de $P/P_0 < 0{,}4$; on obtient $a = 3$.

3° Les enthalpies d'adsorption à différents coefficients de recouvrement.

Enfin l'étude de la forme même des isothermes permet de retrouver la transformation heulandite-monoclinique, métaheulandite-orthorhombique déjà observée au cours d'une étude par diffraction des rayons X.

(*) Séance du 10 avril 1967.

(1) Mlle M. H. Grange et Mme G. Watelle-Marion, *Comptes rendus*, 263, 1966, p. 517.

(2) R. M. Barrer, *Quelques problèmes de Chimie minérale*, Institut international de Chimie Solvay, Brussels, 1956, p. 21.

(3) D. L. Peterson, F. Helfferich et G. C. Blytas, *Phys. Chem. Solids*, Pergamon Press, 26, 1965, p. 835-848.

(*Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Oxysulfures de plutonium.*

Note (*) de M. **Jean-Pierre Marcon**, présentée par M. Francis Perrin.

On montre qu'il existe, en plus de l'oxysulfure bien connu Pu_2O_2S, deux autres oxysulfures de plutonium : PuOS (α) et $Pu_4O_4S_3$. L'existence d'un quatrième oxysulfure, désigné provisoirement par PuOS (β) parait probable.

On a préparé l'oxysulfure normal Pu_2O_2S par réaction directe en phase solide à 1400°C sous vide de mélanges pastillés de Pu_2O_3 et de Pu_2S_3. On obtient un composé monophasé, de structure hexagonale, type Ce_2O_2S [1], avec les paramètres

$$a = 3,929 \pm 1.10^{-3}\,\text{Å} \quad \text{et} \quad c = 6,768 \pm 2.10^{-3}\,\text{Å}.$$

Oxysulfures PuOS. — La sulfuration à basse température (400°C) de Pu_2O_2S donne un mélange de deux phases : l'une a un spectre de rayons X analogue à UOS [2] et l'autre analogue à PuS_2 : nous nommerons, par commodité : la première (α) et la seconde (β).

PuOS (α). — La maille de ce composé est quadratique avec les paramètres :

$$a = 3,80 \pm 1.10^{-2}\,\text{Å}, \qquad c = 6,59 \pm 1.10^{-2}, \qquad \frac{c}{a} = 1,734.$$

L'examen des intensités des raies X montre que sa structure est isotypique de celle de UOS(a = 3,843 Å, c = 6,671 Å, c/a = 1,736). Ce composé a donc pour formule PuOS et dérive de l'ion Pu^{4+}. Cette dernière hypothèse est confirmée par les dimensions de la maille, inférieures à celles de UOS, et par la miscibilité probablement complète entre UOS et PuOS. On a pu préparer par sulfuration de $U_2Pu_2O_4S_3$ (*voir* plus loin) l'oxysulfure mixte $(U_{0,5}Pu_{0,5})$ OS ($a = 3,825 \pm 5.10^{-3}$ Å, $c = 6,63 \pm 1.10^{-2}$ Å) également isotypique de UOS.

La stabilité de ces composés MOS décroît de l'uranium au plutonium; UOS peut être fondu sans décomposition, $(U_{0,5}Pu_{0,5})$OS se dissocie à 1100°, et PuOS dès 600°C. De toute évidence, la stabilité est liée à celle de l'ion M^{4+}. [Dans le cas du plutonium, la valence 4 est stable dans le système plutonium-oxygène alors que seule existe la valence 3 dans le système Pu-S [3].]

PuOS (β). — La deuxième phase obtenue par sulfuration de Pu_2O_2S est quadratique avec les paramètres

$$a = 3,955 \pm 1.10^{-2}\,\text{Å}, \qquad c = 7,955 \pm 1.10^{-2}\,\text{Å}, \qquad \frac{c}{a} = 2,01.$$

Les dimensions de la maille et les intensités des raies de diffraction étant très voisines de celles de PuS_2, nous avons été amené à donner à ce composé la formule PuX_2 ou $X = O_xS_{1-x}$. L'oxysulfure de départ Pu_2O_2S ayant un rapport O/Pu égal à 1, il paraît raisonnable de conserver ce rapport pour le nouvel oxysulfure et de lui attribuer la formule PuOS.

On retrouve la même analogie de structure avec le sélénium où l'on a obtenu les composés PuOSe et $PuSe_2$. Dans les deux cas, l'analogie pourrait se limiter aux positions approximatives des métaux et des métalloïdes.

OXYSULFURE $Pu_4O_4S_3$. — Lorsqu'on dissocie PuOS (α) et (β), on obtient, à partir de 700°, une phase unique différente de Pu_2O_2S, stable jusqu'à 1100°. L'existence d'oxysulfures dérivant soit de Pu^{3+}(Pu_2O_2S), soit de Pu^{4+}[PuOS (α)] laisse supposer que le nouveau composé obtenu comporte à la fois les deux types d'ions. Dans cette hypothèse, on doit pouvoir remplacer Pu^{4+} par U^{4+} et obtenir ainsi un composé stable. Nous avons fait réagir par chauffage à 1400° les mélanges $2\,UO_2 + Pu_2S_3$ et $2\,UO_2 + Gd_2S_3$: on obtient dans les deux cas une phase unique, très stable, isotypique du nouvel oxysulfure de plutonium. On doit donc attribuer à ces composés la formule générale $M_2^{4+}M_2^{3+}O_4S_3$, soit respectivement $Pu_4O_4S_3$, $U_2Pu_2O_4S_3$, $U_2Gd_2O_4S_3$.

Le spectre de rayons X étant très complexe, nous avons étudié la structure de cette phase sur un monocristal de $U_2Gd_2O_4S_3$, obtenu par fusion sous courant d'hélium ($F = 1700 \pm 20$°C). La maille est monoclinique avec $a = (4{,}08 \pm 1.10^{-2}) \times n$ avec $n = 4$, $b = 6{,}75 \pm 1.10^{-2}$, $c = 3{,}88_2 \pm 1.10^{-2}$ Å, $\beta = 118°$. L'examen des intensités des taches de diffraction montre qu'on est en présence d'une surstructure pseudohexagonale de la structure type Ce_2O_2S, légèrement distordue ($\beta = 118°$, $a/c = 1{,}052$). La maille exacte (avec $n = 4$) contient deux unités $U_2Gd_2O_4S_3$.

Les paramètres obtenus pour $Pu_4O_4S_3$ et $U_2Pu_2O_4S_3$ sont les suivants :

$Pu_4O_4S_3$: $a = 4{,}06_6 \times 4 \pm 1.10^{-2}$, $b = 6{,}72_8$, $c = 3{,}87_2$, $\beta = 118°$ $\frac{a}{c} = 1{,}050$;

$U_2Pu_2O_4S_3$: $a = 4{,}07_8 \times 4 \pm 1.10^{-2}$, $b = 6{,}77_1$, $c = 3{,}91_7$, $\beta = 118°$ $\frac{a}{c} = 1{,}044$.

Ce type d'oxysulfure étant caractérisé par la présence d'ions M^{3+} et M^{4+}, nous avons cherché à le préparer dans le cas du cérium (Ce^{3+} et Ce^{4+} existent). Nous avons effectivement obtenus $Ce_4O_4S_3$ avec les paramètres.

$$a = 4{,}02_5 \times 4 \pm 1.10^{-2}, \quad b = 6{,}85_3, \quad c = 3{,}92_8, \quad \beta = 118°, \quad \frac{a}{c} = 1{,}025.$$

Comme pour les oxysulfures type UOS, la stabilité est liée à celle des ions M^{3+} et M^{4+}. C'est ainsi que $U_2Gd_2O_4S_3$ et $U_2Pu_2O_4S_3$ sont stables jusqu'au point de fusion alors que $Pu_4O_4S_3$ et $Ce_4O_4S_3$ se dissocient au-delà de 600°C pour redonner les oxysulfures classiques Pu_2O_2S et Ce_2O_2S.

(*) Séance du 10 avril 1967.

(¹) W. H. ZACHARIAZEN, *Acta Cryst.*, 2, 1949, p. 60.
(²) W. H. ZACHARIAZEN, *Acta Cryst.*, 2, 1949, p. 291.
(³) J. P. MARCON et R. PASCARD, *J. inorg. Nucl. Chem.*, 28, 1966, p. 2551.

(Centre d'Études Nucléaires,
B. P. n° 6, *Fontenay-aux-Roses, Hauts-de-Seine.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur de nouveaux composés non stœchiométriques de type brannérite :* $M_xV_xMo_{1-x}O_3$ (M = Li, Na, K, Ag). Note (*) de MM. **Jean Galy**, **Jacques Darriet** et **Bernard Darriet**, présentée par M. Paul Pascal.

Une nouvelle série de composés non stœchiométriques de type brannérite a été mise en évidence au cours de l'étude des systèmes MVO_3-MoO_3 (M = Li, Na, K, Ag). Ces composés de formule $M_xV_xMo_{1-x}O_3$ ont un domaine d'existence dont l'extension dépend de la nature de l'ion inséré M^+.

L'étude des systèmes MVO_3-MoO_3, où M peut être le lithium, le sodium, le potassium ou l'argent, permet de mettre en évidence l'existence d'une phase nouvelle de formule générale $M_xV_xMo_{1-x}O_3$ dont le type structural a été précisé. L'étendue du domaine d'homogénéité dépend de la nature de l'élément M considéré.

Les métavanadates de départ MVO_3 (M = Li, Na, K, Ag) étaient obtenus par action du carbonate M_2CO_3 sur l'anhydride vanadique V_2O_5 :



$$M_2CO_3 + V_2O_5 \rightarrow 2MVO_3 + CO_2\nearrow.$$

Les phases $M_xV_xMo_{1-x}O_3$ étaient préparées sous courant d'oxygène après pastillage de mélanges finement pulvérisés de MVO_3 et MoO_3 :

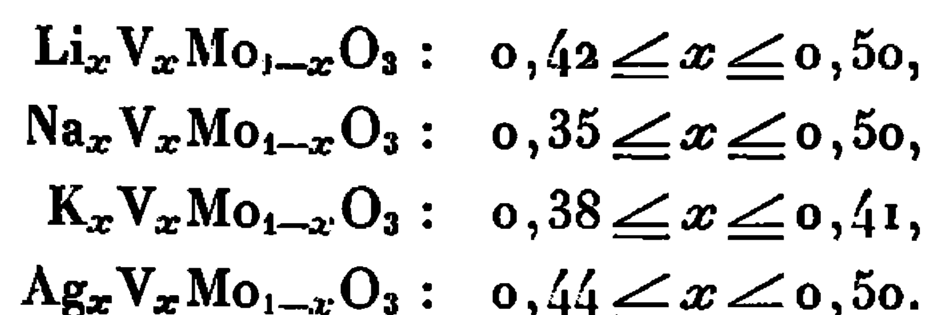


$$xMVO_3 + (1-x)\,MoO_3 \rightarrow M_xV_xMo_{1-x}O_3.$$

Deux traitements thermiques de 12 h, séparés par un broyage, étaient effectués à 600°C, à l'exception toutefois du cas du potassium où nous opérions à 500°C, cette précaution étant indispensable pour éviter une fusion qui eût entraîné des pertes d'oxygène.

Les phases obtenues se présentent à l'état de poudres finement cristallisées de couleur jaune d'or.

L'analyse chimique et radiocristallographique a permis de délimiter de manière précise les domaines d'existence :



$$Li_xV_xMo_{1-x}O_3 : \quad 0{,}42 \leq x \leq 0{,}50,$$
$$Na_xV_xMo_{1-x}O_3 : \quad 0{,}35 \leq x \leq 0{,}50,$$
$$K_xV_xMo_{1-x}O_3 : \quad 0{,}38 \leq x \leq 0{,}41,$$
$$Ag_xV_xMo_{1-x}O_3 : \quad 0{,}44 \leq x \leq 0{,}50.$$

Une étude par diffraction X effectuée sur un monocristal de composition $Li_{0,50}V_{0,50}Mo_{0,50}O_3$ obtenu après fusion à 650°C en tube scellé d'or montre que la phase cristallise dans le système monoclinique avec les paramètres :

$$a = 9{,}310 \pm 0{,}008\ \text{Å}; \quad b = 3{,}648 \pm 0{,}003\ \text{Å}; \quad c = 6{,}632 \pm 0{,}005\ \text{Å};$$
$$\beta = 111°28' \pm 10'.$$

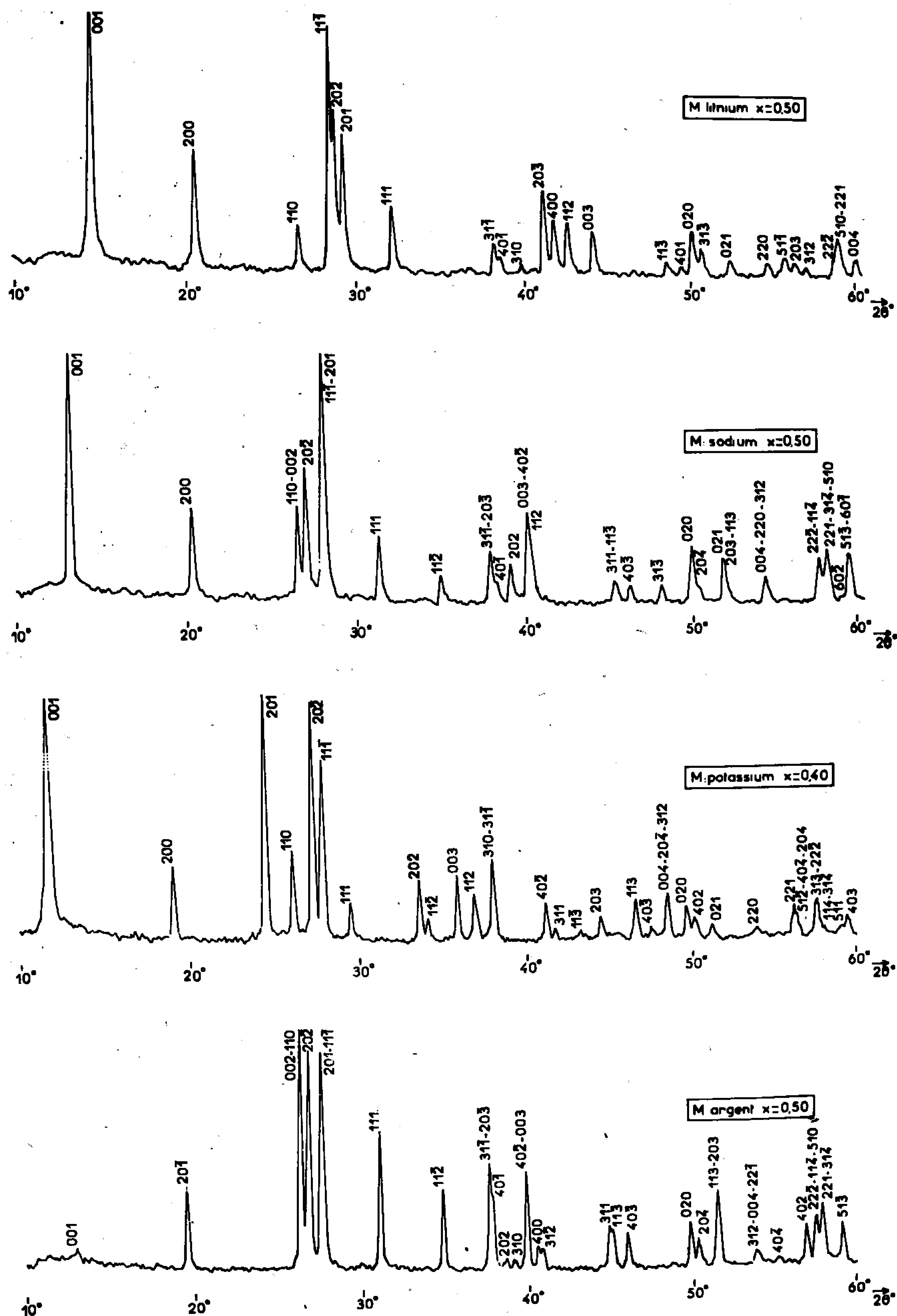

M lithium x=0,50
M sodium x=0,50
M potassium x=0,40
M argent x=0,50
10°
20°
30°
40°
50°
60°
2θ

Fig. 1.

Une seule règle d'extinction a été relevée :

$$hkl:\ h+k \neq 2n.$$

Elle correspond aux groupes spatiaux C 2, C *m* ou C 2/*m*. L'indexation des spectres X des diverses phases obtenues s'en déduit : celles-ci sont isotypes (*fig.* 1).

Les densités mesurées par pyenométrie sur poudre dans l'orthophtalate de diéthyle impliquent quatre motifs $M_xV_xMo_{1-x}O_3$ par maille et sont en bon accord avec les densités calculées d_x. L'ensemble de ces résultats est donné au tableau I.

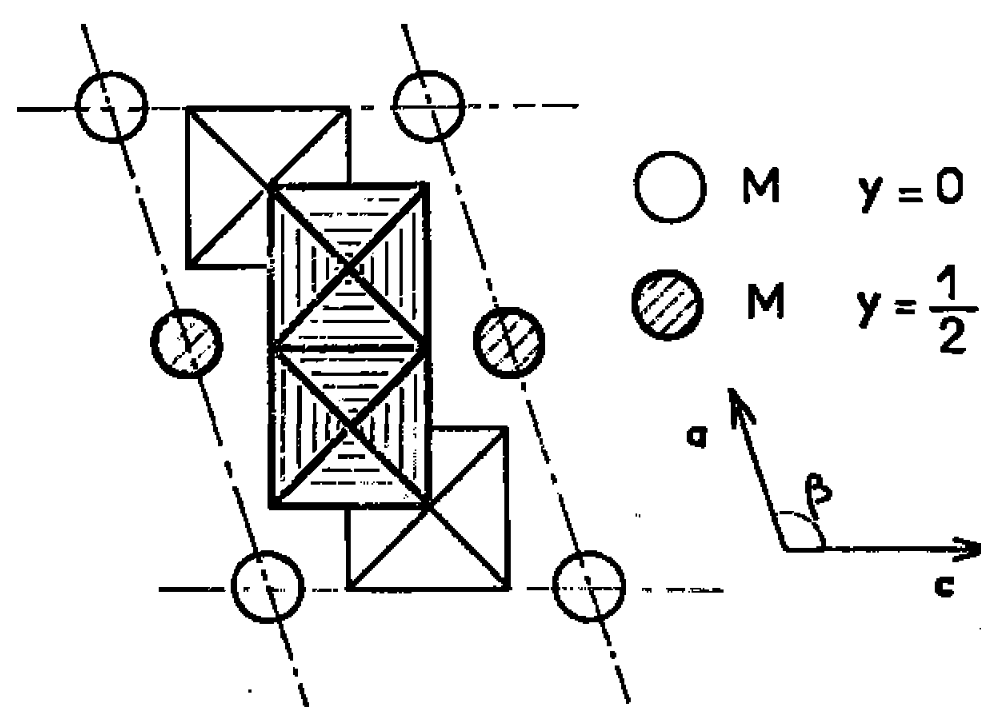


Fig. 2.

Les caractères cristallographiques montrent que la structure est identique à celle de $ThTi_2O_6$, déterminée récemment par R. Ruh et A. D. Wadsley [1]; $ThTi_2O_6$ et son homologue UTi_2O_6 dérivent de l'anatase, ils appartiennent à la famille de minéraux métamictes XY_2O_6 de type brannérite décrite par A. Pabst [2].

Dans le réseau oxygéné de $M_xV_xMo_{1-x}O_3$ les atomes de vanadium et de molybdène occupent les sites que prend le titane dans $ThTi_2O_6$, l'élément d'insertion M prend la place du thorium. Le réseau des phases $M_xV_xMo_{1-x}O_3$ comporte des assemblages de deux octaèdres $[VO_6]$ ou $[MoO_6]$ possédant une arête commune; ces assemblages constituent des feuillets parallèles

TABLEAU I.

M.	Li (x = 0,50).	Na (x = 0,50).	K (x = 0,40).	Ag (x = 0,50).
a(Å)	9,310	9,422	9,470	9,524
b(Å)	3,648	3,656	3,658	3,653
c(Å)	6,632	7,228	7,640	7,255
β(°)	111°28′	111°	101°40′	110°50′
V(Å³)	210	232	259	236
d	3,93	3,86	3,58	4,93
d_x	3,96	3,90	3,63	4,94

au plan xOy de cote moyenne $z = 1/2$. Les ions M^+ situés dans le plan xOy assurent la cohésion entre ces feuillets.

Cette structure est idéalisée dans la figure 2. Elle permet de comprendre l'évolution des paramètres de la maille en fonction de la nature de l'élément M inséré :

les paramètres a et b, qui caractérisent les feuillets, ne varient guère avec M; le produit $c \sin\beta$, qui représente la distance entre deux feuillets, varie par contre de manière sensible, sa variation suivant pratiquement celle du rayon de l'ion M^+ inséré.

Le taux d'insertion $x = 0{,}50$ correspond dans ces conditions à la saturation des sites occupés par l'ion M^+; ce résultat explique que dans aucune des phases envisagées la valeur $x = 0{,}50$ ne soit dépassée.

Pour les quatre phases étudiées aucune raie de surstructure n'a été relevée dans les spectres de diffraction X malgré des traitements thermiques très divers; une étude sur une éventuelle transformation ordre-désordre dans les sites vanadium-molybdène est en cours.

Les systèmes MVO_3-WO_3 présentent de nombreuses analogies avec les systèmes MVO_3-MoO_3, ils feront l'objet d'une prochaine Note [3].

(*) Séance du 17 avril 1967.

[1] R. Ruh et A. D. Wadsley, *Acta Cryst.*, 21, 1966, p. 974.

[2] A. Pabst, *Amer. Min.*, 39, 1954, p. 109.

[3] La Direction des Recherches et Moyens d'Essais nous a aidés matériellement pour ce travail.

(*Service de Chimie minérale Structurale de la Faculté des Sciences de Bordeaux associé au C. N. R. S., 351, cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les borates anhydres d'argent.* Note (*) de Mlle **Janine Kocher** et M. **Nasser Sadeghi**, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude des équilibres liquide-solide du système binaire : Ag_2O-B_2O_3 a été réalisée dans le domaine des compositions pondérales comprises entre 37 et 90 % en anhydride borique. Les espèces chimiques suivantes se sont manifestées : le diborate $2\,B_2O_3.Ag_2O$, le tétraborate $4\,B_2O_3.Ag_2O$ (deux variétés cristallines) dont l'une est métastable à toutes les températures et l'ennéaborate $9\,B_2O_3.Ag_2O$.

En 1927, un examen du système binaire Ag_2O-B_2O_3 a été fait par de Carli [1]. Le tracé d'ailleurs très incomplet du diagramme de phases est basé sur l'observation des températures de dévitrification : il ne met en évidence qu'un seul composé répondant à la formule $4B_2O_3.Ag_2O$. Ce corps existe aussi dans la phase liquide ainsi que le montrent Willis et Hennessy [2] dans une étude des propriétés thermodynamiques de mélanges fondus d'oxyde d'argent et d'anhydride borique. Enfin, en 1965, Krogh-Moe [3] a déterminé la structure cristalline d'un tétraborate préparé par fusion d'oxyde d'argent et d'acide borique en proportions stœchiométriques. Cet auteur a obtenu des cristaux après un recuit de quelques heures à 730°C et a signalé qu'une autre phase « non identifiée » pouvait se former par chauffage prolongé à 650°C.

Nous avons donc entrepris la recherche systématique des borates d'argent anhydres, en établissant le diagramme des équilibres liquide-solide du système Ag_2O-B_2O_3.

La technique mise en œuvre pour ce travail est celle de l'analyse thermique par courbe d'échauffement, après traitement préalable assurant la cristallisation des mélanges étudiés (recuits prolongés, introduction de germes éventuellement). C'est une méthode largement utilisée au laboratoire et qui a fait ses preuves. En opérant à l'échauffement, on évite l'écueil des cristallisations difficiles et lentes qui rendent inexploitables les courbes d'analyse thermique obtenues au refroidissement. C'est ainsi qu'ont déjà été établis les diagrammes de phases de systèmes tels que K_2O-B_2O_3 [4], Li_2O-B_2O_3 [5], Rb_2O-B_2O_3, Cs_2O-B_2O_3 [[6], [7]], Tl_2O-B_2O_3 [8].

Le domaine de composition exploré est limité dans la région riche en oxyde d'argent ($B_2O_3 < 37$ %) par une dissociation qui donne une phase métallique argent lors de la fusion. C'est pourquoi le diagramme d'équilibre débute à la teneur pondérale de 37 % en B_2O_3. Au-delà d'une composition de 90 % de B_2O_3, les cristallisations sont très difficiles à obtenir : un recuit d'une durée dépassant la semaine est encore insuffisant.

Les produits de départ sont l'anhydride borique, le tétraborate et le diborate d'argent. Le tétraborate est préalablement obtenu par fusion d'oxyde d'argent et d'anhydride borique en proportions stœchiométriques, ou par addition de nitrate d'argent à l'anhydride borique fondu. Des

précautions doivent être prises dans l'un et l'autre cas pour éviter la décomposition de l'oxyde d'argent. Le diborate provient de la déshydration du sel hydraté préparé par addition de nitrate d'argent à une solution mixte de borax et d'acide borique de concentration convenable [9].

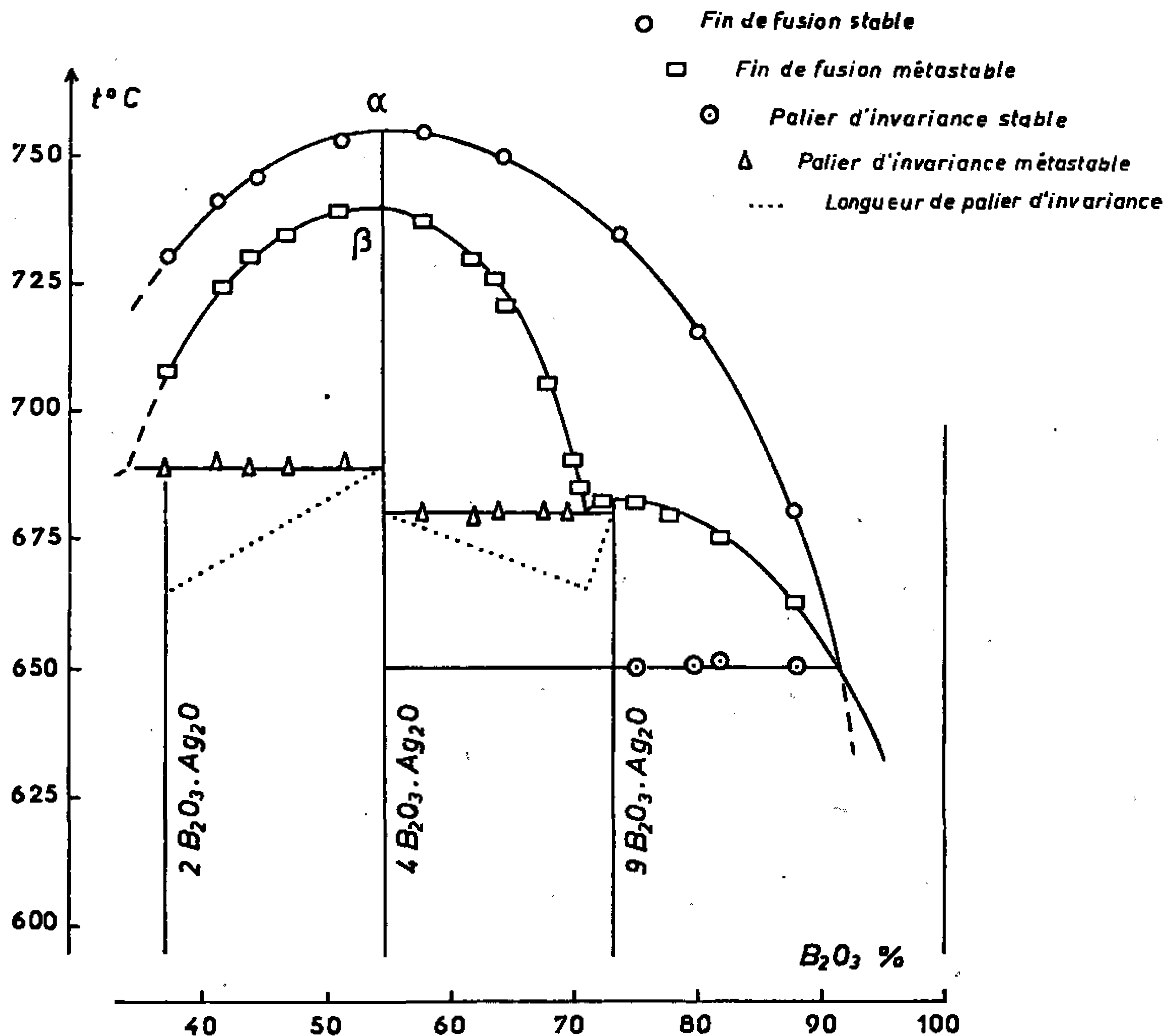


Fig. 1.

La figure 1 représente le diagramme des équilibres liquide-solide obtenu. Les résultats sont portés en fonction de la composition pondérale.

Les points caractéristiques sont les suivants :

	Phases solides.	T(°C).	B_2O_3(%).
Péritexie métastable.....	$2B_2O_3.Ag_2O + 4B_2O_3.Ag_2O\ \beta$	688	34
Fusion métastable.......	$4B_2O_3.Ag_2O\ \beta$	740	54,5
» stable...........	$4B_2O_3.Ag_2O\ \alpha$	755	»
Eutexie métastable......	$4B_2O_3.Ag_2O\ \beta + 9B_2O_3.Ag_2O$	680	71,3
Fusion métastable.......	$9B_2O_3.Ag_2O$	683	73,2
Péritexie stable.........	$4B_2O_3.Ag_2O\ \alpha + 9B_2O_3.Ag_2O$	650	92,0

Le *diborate d'argent* $2B_2O_3.Ag_2O$ ne semble pas avoir été examiné jusqu'ici. Il a été obtenu à l'état cristallisé par recuit du produit amorphe provenant de la déshydratation du sel dihydraté. La cristallisation ne se fait qu'à 500°C après 6 jours de recuit. Le composé est un peu coloré en brun. Dans la région du système binaire où le diborate est susceptible d'apparaître, les cristaux observés se présentent sous forme de grains fins

disposés quelquefois en petites rosaces. La diffraction des rayons X par des échantillons de poudre de ces mélanges donne soit le spectre du diborate mélangé à celui du tétraborate, soit simplement celui de l'un ou l'autre des deux tétraborates.

Le diborate se forme difficilement; en son absence on observe par analyse thermique, une simple fin de fusion correspondant au liquidus de la forme stable ou métastable du tétraborate. Dans la plupart des cas, il a été nécessaire d'introduire des germes de diborate pour le voir apparaître. Sa fusion n'est pas congruente et conduit à une péritexie métastable à 688°C avec formation de tétraborate β.

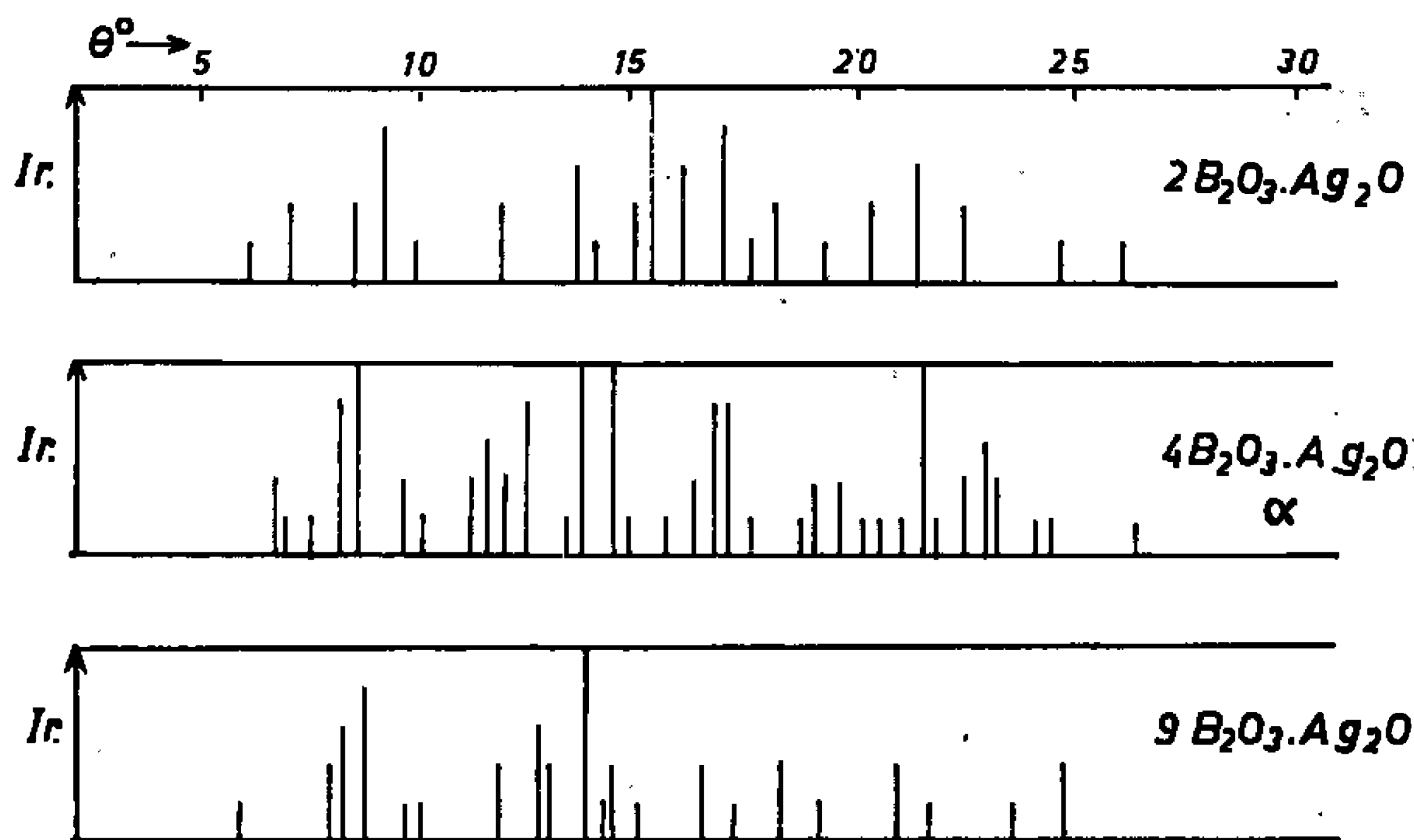


Fig. 2.

Le *tétraborate d'argent* $4B_2O_3.Ag_2O$ se présente sous deux formes cristallines : d'une part, le produit prend l'aspect de gros cristaux beige clair; d'autre part, l'aspect est celui de très fines aiguilles enchevêtrées. La formation des gros cristaux est spectaculaire. Elle est accompagnée d'une forte augmentation de volume; des aspérités se soulèvent et souvent le creuset de platine est fissuré par la dilatation du produit. Cette phase cristalline correspond à la variété métastable du sel (appelée forme β). C'est elle qu'a décrite et étudiée Krogh-Moe ([3]). La température de fusion, non précisée par cet auteur, est de 740°C.

Les fines aiguilles sont relatives à une variété stable α qui fond à 755°C. Le tétraborate présente le phénomène de monotropie : la variété β est métastable à toutes les températures et donne l'espèce stable après un long recuit dans un domaine de température compris entre 550 et 600°C. La variété α correspond très vraisemblablement à la « phase non identifiée » que signale Krogh-Moe.

L'*ennéaborate d'argent* $9B_2O_3.Ag_2O$ est nouveau. Il apparaît en cristaux blancs souvent très fins; quelquefois des cristallisations tétraédriques ont été obtenues. On peut observer la fusion congruente métastable de ce composé à 683°C. L'équilibre stable fournit une péritexie à 650°C, avec

apparition de tétraborate stable α et de liquide de composition 92 % en B_2O_3. Si la péritexie stable ne se produit pas, ce qui est toujours le cas dans la zone de composition comprise entre 55 et 73 %, on obtient alors une eutexie métastable pour 71 % de B_2O_3 avec intervention du tétraborate β.

La figure 2 est une représentation en fonction de l'angle θ, des intensités relatives des principales raies des diagrammes de poudre, correspondant respectivement au diborate, au tétraborate α et à l'ennéaborate d'argent. Ces diagrammes de poudre fournis par les rayons X n'ont pas encore été indiqués. Par contre, celui relatif au tétraborate β a été décrit par Krogh-Moe [3].

(*) Séance du 17 avril 1967.

(1) CARLI, *Atti Accad. Lincei*, 5, 1927, p. 41.
(2) WILLIS et HENNESSY, *Trans. A. I. M. E.*, 197, 1953, p. 1367.
(3) KROGH-MOE, *Acta Cristal.*, 18, 1965, p. 77.
(4) ROLLET, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1763.
(5) ROLLET et BOUAZIZ, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2417.
(6) ROLLET et KOCHER, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4692.
(7) KOCHER, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4061.
(8) BOUAZIZ et TOUBOUL, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1374.
(9) ROLLET, *Comptes rendus*, 191, 1930, p. 488.

(Laboratoire de Chimie minérale des Sels,
9, quai Saint-Bernard, Bâtiment F, *Paris,* 5e).

CHIMIE MINÉRALE. — *Vibrations de déformation* Ni—C—O *du nickel tétracarbonyle*. Note (*) de MM. **Michaël Bigorgne** et **Gilles Bouquet**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude systématique des vibrations des moyennes fréquences (300-600 cm^{-1}) de séries de substitués du nickel carbonyle $Ni(C^{16}O)_{4-n}L_n$ et $Ni(C^{18}O)_{4-n}L_n$ a permis de reconnaître les vibrations d'extension Ni—C et celles de déformation Ni—C—O. La vibration de déformation Ni—C—O de symétrie E du nickel carbonyle en a été déduite par extrapolation. Le réexamen du spectre Raman de $Ni(CO)_4$ gaz conduit au même résultat.

Trois vibrations de déformation Ni—C—O sont attendues dans le spectre de $Ni(CO)_4$: l'une de symétrie E doit être active en Raman, une autre de symétrie F_2 active en Raman et en infrarouge, la dernière de symétrie F_1 est inactive en Raman et en infrarouge.

Dans le domaine probable de fréquences de ces vibrations, 300 à 600 cm^{-1}, on observe en Raman et en infrarouge une seule bande Ni—C—O à 459 cm^{-1}. La symétrie F_2 lui est attribuée parce qu'elle est active en infrarouge et qu'elle donne une bande de combinaison, active en infrarouge, avec une vibration de symétrie A_1(C—O).

La vibration de symétrie E n'a pas encore été localisée de façon sûre [(1) à (5)]. Nous présentons ici des arguments en faveur de sa position à 380 cm^{-1} environ, c'est-à-dire confondue avec la bande Ni—C(A_1).

Ces arguments dérivent de l'étude systématique des dérivés $Ni(CO)_{4-n}L_n$ du nickel carbonyle [L : coordinat PF_3, $P(OMe)_3$, PMe_3 et $AsMe_3$; $n = 1, 2, 3$] et de leurs homologues isotopiques $Ni(C^{18}O)_{4-n}L_n$: les fréquences des vibrateurs Ni—C—O sont très peu modifiées, à l'inverse de celles des vibrateurs Ni—C. Les attributions en ont été facilitées, de même que par l'état de polarisation des bandes en Raman.

Une première étape a consisté à déterminer les bandes des vibrations Ni—C, opération relativement facile pour la raison qui vient d'être exposée. La deuxième étape a consisté à faire le même travail pour les vibrations de déformation des coordinats (C—P—C, C—As—C, O—P—O et F—P—F). Il n'en est résulté aucune ambiguïté pour les déformations C—P—C, grâce à la comparaison avec les déformations C—As—C(7). Il n'en est pas toujours de même avec $P(OMe)_3$ et PF_3.

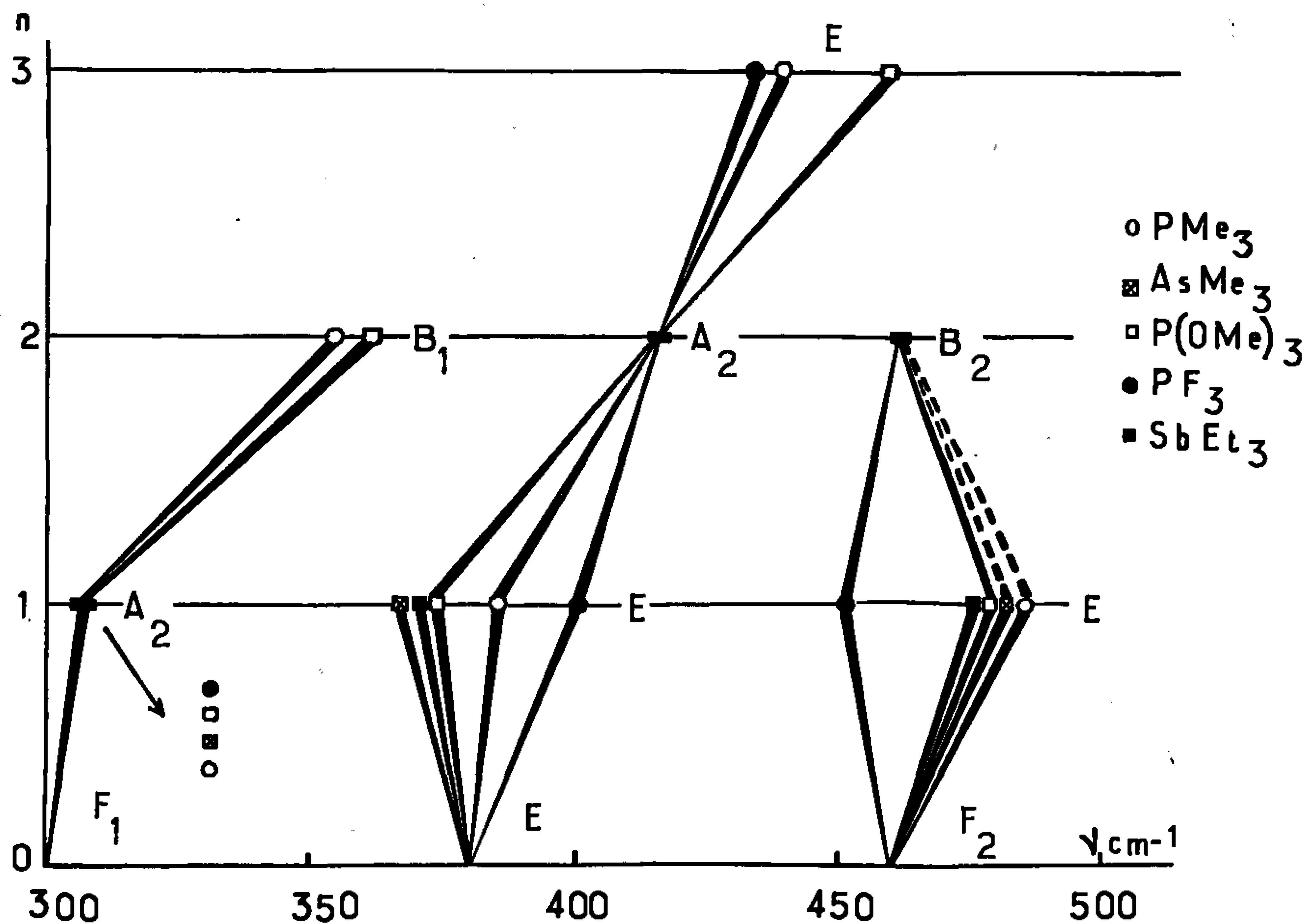
La dernière étape a consisté à étudier les intensités et les états de polarisation des bandes restantes du domaine 300-600 cm^{-1}, attribuées aux vibrations de déformation Ni—C—O.

a. *$Ni(CO)_3L$*. — Trois bandes actives en Raman et en infrarouge sont attendues ($A_1 + 2E$). Dans chaque cas, deux bandes seulement apparaissent, dépolarisées en Raman, l'une dans le domaine 369-401 cm^{-1}, l'autre dans le domaine 452-486 cm^{-1} (*fig.* 1) : elles sont donc de symétrie E. Il est très probable que la troisième, de symétrie A_1, est confondue, soit

avec la bande Ni—C—O(E), soit avec la bande Ni—C(E) située également ([6]) dans le deuxième domaine : elle dérive en effet de la bande F_2 de $Ni(CO)_4$: $F_2 \rightarrow A_1 + E$.

La bande A_2 située près de 300 cm^{-1} est déduite, comme ([2]) dans le cas de la bande F_1 de $Ni(CO)_4$, de son harmonique très fortement polarisé situé à 600 cm^{-1} : $(A_2)^2 = A_1$.

b. $Ni(CO)_2L_2$. — Trois bandes actives en Raman et en infrarouge sont attendues $(A_1 + B_1 + B_2)$, ainsi qu'une bande active en Raman (A_2).



Fréquences des vibrations de déformation Ni—C—O des complexes $Ni(CO)_{4-n}L_n$ (n = 0, 1, 2, 3).

Seules trois de ces quatre bandes ont été reconnues expérimentalement : A_2 d'intensité moyenne en Raman est totalement invisible en infrarouge; une autre bande, dépolarisée et d'intensité faible en Raman et moyenne en infrarouge, est attribuée à B_1 d'après sa fréquence 350 cm^{-1} voisine de 310 cm^{-1} du monosubstitué : la corrélation est en effet de la forme A_2(mono) $\rightarrow B_1$(di).

La troisième bande a été vue distinctement avec les coordinats PF_3 et $P(OMe)_3$. Avec PF_3 elle est dépolarisée en Raman et moyenne, en infrarouge elle est faible. Avec $P(OMe)_3$, elle est moyenne en infrarouge, non déplacée par substitution isotopique $C^{16}O \rightarrow C^{18}O$, et très proche de la bande Ni—C(A_1), de sorte que le spectre Raman moins résolutif ne permet pas la distinction de ces deux bandes. D'après ces résultats, la troisième bande Ni—C—O des disubstitués est de symétrie B_2.

Le cas limite présenté par $P(OMe)_3$ permet de prévoir que cette bande doit être masquée par la bande Ni—C(A_1) avec les coordinats PMe_3 et $AsMe_3$.

Comme avec les monosubstitués, la bande restante A_1 n'a pas été détectée; il est très probable que, dans les deux cas, elle est d'intensité très faible et confondue [6] avec une bande Ni—C.

c. $Ni(CO)L_3$. — La seule bande E de déformation attendue a été déterminée sans équivoque par la comparaison des spectres des complexes isotopiques.

La figure 1 groupe ces résultats sous forme de courbes de corrélation; les fréquences se rapportent aux spectres des liquides (Raman) ou des solutions dans le cétane (infrarouge). On voit que les vibrations A_2 et E (domaine 460 cm^{-1}) des monosubstitués ont des fréquences proches de celles des vibrations F_1 et F_2 de $Ni(CO)_4$ dont elles sont dérivées.

Il devrait donc en être de même pour la vibration E de $Ni(CO)_4$ par rapport aux vibrations E des monosubstitués auxquelles elle donne naissance.

On aboutit ainsi à la conclusion que la vibration E *de déformation* Ni—C—O *du nickel carbonyle liquide est située à* 380 ± 10 cm^{-1}.

Ce résultat est confirmé par l'examen du spectre Raman de $Ni(CO)_4$ gazeux [8] : la bande Ni—C(A_1) est fortement déplacée (367 cm^{-1}), tandis que la bande Ni—C—O ne subit pas de variation et est visible sous forme de bande faible à 387 cm^{-1}. Cette bande avait été attribuée précédemment [8] à une combinaison.

L'intensité de la bande 380 cm^{-1} de $Ni(CO)_4$ liquide est pratiquement nulle puisqu'elle n'apparaît pas non plus [9], même déplacée de quelques cm^{-1}, sur le spectre de $Ni(C^{18}O)_4$ liquide pour lequel $\nu_{Ni-C}(A_1) = 362$ cm^{-1}.

(*) Séance du 17 avril 1967.

(1) L. H. JONES, *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 1215.
(2) L. H. JONES, *Spectrochim. Acta*, 19, 1963, p. 1899.
(3) H. STAMMREICH, K. KAWAI, O. SALA et P. KRUMHOLZ, *J. Chem. Phys.*, 35, 1961, p. 2168.
(4) W. F. EDGELL et M. P. DUNKLE, *Inorg. Chem.*, 4, 1965, p. 1629.
(5) M. BIGORGNE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1986.
(6) G. BOUQUET, A. LOUTELLIER et M. BIGORGNE (à paraître).
(7) G. BOUQUET et M. BIGORGNE, *Spectrochim. Acta* (sous presse),
(8) M. BIGORGNE et A. CHELKOWSKI, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 538.
(9) G. BOUQUET et M. BIGORGNE, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2865.

(Laboratoire de Chimie minérale de l'École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *L'amidogallate de sodium.* Note (*) de MM. **Raphaël Guarino** et **Jean Rouxel**, présentée par M. Georges Champetier.

L'amidogallate de sodium $NaGa(NH_2)_4$ est obtenu par réaction à la température ordinaire, en tube scellé, entre le gallium et une solution du métal alcalin dans l'ammoniac liquide. L'obtention de monocristaux a permis de caractériser le réseau cristallin qui est monoclinique : $a = 7{,}423$ Å $\pm$ 0,006; $b = 6{,}107$ Å $\pm$ 0,005; $c = 12{,}85$ Å $\pm$ 0,01; $\beta = 92°13' \pm 15'$. Le groupe de symétrie est P 2/c et il y a quatre motifs $NaGa(NH_2)_4$ par maille élémentaire. Par dégradation thermique, se forme un imidogallate $NaGa(NH)_2$.

Dans le cadre d'une étude générale du comportement des métaux vis-à-vis des solutions d'alcalins dans l'ammoniac liquide, Bergström [1] signale une interaction lente entre le gallium et les solutions de sodium. Toutefois, aucun produit de réaction n'a été isolé, l'auteur se tenant à des considérations purement qualitatives.

Nous avons étudié systématiquement l'action de solutions de sodium dans l'ammoniac liquide sur du gallium métallique : une réaction se produit dont le rendement est très mauvais à — 40°C. Par contre, pour des opérations menées à la température ordinaire en tube scellé pendant trois mois, il nous a été possible après évaporation de l'ammoniac d'isoler un produit bien cristallisé au spectre X original. L'analyse chimique a permis alors d'en déterminer la composition : les résultats des dosages indiqués ci-dessous sont en très bon accord avec les valeurs théoriques calculées pour une formule $NaGa(NH_2)_4$:

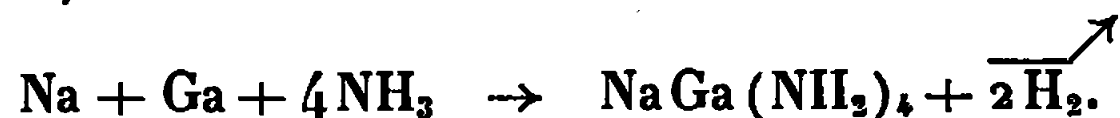
	Na.	Ga.	N.
% trouvé	14,78	44,30	35,65
% théorique	14,66	44,46	35,73

Toutefois, des résultats aussi concordants correspondent à des dosages effectués sur de beaux monocristaux triés à la pince. La présence de faibles quantités (3 à 8 % en poids) d'amidure de sodium, a été couramment observée aux côtés du produit original.

Les deux formules équivalentes $NaGa(NH_2)_4$ et $Ga(NH_2)_2NHNa, NH_3$ sont également possibles. Les spectres d'absorption infrarouge effectués entre 4 000 et 200 cm^{-1} sur une suspension dans le nujol ou dans le fluorolube, en cellule étanche, permettent de préciser la nature des groupements azotés.

Aucune bande attribuable, soit à l'ammoniac, soit au groupement imine ne se manifeste. Les vibrations de valence et de déformation du groupement NH_2^- identifiées par référence à l'amidoaluminate de sodium [2]

apparaissent seules : le composé est un amidogallate, il correspond à la formule $NaGa(NH_2)_4$:



$$Na + Ga + 4NH_3 \rightarrow NaGa(NH_2)_4 + 2H_2\nearrow.$$

Les spectres effectués directement sur le résidu d'évaporation des tubes et non sur monocristaux triés, présentent aux côtés des bandes propres du produit original, les bandes de l'amidure de sodium aisément identifiables par référence aux travaux de A. Novak, J. Portier et P. Bouclier (3). L'étude par spectroscopie infrarouge étendue à l'amidure de gallium fera l'objet d'une prochaine publication en collaboration avec A. Novak.

L'étude par diffraction X réalisée sur monocristaux permet d'établir que le réseau de $NaGa(NH_2)_4$ est monoclinique. La reconnaissance des éléments de symétrie a été faite sur des spectres de Laüe par transmission. Un cliché de cristal tournant autour de l'axe de croissance a fourni le paramètre b correspondant. Des diagrammes effectués à la chambre de précession de Buerger permettent alors une détermination complète de la maille élémentaire. Après affinage par indexation des spectres de poudre, les valeurs des paramètres a, b, c et de l'angle β sont les suivantes :

$$a = 7,423\ \text{Å} \pm 0,006, \quad b = 6,107\ \text{Å} \pm 0,005, \quad c = 12,85\ \text{Å} \pm 0,01,$$
$$\beta = 92^\circ 13' \pm 15'.$$

L'examen des indices de Miller attribués aux différentes taches ne permet de relever aucune condition sur les taches *hkl* et *oko*. Par contre, les taches *hol* n'apparaissent que pour $l = 2n$. Ceci permet de caractériser le groupe d'espace P $2/c$. Le tableau I donne le spectre de poudre de l'amidogallate de sodium avec les indexations des différentes distances interréticulaires.

La densité mesurée selon la méthode d'Archimède (4), $d = 1,81_0$, implique la présence de quatre motifs $NaGa(NH_2)_4$ par maille élémentaire ($d_{calc} = 1,789$).

Chauffé sous vide, $NaGa(NH_2)_4$ perd de l'ammoniac dès 60°C. Entre 210 et 270°C un palier de poids constant se manifeste. Il correspond à un départ de deux moles NH_3. L'analyse chimique du produit obtenu confirme les résultats de la dégradation thermique et permet, en accord avec la perte de poids et le volume de NH_3 dégagé, de lui attribuer la formule $NaGa(NH)_2$:



$$NaGa(NH_2)_4 \rightarrow NaGa(NH)_2 + 2NH_3\nearrow.$$

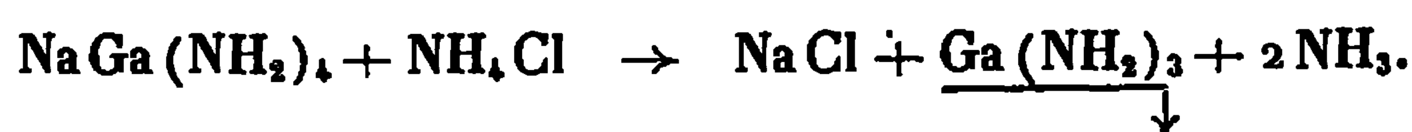
Cet imidogallate est amorphe aux rayons X. Le diagramme X du produit de départ a totalement disparu et la vibration $\delta(NH_2)$ est absente des spectres d'absorption infrarouge.

TABLEAU I.

$d_{mes.}$	$d_{calc.}$	h, k, l.	I.
6,43	6,42	0 0 2	F
5,52	5,52	0 1 1	m
4,95	4,95	$\bar{1}$ 0 2	m
4,74	4,76	1 0 2	F
	4,72	1 1 0	
4,425	4,425	0 1 2	TF
3,843	3,845	$\bar{1}$ 1 2	ttf
3,709	3,709	2 0 0	m
3,505	3,506	0 1 3	m
3,267	3,267	$\bar{2}$ 0 2	tf
3,211	3,211	0 0 4	f
3,161	3,159	2 0 2	tf
3,055	3,054	0 2 0	m
2,966	2,971	0 2 1	m
2,755	2,758	0 2 2	ttf
	2,750	1 2 1	
2,586	2,589	$\bar{2}$ 1 3	f
2,511	2,509	2 1 3	f
2,382	2,383	2 0 4	tf
2,331	2,337	$\bar{3}$ 0 2	tf
2,278	2,279	3 0 2	tf
	2,279	$\bar{1}$ 1 5	
2,227	2,233	1 1 5	tf
	2,213	0 2 4	
2,140	2,141	0 0 6	tf
2,080	2,078	$\bar{1}$ 0 6	ttf
2,036	2,036	1 0 6	ttf
	2,036	0 3 0	
2,004	2,011	0 3 1	ttf
	1,997	$\bar{3}$ 0 4	
1,966	1,966	0 2 5	ttf
	1,964	1 3 0	
	1,964	2 1 5	
1,935	1,940	1 3 1	ttf
	1,924	3 0 4	
	1,923	$\bar{2}$ 2 4	
1,884	1,886	$\bar{2}$ 0 6	ttf
	1,879	2 2 4	
1,855	1,856	$\bar{3}$ 2 2	ttf
	1,854	4 0 0	
1,828	1,827	3 2 2	ttf
	1,824	2 0 6	
1,759	1,759	$\bar{2}$ 2 5	ttf
	1,758	0 1 7	
1,720	1,720	0 3 4	ttf
	1,716	2 2 5	
1,657	1,661	$\bar{4}$ 1 3	ttf
	1,658	$\bar{2}$ 3 3	
	1,657	0 2 7	
1,635	1,636	2 3 3	ttf
	1,634	$\bar{4}$ 0 4	
1,579	1,580	4 0 4	ttf
	1,580	$\bar{1}$ 0 8	
	1,579	$\bar{4}$ 2 1	
	1,578	$\bar{4}$ 1 4	
1,551	1,555	1 0 8	ttf
	1,551	$\bar{4}$ 2 2	
	1,545	2 3 4	
1,527	1,529	4 1 4	ttf
	1,527	4 2 2	

Au-delà de 270°C, $NaGa(NH)_2$ se décompose à son tour. La dégradation, lente à cette température, laisse un résidu constitué uniquement par du nitrure de gallium.

L'action du chlorure d'ammonium sur des solutions de l'amidogallate dans l'ammoniac liquide a permis l'obtention pour la première fois de l'amidure de gallium sous la forme d'une masse volumineuse blanchâtre, du chlorure de sodium apparaît simultanément :



$$NaGa(NH_2)_4 + NH_4Cl \rightarrow NaCl + \underline{Ga(NH_2)_3}\downarrow + 2\,NH_3.$$

L'amidure de gallium séparé très pur après élimination totale du chlorure de sodium par plusieurs lavages à l'ammoniac liquide, fera l'objet

d'une prochaine étude en conjugaison avec $Al(NH_2)_3$ obtenu de façon analogue, à partir des amidoaluminates [5]. Sa redissolution dans les solutions d'alcalins dans l'ammoniac liquide ouvre la voie à la préparation de toute une série d'amidogallates.

(*) Séance du 17 avril 1967.

(1) F. W. BERGSTRÖM, *J. Amer. Soc.*, 47, 1925, p. 1836-1925.
(2) R. BREC, A. NOVAK et J. ROUXEL, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(3) A. NOVAK, J. PORTIER et P. BOUCLIER, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 455.
(4) HAGENMULLER, POUCHARD et RABARDEL, Brevet C. N. R. S., 1965.
(5) R. BREC et J. ROUXEL, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1070.

(*Laboratoire de Chimie minérale A,*
Faculté des Sciences de Nantes,
38, *boulevard Michelet, Nantes, Loire-Atlantique.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation et la réactivité des esters d'alcools α-acétyléniques γ-halogénés.* Note (*) de MM. **Marcel Gaudemar** et **Pierre Perriot**, présentée par M. Georges Champetier.

La préparation de l'ester $CH_3—COO—CH(CH_3)—C{\equiv}C—CH_2Br$ est décrite selon une méthode non équivoque qui doit pouvoir être appliquée au cas le plus général $R—COO—\overset{|}{\underset{|}{C}}—C{\equiv}C—\overset{|}{\underset{|}{C}}—Br$. La réduction de l'acétate précédent et sa réaction avec le bromure d'éthylmagnésium conduisent respectivement à des esters d'alcools α-alléniques à partir desquels il est facile de passer aux alcools alléniques correspondants.

Dans le cadre d'une étude d'ensemble sur la réactivité des halogénures α-fonctionnels nous avons été amenés à examiner le comportement de $CH_3—COO—CH(CH_3)—C{\equiv}C—CH_2Br$ vis-à-vis du zinc et vis-à-vis des organométalliques. Dans les deux cas ces réactions s'accompagnent d'une transposition propargylique presque totale et elles nous conduisent à des alcools α-alléniques avec de bon rendements.

Seules quelques méthodes permettent d'atteindre les alcools α-alléniques :

a. Addition des métalliques propargyliques aux dérivés carbonylés. — C'est ainsi que, à notre connaissance, W. D. Celmer et I. A. Solomons ([1]) obtinrent le premier alcool α-allénique. Cette méthode fut reprise par l'un de nous [([2]), ()[3]] et par M. Andrac ([4]).

b. Réduction des cétones α-alléniques. — Ce procédé, décrit par F. Bardone-Gaudemar ([5]), fut repris par M. Bertrand et J. Le Gras ([6]).

c. Hydrolyse des bromures α-alléniques. — Elle a été décrite par J. C. Traynard ([7]).

d. Addition des magnésiens α-non saturés aux cétones α-alléniques. — Cette méthode a été développée par M. Bertrand et J. Le Gras ([8]).

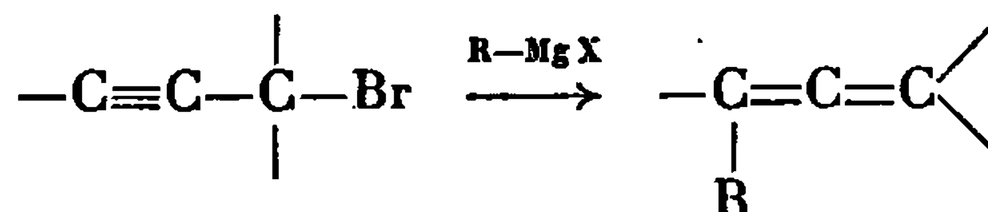
e. Substitution de l'halogène dans les éthynylogues des halogénures α-fonctionnels. — Le premier exemple est cité par E. Michel, C. Troyanowsky et N. Lumbroso-Bader [([9]), ([10])]. Dans le même ordre d'idées, citons le procédé de M. Andrac ([4]).

Les méthodes que nous allons proposer appartiennent à ce dernier groupe. Elles reposent sur deux réactions qui s'accompagnent régulièrement d'une transposition propargylique fortement prépondérante :

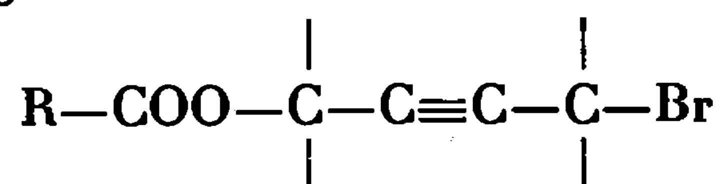
Réduction des halogénures propargyliques :



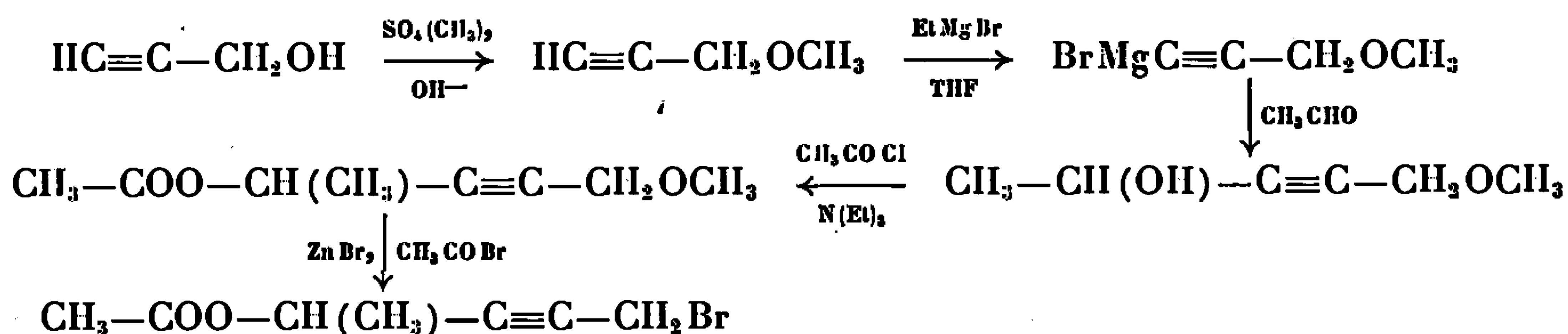
Substitution par un groupe alcoyle de l'halogène d'un bromure propargylique :



Le premier problème que nous avions à résoudre était la préparation d'une molécule du type



Les différents procédés envisageables à partir du butyne-diol ou de ses homologues ne nous paraissant pas, *a priori*, facilement généralisables, nous avons été amenés à mettre au point l'enchaînement réactionnel schématisé ci-dessous dans le cas d'un exemple précis :



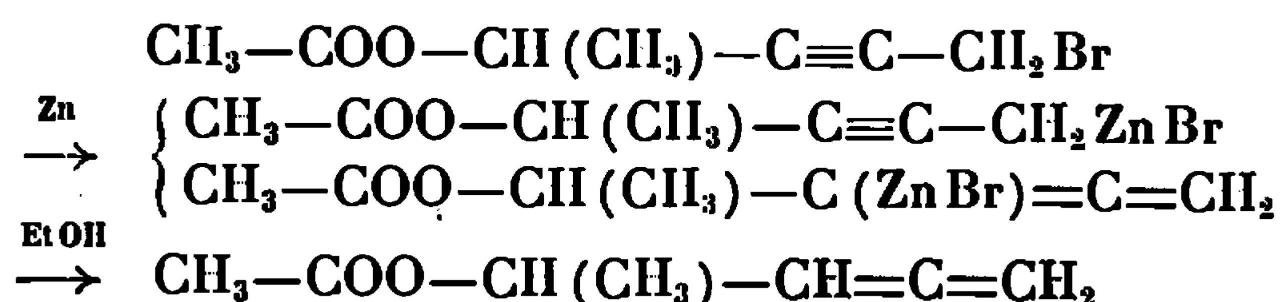
Le rendement final, par rapport à l'alcool propargylique, atteint 50 %, ceci pour une suite de réactions nous ayant donné 200 g de bromester.

La méthylation de l'alcool propargylique est décrite par O. Riobé, L. Gouin et R. Chiron [11]. La coupure par le bromure d'acétyle en présence d'une quantité catalytique de bromure de zinc est inspirée par une méthode de préparation des chlorures α-acétyléniques selon I. Marzak et R. Epsztein [[12], [13]]. Voici les caractéristiques des produits non encore décrits à notre connaissance :

	É (°C/mm Hg).	n_D^{23}.	d_4^{23}.	Trouvé %. C.	Trouvé %. H.	Calculé %. C.	Calculé %. H.
$CH_3-CH(OH)-C\equiv C-CH_2OCH_3$	91/12	1,455	0,980	62,71	10,12	62,04	10,41
$CH_3-COO-CH(CH_3)-C\equiv C-CH_2OCH_3$	93/12	1,438	0,995	61,33	7,87	61,52	7,75
$CH_3-COO-CH(CH_3)-C\equiv C-CH_2Br$	104-107/12	1,494	1,422	40,39	4,37	40,97	4,39

Il paraissait *a priori* séduisant de tenter, à partir du bromester acétylénique, la préparation d'un organométallique. Malgré tous nos efforts, nous avons toujours échoué.

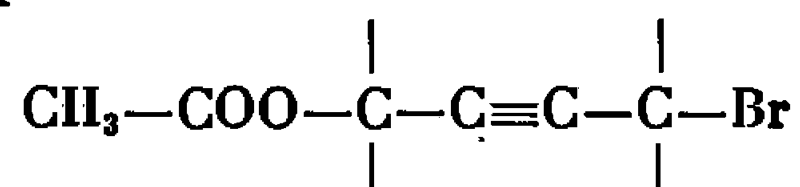
Nous avons tourné la difficulté en préparant transitoirement un zincique au sein du méthylal en présence d'une quantité d'alcool légèrement supérieure à la stœchiométrie. Cet alcool protolyse le métallique au fur et à mesure de sa formation et l'empêche de réagir sur lui-même :



Les deux structures proposées pour le métallique restent à l'état d'hypothèse, mais seul l'ester d'alcool α-allénique est obtenu. Il est ensuite facile de passer à l'alcool allénique en traitant l'ester par un excès d'iodure de méthylmagnésium. Nos résultats sont condensés dans le tableau suivant :

	É (°C/mm Hg).	n_D^{23}.	d_4^{23}.	Rdt (%).	Calculé %. C.	Calculé %. H.	Trouvé %. C.	Trouvé %. H.
$CH_3-COO-CH(CH_3)-CH=C=CH_2$	76/64	1,444	0,934	45	66,64	7,99	66,35	7,89
$CH_3CHOH-CH=C=CH_2$ (6)	68-69/61	1,469	0,873	72	71,39	9,59	70,86	9,47

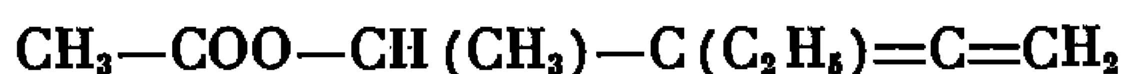
Une structure du type



$$CH_3-COO-\overset{|}{\underset{|}{C}}-C\equiv C-\overset{|}{\underset{|}{C}}-Br$$

comporte deux fonctions présentant une bonne réactivité vis-à-vis des magnésiens et l'on peut se demander quelle est celle qui entrera en jeu la première.

Si l'on oppose l'ester bromé $CH_3-COO-CH(CH_3)-C\equiv C-CH_2Br$ mole à mole au bromure d'éthylmagnésiem, nous observons uniquement la substitution du brome. Là encore la transposition propargylique paraît être totale ou presque; seul l'ester d'alcool α-allénique a été isolé :



$$CH_3-COO-CH(CH_3)-C(C_2H_5)=C=CH_2$$

Il ne nous a pas été possible de mettre en évidence l'isomère acétylénique. Nous sommes enfin passés à l'alcool allénique par la même méthode que celle décrite plus haut. Nos résultats sont condensés ci-dessous :

	É (°C/mm Hg).	n_D^{23}.	d_4^{23}.	Rdt (%).	Analyse. Calculé. C.	Analyse. Calculé. H.	Analyse. Trouvé. C.	Analyse. Trouvé. H.
$CH_3-COO-CH(CH_3)-C(C_2H_5)=C=CH_2$	64/12	1,449	0,923	62	70,10	9,15	69,79	9,24
$CH_3-CHOH-C(C_2H_5)=C=CH_2$	63/12	1,471	0,904	72	74,95	10,78	74,64	10,69

Une généralisation de ces méthodes est actuellement abordée.

(*) Séance du 17 avril 1967.

(1) W. D. Celmer et I. A. Solomons, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 3430.
(2) M. Gaudemar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 974.
(3) M. Gaudemar, *Ibid.*, 1963, p. 1475.
(4) M. Andrac, *Thèse*, Paris, 1964.
(5) F. Bardone-Gaudemar, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 324.
(6) M. Bertrand et J. Le Gras, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1305.
(7) J. C. Traynard, *Thèse*, Marseille, 1961.

([8]) M. BERTRAND et J. LE GRAS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 2136.
([9]) E. MICHEL et C. TROYANOWSKY, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3048.
([10]) N. LUMBROSO-BADER, E. MICHEL et C. TROYANOWSKY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 189.
([11]) O. RIOBE, L. GOUIN et R. CHIRON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2258.
([12]) I. MARZACK et R. EPSZTEIN, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 883.
([13]) I. MARZACK et R. EPSZTEIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1956, p. 160.

(*Faculté des Sciences de Paris,*
Laboratoire de Synthèse organométallique,
Bâtiment F, 9, *quai Saint-Bernard, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réduction des cyano-éthers en amino-éthers correspondants.* Note (*) de Mme **Andrée Gaiffe** et M. **Claude Launay**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans cette Note, les auteurs étudient l'obtention avec de bons rendements d'aminoéthers à partir des cyanoéthers correspondants. La réduction s'effectue par l'hydrogène, à *pression normale* et *température ordinaire*; le catalyseur choisi est du nickel de Raney.

Plusieurs méthodes de réduction des cyanoéthers en aminoéthers par l'hydrogène, catalysée par des métaux du groupe VIII (Ni, Rh), ont été signalées [(1), (2), (3)]. Mais tous ces procédés présentent l'inconvénient de faire intervenir la pression et la température. Il nous a paru intéressant d'examiner s'il était possible d'obtenir des aminoéthers par réduction catalytique des cyanoéthers correspondants en opérant à la température ordinaire, sous la pression atmosphérique. Nous avons essayé comme catalyseur le nickel de Raney qui nous a donné des rendements satisfaisants en amine égaux ou supérieurs à 50 %.

Les cyanoéthers nécessaires à ce travail ont été préparés par des méthodes classiques, soit à partir de ω-bromoéthers (obtenus par action d'un ω-dibromure aliphatique normal sur le phénol) sur lesquels on fait réagir le cyanure de sodium ou de potassium [(4), ()5], soit par cyanoéthylation des alcools primaires correspondants (6).

Les différents cyanoéthers obtenus sont énumérés dans le tableau I ainsi que leurs constantes physiques. Sept d'entre eux, à notre connaissance n'ont pas encore été préparés.

Tableau I.

	É (°C/mm Hg),		
Cyanoéthers.	(litt.).	(tr.).	Rd (%).
β-éthyloxy propanitrile	172-174	84/$_{28}$	90
β, n-propyloxy propanitrile	187-189	81/$_{17}$	85
β, n-butyloxy propanitrile	206	92/$_{16}$	88
β, n-pentyloxy propanitrile	218	97/$_{10}$	76
β, *n*-hexyloxy propanitrile	–	111/$_{10}$	76
β, n-octyloxy propanitrile	259	133-133/$_{14}$	66
β, n-nonyloxy propanitrile	–	144/$_{10}$	82
β, *n*-décyloxy propanitrile	283	103/$_{0,05}$	74
β-cyclohexyloxy propanitrile	–	115/$_{10}$	80
β-benzyloxy propanitrile	–	95/$_{0,04}$	73
β, n-phényléthyloxy propanitrile	–	153/$_{11}$	60
ω-phénoxy propanitrile	162-166/$_{22}$	89-91/$_{0,06}$	88
ω-phénoxy butanitrile	135/$_{1}$	186/$_{32}$	80
ω-phénoxy pentanitrile	–	127/$_{0,09}$	70
ω-phénoxy hexanitrile	–	121/$_{0,05}$	54

Pour la réduction des cyanoéthers en aminoéthers, nous avons utilisé le mode opératoire suivant :

Dans une fiole à hydrogéner, on introduit successivement 0,1 mole de cyanoéther, 20 cm³ d'éthanol absolu et 10 g de nickel de Raney. Le nickel de Raney est préparé selon la méthode classique (7) à partir d'un alliage nickel-aluminium à 30 % de nickel. L'hydrogénation faite à la température ordinaire et à la pression atmosphérique est poursuivie jusqu'à cessation d'absorption notable de l'hydrogène (ce qui correspond au volume théorique d'hydrogène nécessaire pour réduire le cyanoéther en aminoéther).

Après avoir éliminé le catalyseur par filtration, on chasse l'alcool, puis on distille sous pression réduite l'aminoéther obtenu. Certains aminoéthers, solides, ont été recristallisés dans l'éther.

Nous avons rassemblé dans le tableau II les différents aminoéthers obtenus. Cinq d'entre eux n'ont pas encore, à notre connaissance, été signalés dans la littérature.

TABLEAU II.

	É (°C/mm Hg),			
Aminoéthers.	(litt.).	(tr.).	F (tr.).	Rdt (%).
β-éthyloxy propylamine	134	$30/_{21}$	–	50
β, *n*-propyloxy propylamine	$50/_{13}$	$30/_{0,05}$	–	45
β, *n*-butyloxy propylamine	$65/_{13}$	$45/_{0,09}$	–	64
β, *n*-pentyloxy propylamine	–	$65/_{0,07}$	–	58
β, *n*-hexyloxy propylamine	$85/_{7}$	$61/_{0,1}$	–	62
β, *n*-octyloxy propylamine	$140/_{3}$	$64/_{0,09}$	–	60
β, *n*-nonyloxy propylamine	–	$121/_{0,6}$	–	57
β, *n*-décyloxy propylamine	$152/_{13}$	$104\text{-}109/_{0,07}$	–	55
β-cyclohexyloxy propylamine	$115/_{20}$?	$141/_{0,07}$	–	83
β-benzyloxy propylamine	$99\text{-}100/_{1}$?	$130/_{0,5}$	–	58
β, *n*-phényléthyloxy propylamine	–	$104/_{0,07}$	–	58
ω-phénoxy butylamine	$146\text{-}148/_{17}$	–	78	61
ω-phénoxy pentylamine	274-275	–	90	56
ω-phénoxy hexylamine	–	–	79	68
ω-phénoxy heptylamine	–	–	81	92

(*) Séance du 17 avril 1967.

(1) W. P. UTERMOLHEN Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 1505.

(2) M. FREIFELDER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2386-2389.

(3) F. C. WHITMORE, H. S. MOSHER, R. R. ADAMS, R. B. TAYLOR, E. C. CHAPIN., C. WEISEL et W. YANKO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 725.

(4) C. S. MARVEL et A. L. TANENBAUM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 44, 1922, p. 2645.

(5) R. F. BROWN et G. H. SCHMID, *J. org. Chem.*, 1962, p. 1290.

(6) J. H. MAC GREGOR et C. PUGH, *J. chem. Soc.*, 1945, p. 536.

(7) PAUL et HILLY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 3, 1936, p. 2330.

(*Laboratoire de Chimie organique appliquée, École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouveau mode de formation du pourpre de Ruhemann : la réaction de l'hydroximino-2-indanedione-1.3 avec la ninhydrine.* Note (*) de MM. Eugène Neuzil, Justin Sunjio, Mlle Annick Liermain, Mmes Hélène Jensen et Jacqueline Hervieu, présentée par M. Jean Roche.

Le pourpre de Ruhemann (PR), anion fortement coloré en bleu-violet de la dieétohydrindylène-dieétohydrindamine, prend naissance au cours de la réaction de la ninhydrine (I) avec de nombreux composés possédant un groupement amine primaire. Les divers mécanismes de formation proposés [(1); (2), (3)] reposent tous sur un remaniement prototropique de la cétimine initialement formée par union du composé aminé avec la ninhydrine.

Nous avons montré récemment que l'hydroxylamine, en solution aqueuse tamponnée, réagit avec la ninhydrine pour donner naissance au PR (4), mais selon des modalités particulières; en effet, la coloration bleu-violet

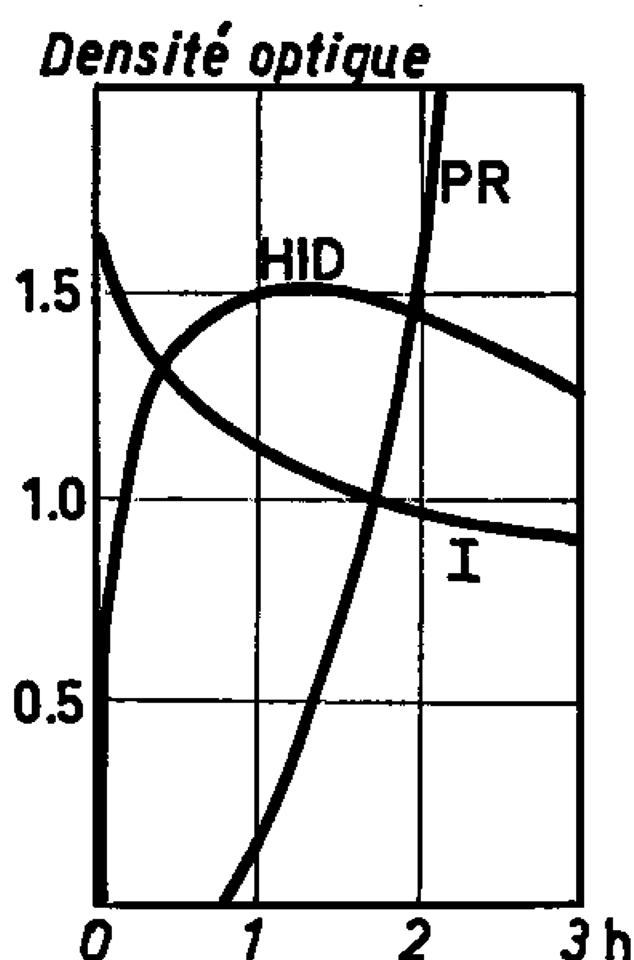


Fig. 1. — Réaction hydroxylamine-ninhydrine.
Variations de la densité optique à différentes longueurs d'onde en fonction du temps.
Concentrations finales :

hydroxylamine, HCl.........	6 μmole/ml
ninhydrine.................	12 »
$H_2K\ PO_4$..................	M/30
HNa_2PO_4..................	M/30

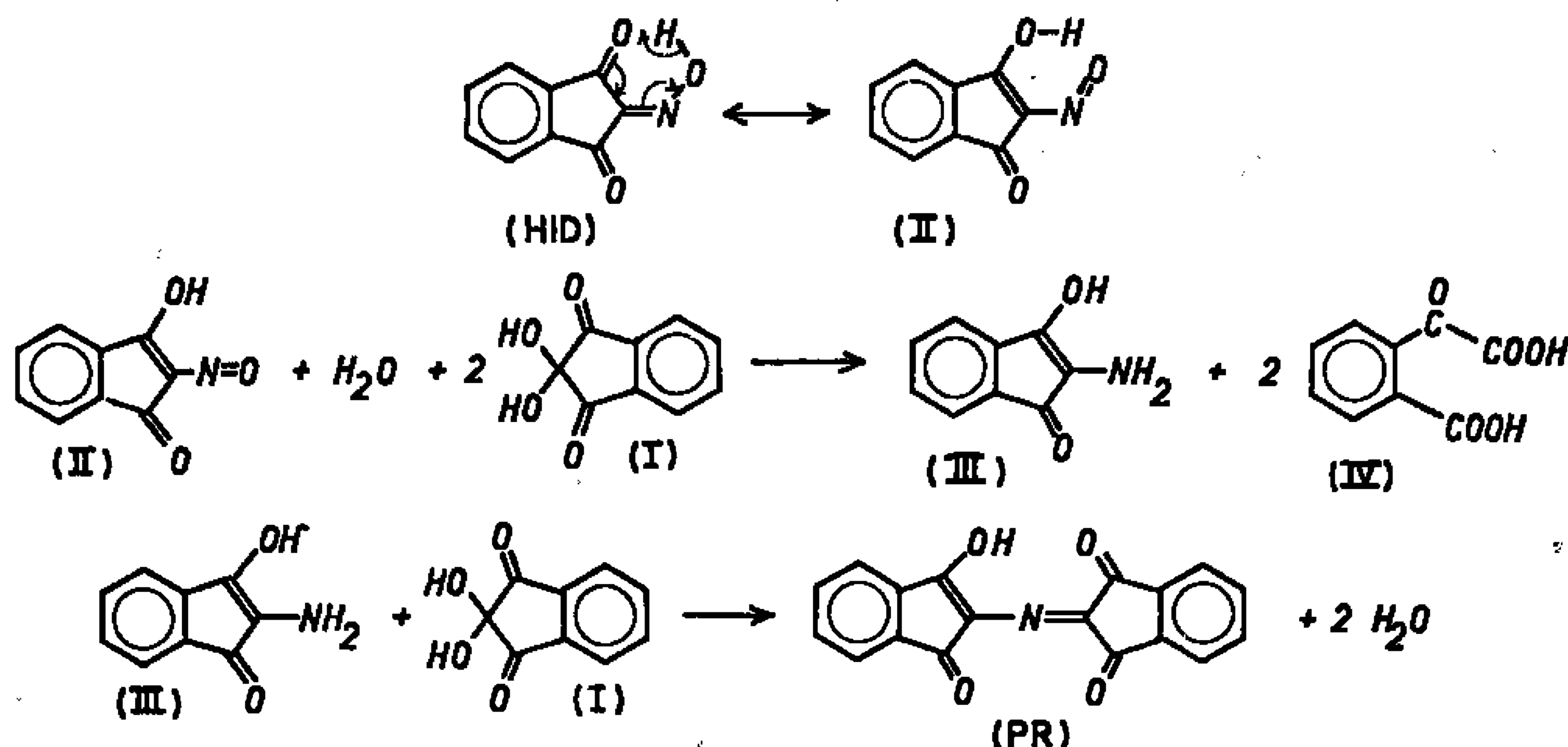
I : $\lambda = 232$ mμ; mélange réactionnel dilué au 1/125e; cuves de 0,5 cm;
HID : $\lambda = 332$ mμ; mélange réactionnel dilué au 1/125e; cuves de 2 cm;
PR : $\lambda = 570$ mμ; mélange réactionnel non dilué; cuves de 0,5 cm.

(maximum d'absorption à $\lambda = 570$ mμ) n'apparaît que tardivement; elle est précédée d'une coloration rose mauve, qui traduit la formation intermédiaire de la monoxime de la ninhydrine (hydroximino-2-indanedione-1.3 ou HID). Cette oxime, en solution aqueuse de pH supérieur à 6,8, présente

un maximum d'absorption à 552 mμ; la coloration rose mauve apparaît analogue à celle fournie dans les mêmes conditions par la monoxime de l'alloxanne, l'acide violurique [(⁵), (⁶)]. L'étude spectrophotométrique de la cinétique de la réaction hydroxylamine-ninhydrine, effectuée aux longueurs d'ondes correspondant aux maximums d'absorption caractéristiques de la ninhydrine ($\lambda = 232$ mμ), de l'HID ($\lambda = 332$ mμ) et du PR ($\lambda = 570$ mμ), montre que l'HID apparaît très rapidement dans le mélange réactionnel et que sa concentration cesse de croître au moment précis où apparaît le PR, puis diminue (*fig.* 1).

Le PR paraît donc se former par action de la ninhydrine sur l'HID. Nous avons confirmé ce point en montrant qu'une solution aqueuse d'HID (12 μmoles/ml), maintenue à pH 6,8 par un tampon phosphate et mélangée à un volume égal d'une solution de ninhydrine (24 μmoles/ml), se colore très rapidement en violet : à la quatrième minute, la densité optique à $\lambda = 570$ mμ mesurée en cuves de 0,5 cm atteint la valeur de 1,3; cette même valeur de la densité optique n'est atteinte qu'après environ 100 mn lorsqu'on remplace l'HID par l'hydroxylamine. Le PR est identifié non seulement par son spectre d'absorption caractéristique, mais encore par chromatographie sur papier (système A : NaCl, 30 g %, $R_f = 0{,}10$; système B : *n*-butanol-éthanol-eau, 2 : 1 : 2, vol/vol, $R_f = 0{,}80$).

L'amino-2-indanedione-1.3 étant le précurseur obligatoire du PR, il faut donc expliquer comment le premier composé peut prendre naissance à partir de l'HID. Nous proposons la série de réactions suivantes, au cours



desquelles l'isomérisation de l'HID en dérivé isonitrosé (II) est suivie d'une réaction d'oxydoréduction qui, à partir de la ninhydrine, permet à la fois la formation de l'amino-2-indanedione-1.3 (sous sa forme énolique III) et celle de l'acide phtalonique (IV). L'acide phtalonique a pu être effectivement caractérisé au cours de la réaction, tant par chromatographie (système A, $R_f = 0{,}95$; système B, $R_f = 0{,}39$) que par sa transformation en phtaléine du phénol.

Dans les mêmes conditions, l'hydroxymino-2-indanone, monoxime de l'indanedione-1.2, ainsi que la dihydroxymino-2.3-indanone, dioxime de

la ninhydrine, préparée selon Ponzio et Pichetto [7], se montrent incapables de réagir avec la ninhydrine pour donner le PR. Le comportement de la dioxime de la ninhydrine explique le faible rendement dans la production du PR au cours de la réaction ninhydrine-hydroxylamine, la formation de l'HID étant concurrencée par celles des polyoxime de la tricétone [8]; on comprend également la raison pour laquelle l'hydroxylamine inhibe nettement la formation du PR au cours de la réaction ninhydrine-HID. L'aptitude réactionnelle de l'HID apparaît assez caractéristique de la série indanique car, dans des conditions expérimentales analogues, nous n'avons pu observer la formation de murexide, homologue hexahydropyridinique du PR, dans une solution d'acide violurique et d'alloxanne.

Ainsi donc, à côté du mécanisme de formation, par une réaction de prototropie, de l'amino-2-indanedione-1.3, précurseur du PR, mécanisme observé notamment au cours de la réaction de la ninhydrine avec les amines, les amino-acides et amino-alcools [9], une deuxième modalité de formation de l'amino-2-indanedione-1.3 met en œuvre une réaction d'oxydoréduction de la ninhydrine. Cette réaction explique également la transformation de la ninhydrine en hydrindantine et en acide phtalonique, en présence d'ions cyanure [10].

(*) Séance du 17 avril 1967.

(1) A. Schönberg et R. Moubasher, *Chem. Rev.*, 50, 1952, p. 261.
(2) E. Neuzil, J. C. Breton et H. Plagnol, *Bull. Mém. École nat. Pharm. Dakar*, 7, 1959, p. 195.
(3) D. J. Mc Caldin, *Chem. Rev.*, 60, 1960, p. 39.
(4) E. Neuzil, A. Liermain, H. Jensen, J. Hervieu et J. Sunjio, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1257.
(5) Wagner, *Z. physik. Chem.*, 12, 1893, p. 314.
(6) F. G. Donnan et W. Schneider, *J. chem. Soc.*, 95, 1909, p. 956.
(7) G. Ponzio et A. Pichetto, *Gazz. chim. ital.*, 53, 1933, p. 23.
(8) S. Ruhemann, *J. chem. Soc.*, 97, 1910, p. 1438.
(9) E. Neuzil, O. Sylla, A. Pauc et J. C. Breton, *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 104, 1965, p. 227.
(10) T. C. Bruice et F. M. Richards, *J. org. Chem.*, 23, 1958, p. 145.

(Laboratoire de Biochimie médicale B,
Faculté de Médecine et de Pharmacie,
rue Paul Broca, Bordeaux, Gironde.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la conformation du ferricytochrome c de cœur de cheval par dichroïsme circulaire.* Note (*) de MM. **Emanuel Shechter** et **Pedro Saludjian**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Il est présenté des données de dichroïsme circulaire du ferricytochrome *c* dans différents états. L'interprétation d'un certain nombre de résultats obtenus par dispersion optique rotatoire est confirmée. Il est montré d'autre part que le fond de rotation positif observé pour le ferricytochrome *c* natif par dispersion optique rotatoire provient de transitions optiquement actives situées en dessous de 190 mμ.

Nous avons montré récemment (1) que la dispersion optique rotatoire de la région de Soret du ferricytochrome *c* de cœur de cheval permet de distinguer trois états différents : l'état natif, caractérisé par la superposition d'un effet Cotton négatif et d'un effet Cotton positif; un état intermédiaire, caractérisé par un effet Cotton positif dont l'amplitude $\Delta[M]$ (différence de la rotation molaire entre le sommet et le creux) est égale à 55 000; un état dénaturé, caractérisé par un effet Cotton positif dont l'amplitude $\Delta[M]$ est égale à 115 000. Nous présentons ici quelques résultats de dichroïsme circulaire de la région de Soret du ferricytochrome *c* dans ces trois états. Nous rendons compte également de données préliminaires de dichroïsme circulaire du ferricytochrome *c* natif dans d'autres régions du spectre.

Les mesures de dichroïsme circulaire ont été effectuées sur le dichrographe décrit par Grosjean et Tari (2) et obligeamment mis à notre disposition par MM. M. Grosjean, M. Legrand et M. Tari.

Sur la figure 1 nous représentons le dichroïsme circulaire de la région de Soret du ferricytochrome *c* à l'état natif (pH 7, tampon phosphate 0,1 M), du ferricytochrome *c* à l'état intermédiaire (pH 11,5, tampon phosphate 0,1 M) et du ferricytochrome *c* à l'état dénaturé (pH 7, en présence de 4 M de chlorure de guanidine). La courbe de dichroïsme circulaire du ferricytochrome *c* à l'état natif est dominée par deux bandes dichroïques de force rotatoire à peu près égales en valeur absolue, l'une négative centrée à 415 mμ, l'autre positive centrée à 405 mμ. De plus, nous observons deux épaulements à 435 mμ (bande dichroïque négative) et à 390 mμ (bande dichroïque positive) et un minimum à 370-375 mμ (bande dichroïque négative). Ces résultats sont en accord avec ceux publiés récemment par Zand et Vinogradov (3). Les courbes de dichroïsme circulaire du ferricytochrome *c* à l'état intermédiaire et à l'état dénaturé sont dominées toutes deux par une bande dichroïque positive centrée à 405 mμ; la force rotatoire de la bande dichroïque du ferricytochrome *c* dénaturé est double environ de celle du ferricytochrome *c* à l'état intermédiaire. De plus, les valeurs de $[\theta]$ (maximum) sont compatibles avec les amplitudes des effets

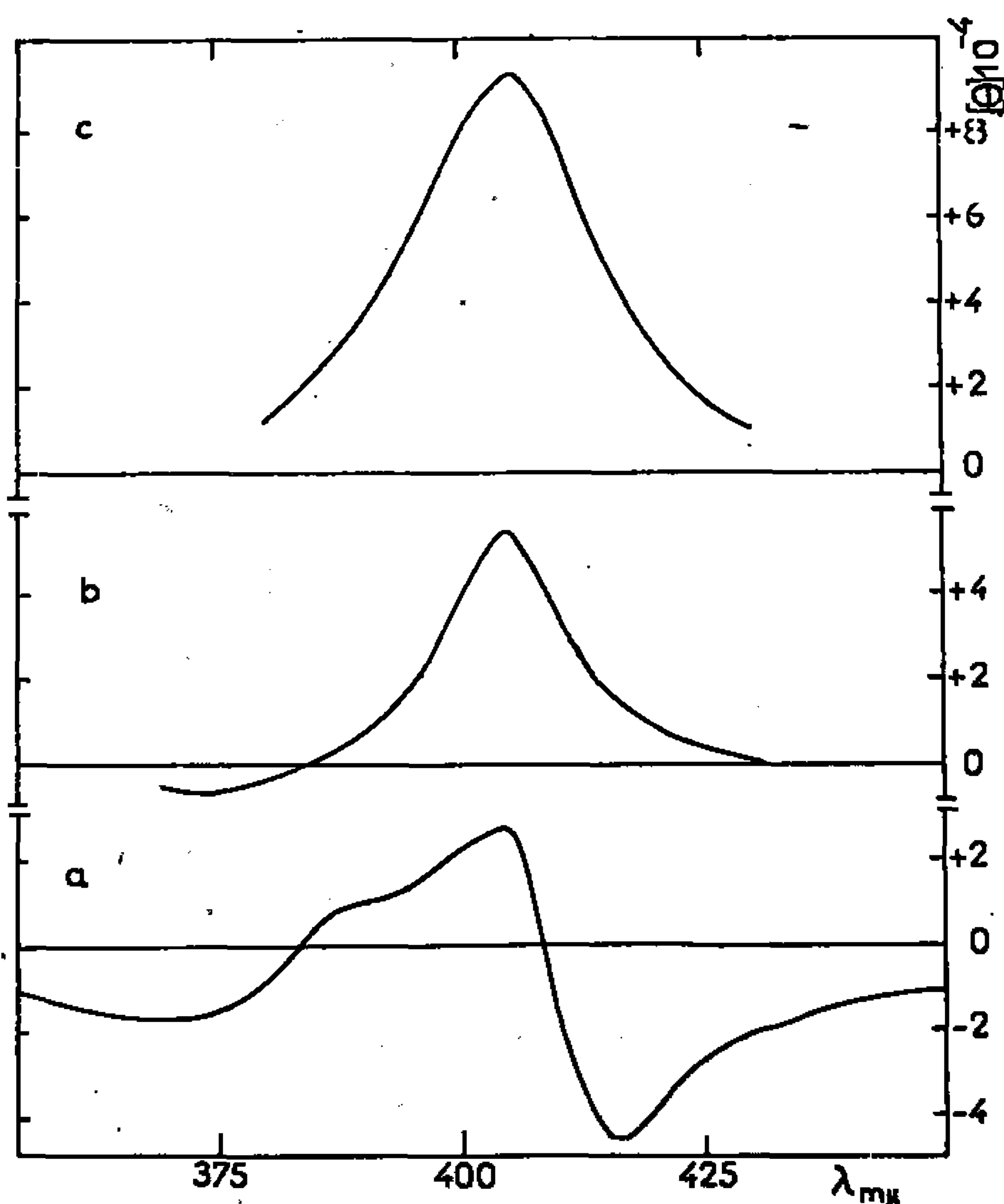


Fig. 1. — Dichroïsme circulaire du ferricytochrome *c* : *a*, état natif; *b*, état intermédiaire; *c*, état dénaturé.
Unités : $[\theta] = 3\,300\,\Delta\varepsilon$.

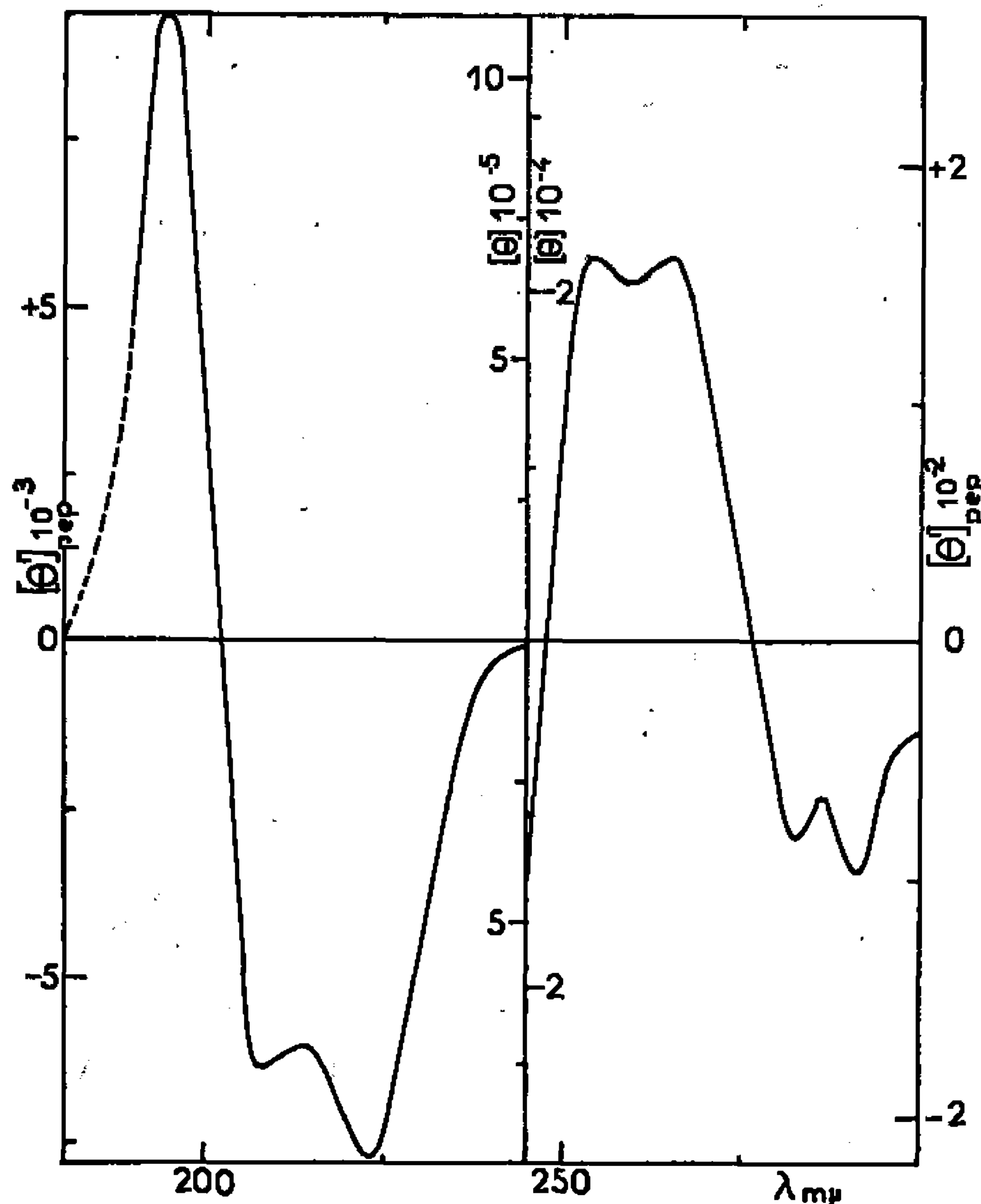


Fig. 2. — Dichroïsme circulaire du ferricytochrome *c* à l'état natif.

Unités :
Échelle intérieure : $[\theta]$;
Échelle extérieure : $[\theta']_{pep} = [3/(n_\lambda^2 + 2)]\,(MRW/Mw)\,[\theta]$.

n_λ, indice de réfraction de l'eau (en dessous de 265 mμ, n_λ a été pris égal à n_{265}); MRW, poids moléculaire moyen d'un résidu peptidique (115); *Mw*, poids moléculaire du ferricytochrome *c* (12 500).

Cotton observés par dispersion optique rotatoire ($\Delta[M] \simeq (4/\pi)[\theta]$ (maximum) pour une bande dichroïque gaussienne).

Il apparait donc que la transition entre l'état natif et l'état intermédiaire est accompagnée dans la région de Soret par la disparition de la bande dichroïque négative centrée à 415 mμ, tandis que la transition entre l'état intermédiaire et l'état dénaturé est accompagnée par une augmentation de la force rotatoire de la bande dichroïque positive centrée à 405 mμ. Ceci confirme bien l'interprétation des résultats obtenus par dispersion optique rotatoire ([1]).

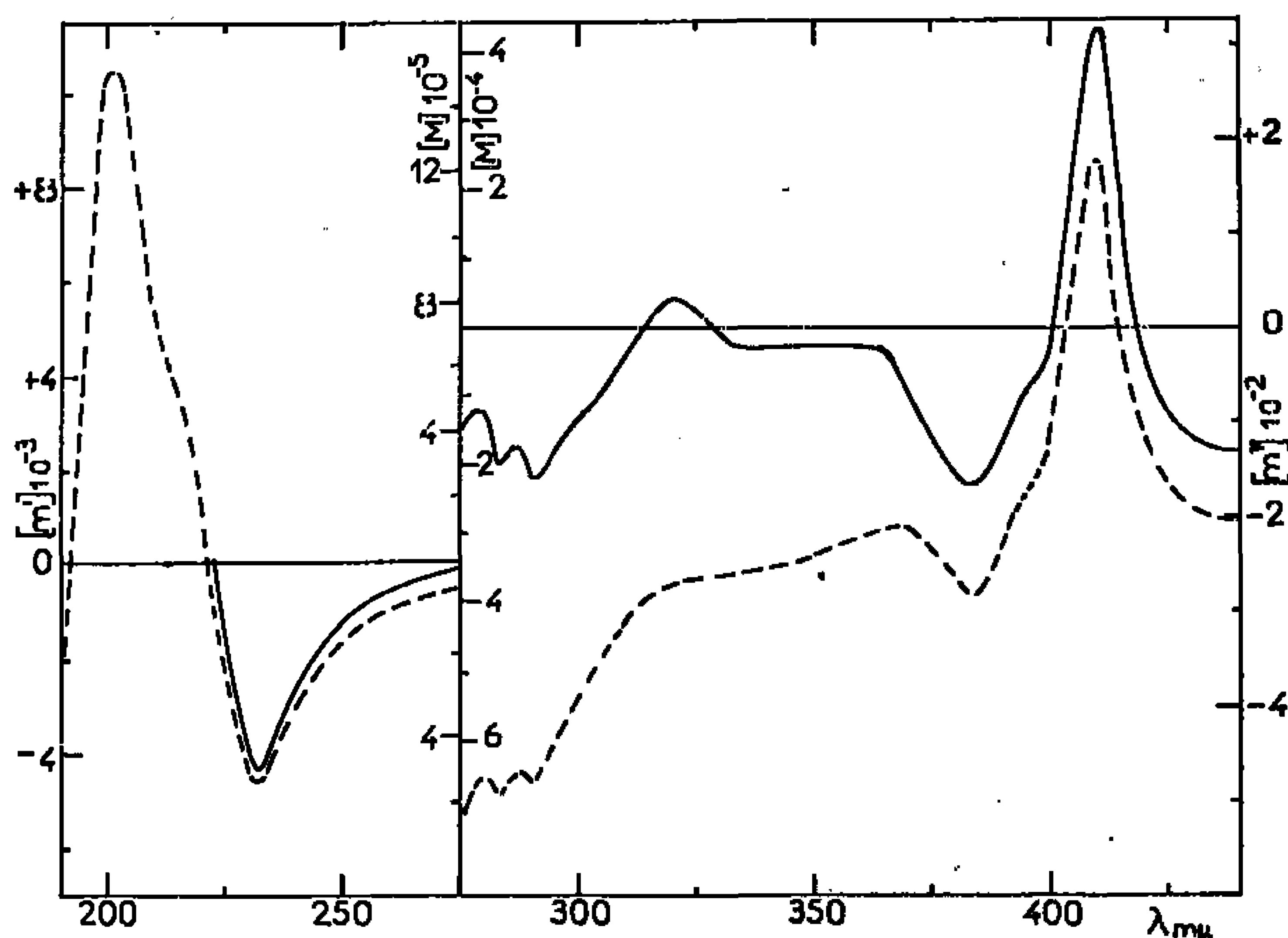


Fig. 3. — Dispersion optique rotatoire du ferricytochrome *c* à l'état natif ——— courbe expérimentale; — — — — courbe calculée.

Unités :
Échelle intérieure : $[M] = Mw/100\,[\alpha]$;
Échelle extérieure : $[m'] = [3/(n_\lambda^2 + 2)]\,(\text{MRW}/100)\,[\alpha]$.

Sur la figure 2 nous représentons le dichroïsme circulaire du ferricytochrome *c* natif dans la région spectrale comprise entre 190 et 300 mμ. Nous retrouvons les deux minimums à 288 et 282 mμ et les deux maximums à 265 et 252 mμ observés par Zand et Vinogradov ([3]). L'extension des mesures de dichroïsme circulaire jusqu'à 190 mμ permet d'observer de plus deux minimums à 223 et 208 mμ et un maximum à 194 mμ.

A partir des données de dichroïsme circulaire obtenues pour le ferricytochrome *c* natif, nous avons calculé la dispersion optique rotatoire correspondante, en utilisant la relation de Krönig et Krämer :

$$[M](\lambda) = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty [\theta](\lambda')\,\frac{\lambda'}{\lambda^2 - \lambda'^2}\,d\lambda'.$$

Étant donné toutefois que les mesures de dichroïsme circulaire limitées à 190 mμ ne rendent pas entièrement compte de la bande dichroïque

positive centrée à 194 mμ, nous avons extrapolé le dichroïsme circulaire entre 190 et 180 mμ en admettant l'absence de bandes dichroïques supplémentaires dans cette région.

La comparaison des courbes de dispersion optique rotatoire calculée et expérimentale (*fig.* 3) montre que la première reproduit bien la forme de la seconde. Toutefois la courbe calculée est plus négative que la courbe expérimentale, les différences étant d'autant plus grandes que la longueur d'onde est plus petite. Il apparaît donc que le fond de rotation positif, déjà signalé par Urry ([4]) pour le ferricytochrome *c* natif, provient de transitions associées au groupe hème (rendues optiquement actives par des interactions avec la chaîne polypeptidique) situées en dessous de 190 mμ.

(*) Séance du 17 avril 1967.

([1]) P. Saludjian et E. Shechter, *Biopolymers* (sous presse).
([2]) M. Grosjean et M. Tari, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2034.
([3]) R. Zand et S. Vinogradov, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 26, 1967, p. 121.
([4]) D. W. Urry, *Proc. Nat. Acad. Sc.* (U. S.), 54, 1965, p. 640.

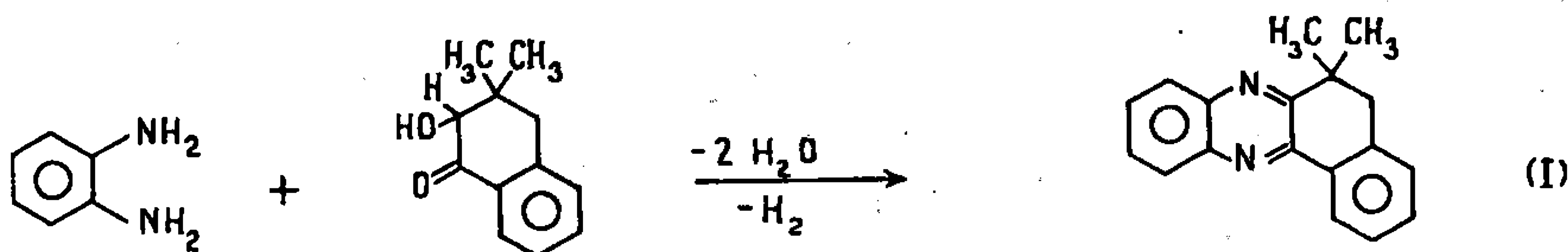
([5]) Ce travail a bénéficié de l'aide de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique.

(*Laboratoire de Génétique physiologique, C.N.R.S., Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la diméthyl-6.6 dihydro-5.6 benzo-(a) phénazine.* Note (*) de Mme **Colette Broquet** et M. **Jean Bedin**, présentée par M. Henri Normant.

On synthétise et l'on étudie quelques propriétés chimiques de la diméthyl-6.6 dihydro-5.6 benzo-(*a*) phénazine.

Les benzo-(*a*) phénazines sont nombreuses dans la littérature. Elles peuvent être considérées comme dérivant des naphtoquinones-1.2, substituées en différentes positions. On ne rencontre cependant pas de cas de composés ayant le noyau phénazine partiellement hydrogéné en position-5.6. La diméthyl-3.3 hydroxy-2 tétralone obtenue par condensation de l'hydroxy-2 diméthyl-3.3 butanolide-1.4 sur le benzène en présence de $AlCl_3$ [1] réagit comme une α-hydroxycétone sur l'*o*-phénylènediamine [2] et donne la dihydro-5.6 diméthyl-6.6 benzo-(*a*) phénazine (I) l'oxydation du composé intermédiaire se faisant simultanément :



Mode opératoire. — On porte à ébullition un mélange de 1,15 g de tétralone (6.10^{-3} M) et de 2,2 g (12.10^{-3} M) de chlorhydrate d'*o*-phénylènediamine pur dans 100 cm³ de CH_3COOH. On ajoute peu à peu 0,98 g (12.10^{-3} M) de CH_3COONa fondu et le reflux est maintenu pendant 5 h. Après refroidissement, le mélange versé dans l'eau est extrait au chloroforme. La solution est neutralisée et lavée, le solvant est éliminé. Le résidu visqueux est recristallisé dans le méthanol.

La dihydro-5.6 diméthyl-6.6 benzo-(*a*) phénazine se présente sous forme de paillettes jaunes, F 168°, solubles dans C_6H_6 et $CHCl_3$; Rdt 57 %.

Analyse : $C_{18}H_{16}N_2$, calculé %, C 83,15; H 6,20; N 10,78; trouvé %, C 82,98; H 6,26; N 10,90.

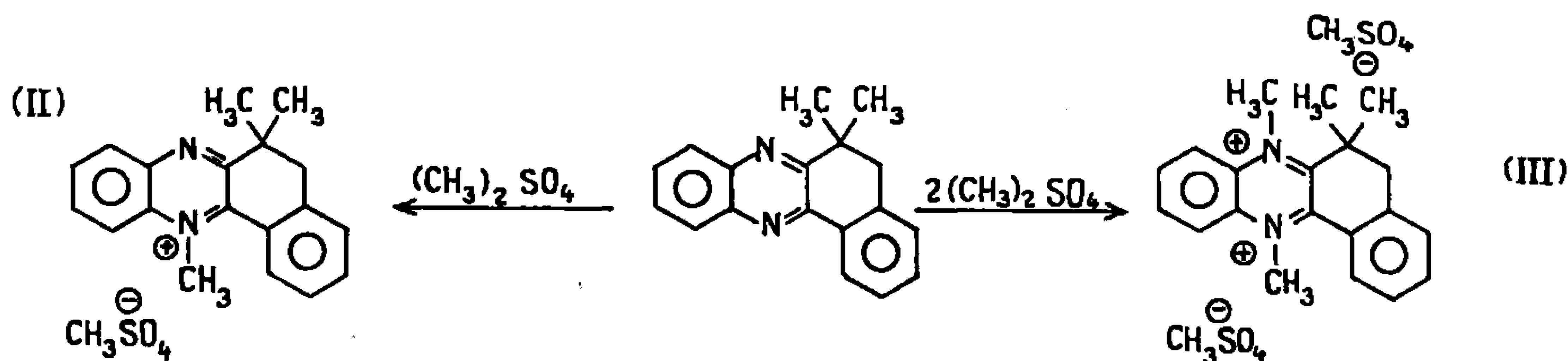
C'est une base faible qui ne donne pas de chlorhydrate isolable.

Les sels quaternaires se forment normalement; en utilisant la méthode de Kehrmann et Havas [3], il a été possible de préparer le sulfate de méthyle et de N-méthylbenzophénazonium (II) et le double sel correspondant (III) en faisant varier les proportions relatives des deux composés et la durée de chauffage dans le nitrobenzène.

Mono-sel quaternaire (II), F 240° (déc.), cristaux rouge vif.

Analyse : $C_{20}H_{22}N_2O_4S$, calculé %, N 7,26; S 8,31; trouvé %, N 7,31; S 8,01.

Double sel quaternaire (III), cristaux noirs difficiles à purifier, F vers 305° avec décomposition.



Comme les benzo-(*a*) phénazines, la dihydro-5.6 benzo-(*a*) phénazine fixe à froid en présence de Ni ou de PtO_2 1 mole d'hydrogène. Le composé obtenu s'oxyde immédiatement à l'air. Il n'a pas été possible de poursuivre l'hydrogénation pour arriver au composé hexahydrogéné. La réduction en tétrahydro-5.6.7.12 diméthyl-6.6 benzo-(*a*) phénazine peut également se faire par $AlLiH_4$. Nous avons pu cependant préparer les dérivés de ce composé en faisant réagir un chlorure d'acide directement sur lui sans l'isoler.

La benzo-(*a*) phénazine (I) est hydrogénée à température ambiante en présence de PtO_2 dans le benzène anhydre, le composé résultant est siphoné dans un autre ballon par un courant de H_2. On ajoute alors goutte à goutte le chlorure d'acide en solution benzénique en maintenant la température vers 5°. On chauffe ensuite à reflux. Un précipité se forme au refroidissement.

Action du chlorure d'acétyle. — En utilisant des quantités équimoléculaires et en chauffant à reflux, la N-acetoxy-dimethyl-6.6 tétrahydro-5.6.7.12 benzo-(*a*) phénazine (IV) se forme avec un rendement de 75 % cristaux blancs, F 318° (C_6H_6).

Analyse : $C_{20}H_{20}N_2O$, calculé %, C 78,85; H 6,62; N 9,20; trouvé %, C 78,72; H 6,90; N 9,40.

Une quantité double de CH_3COCl et un chauffage à reflux pendant 5 h, conduit à la N, N'-diacétoxy-diméthyl-6.6 tétrahydro-5.6.7.12 benzo-(*a*) phénazine (V), cristaux blancs, F 230° (éthanol); Rdt 70 %.

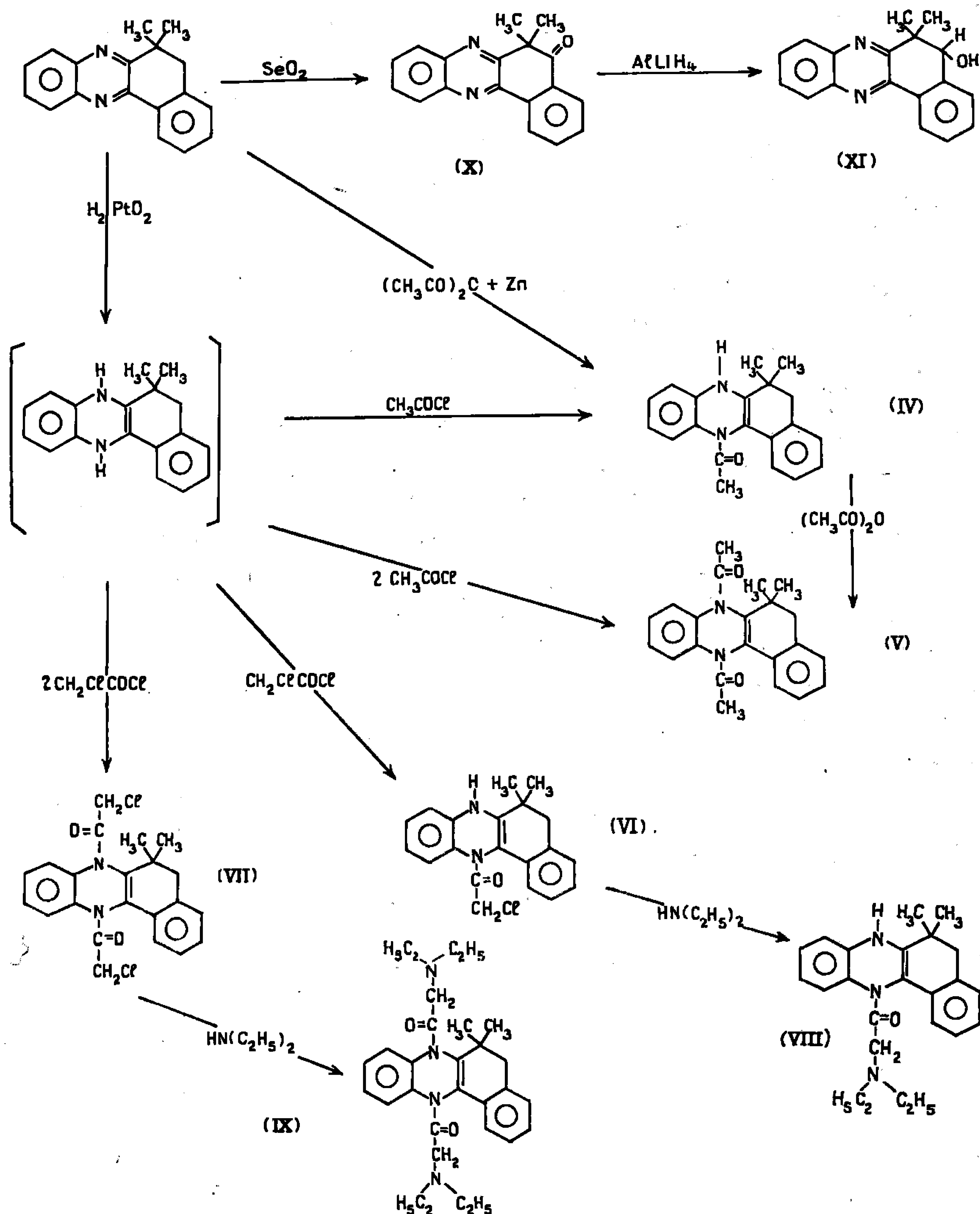
Analyse : $C_{22}H_{22}O_2N_2$, calculé %, N 8,10; trouvé %, N 8,20.

Action du chlorure de chloracétyle. — Dans des conditions analogues, en faisant réagir le chlorure de chloracétyle, on obtient :

a. La N-(ω-chloroacétoxy)-diméthyl-6.6 tétrahydro-5.6.7.12 benzo-(*a*) phénazine (VI), cristaux blancs, F 304° (benzène); Rdt 65 %.

Analyse : $C_{20}H_{19}N_2OCl$, calculé %, C 70,90; H 5,66; N 8,27; Cl 10,47; trouvé %, C 70,93; H 5,85; N 8,25; Cl 10,44.

b. La N, N'-di-(ω'-chloroacétoxy)-diméthyl-6.6 tétrahydro-5.6.7.12 benzo-(*a*) phénazine (VII), cristaux prismatiques blancs, F 232° (propanol); Rdt 60 %.



Analyse : $C_{22}H_{20}N_2Cl_2O_2$, calculé %, N 6,75; Cl 17,09; trouvé %, N 6,73; Cl 16,91.

Le dérivé N-acétoxy (IV) a été également obtenu par action du Zn et de $(CH_3CO)_2O$ sur la benzophénazine (I), suivant la méthode d'acétylation réductive des quinones décrite par Fieser ([4]).

La N-acétoxy-diméthyl-6.6 tétrahydro-5.6.7.12 benzo-(*a*) phénazine a été ensuite facilement acétylée en (V) par chauffage à reflux dans $(CH_3CO)_2O$ en présence d'une trace de H_2SO_4.

Dérivés aminés. — L'action des amines sur les composés chloracétylés (VI) et (VII) permet d'obtenir les amines correspondantes. En les chauffant dans le benzène avec un excès de diéthylamine pure, il a été possible de préparer :

A partir du composé monosubstitué (VI) avec un reflux de 12 h, la N-(ω diéthylamino-acétoxy)-diméthyl-6.6 tétrahydro-5.6.7.12 benzo-(*a*) phénazine (VIII), F 310° (méthanol); Rdt 45 %.

Analyse : $C_{24}H_{29}N_3O$, calculé %, C 76,86; H 7,8; N 11,21; trouvé %, C 76,79; H 8,0; N 11,34.

A partir du composé dichloracétylé (VII) avec un reflux de 24 h, la N, N'-di-(ω-diéthyl-amino-acétoxy)-diméthyl-6.6 tétrahydro-5.6.7.12 benzo-(*a*) phénazine (IX), F 247° (acide acétique); Rdt 40 %.

Analyse : $C_{30}H_{40}N_4O_2$, calculé %, C 73,83; H 8,26; N 11,48; trouvé %, C 74,02; H 8,31; N 11,54.

ACTION DE L'OXYDE DE SÉLÉNIUM. — La benzo-(*a*) phénazine (I) possède en -5 un méthylène activé. L'action de SeO_2 en solution acétique, à reflux, suivant la méthode de R. E. Lyle et coll. [5] permet d'obtenir avec un rendement quantitatif l'oxo-5 diméthyl-6.6 dihydro-5.6 benzo-(*a*) phénazine (X) cristaux jaunes prismatiques, F 198° (éthanol).

Analyse : $C_{18}H_{14}N_2O$, calculé %, C 78,80; H 5,14; N 10,19; trouvé %, C 78,95; H 5,27; N 9,90.

Spectre infrarouge, ν(C=O), 1730 cm^{-1}.

Par suite de son encombrement, nous n'avons pu obtenir facilement de dérivé caractéristique de cette cétone. Elle se réduit par action de $AlLiH_4$ dans le T. H. F. à ébullition et conduit à l'hydroxy-5 diméthyl-6.6 dihydro-5.6 benzo-(*a*) phénazine (XI), F 205°.

Spectre infrarouge, ν(OH), 3 425 cm^{-1}.

(*) Séance du 20 mars 1967.

(1) Mme C. BROQUET et R. QUELET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1882.
(2) FISCHER, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 24, 1891, p. 719.
(3) F. KEHRMANN et E. HAVAS, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 46, 1913, p. 341.
(4) L. F. FIESER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 3165.
(5) R. E. LYLE et Coll., *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 330.

(*Laboratoire de Chimie organique II,*
Faculté des Sciences, 1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Relation entre le déplacement chimique des protons d'hydroxyles et la structure de quelques α-dioximes et α-oximinocétones.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Guetté**, **Joseph Armand** et Mme **Liliane Lacombe**, présentée par M. Henri Normant.

L'étude des signaux R. M. N. des protons des OH de quelques α-dioximes et α-oximinocétones dans le D. M. S. O. a permis d'établir une corrélation entre les déplacements chimiques d'une part et la configuration et la polarité des substituants d'autre part.

Des travaux récents ont montré [(1), (2)] que le déplacement chimique δ(OH) du proton du groupe OH de divers composés hydroxylés dépend étroitement de la structure de la molécule lorsque le spectre R.M.N. est enregistré dans le diméthylsulfoxyde. Dans le cas des phénols, des corrélations du type Hammett-Taft ont pu être établies entre les δ(OH) et la polarité des substituants (3). Dans le cas des oximes, les δ(OH) des isomères syn et anti sont distincts [(4), (5)]. Notre étude a porté sur les relations entre structure et δ(OH) de quelques α-dioximes et α-oximinocétones.

Les déplacements chimiques observés ne dépendent pas de la concentration si celle-ci est inférieure à 5 % (5). Ce phénomène est explicable si l'on admet une forte solvatation des groupes NOH par les molécules de D.M.S.O. [(3), (5)]. Les deux groupements NOH (α-dioximes) devenant très encombrants, la configuration S-*trans* (d'ailleurs électriquement favorable) semble la plus probable dans ce solvant.

Les δ(OH) observés par Kleinspehn et coll. (5) dépendent de l'isomérie géométrique du composé et de la polarité des substituants. Pour un isomère d'un type donné, des substituants de polarités voisines amènent des variations Δδ(OH) très faibles, ce qui laisse penser que les effets à longue distance des groupes R et R′ [RC(NOH)R′] sont faibles : ceci s'explique bien si l'on admet (6) que les groupes OH sont en *s-trans* des liaisons C=N (éloignement de R et R′). En premier lieu les δ(OH) dépendent donc de la transmission des effets polaires de R et R′. Nous avons tenté de vérifier cette hypothèse dans le cas des α-dioximes en prenant comme référence la glyoxime de structure anti déterminée par rayons X (7). Pour les autres dérivés, nous avons adopté les structures généralement admises dans la littérature et, dans certains cas, nous verrons que notre étude apporte des arguments supplémentaires en faveur de ces structures.

A. *α-dioximes.* — La comparaison des δ(OH) des antidioximes monosubstituées R—C(NOH)—C(NOH)—H (R = CH_3, C_6H_5 et Cl) avec celui de l'antiglyoxime permet de déduire l'effet d'un substituant R sur un hydroxyle situé en position *α-cis* ou *β-trans* de ce substituant. Toutes ces valeurs δ(OH) et Δδ(OH) sont portées dans le tableau I.

TABLEAU I.

HO—N N—OH / R—C—C—H	δ(H) (R).	δ(H—C).	OH α-cis R. δ(OH).	OH α-cis R. Δδ(OH).	OH α-cis H. δ(OH).	OH α-cis H. Δδ(OH).
Glyoxime (R = H)...........	7,83	7,83	11,65	0,0	11,65	0,0
Méthylglyoxime ($R = CH_3$)....	1,93	7,72	11,53	—0,12	11,48	—0,17
Phénylglyoxime ($R = C_6H_5$)...	7,40	7,98	11,76	+0,11	11,54	—0,11
Chloroglyoxime (R = Cl)......	-	7,93	12,73	+1,08	12,06	+0,41

L'attribution des δ(OH) de ces antidioximes monosubstituées s'appuie sur le fait que les δ(OH) des aldoximes anti correspondantes sont supérieurs à ceux des isomères syn :

$$\delta(\mathrm{OH})\ cis\mathrm{R} > \delta(\mathrm{OH})\ cis\mathrm{H} \qquad (\mathrm{R} = \mathrm{Me},\ \mathrm{C_6H_5})\ \ (^5).$$

Nous avons adopté la même hypothèse dans le cas où R = Cl.

Dans le tableau II, nous avons porté les valeurs des δ(OH) de quelques α-dioximes disubstituées. Dans le cas des dérivés anti, nous comparons également les variations Δδ(OH) observées à celles qu'on peut calculer en supposant que les effets de chaque substituant sont additifs.

Dans le cas de l'amphichloroglyoxime, on peut choisir entre les structures (I) et (II), possibles *a priori*, par l'étude des δ(H—C).



Entre la glyoxime et l'antichloroglyoxime, le remplacement d'un H par Cl provoque un déblindage Δδ(H—C) = 0,10, tandis qu'il est de 0,52 quand on passe à l'amphichloroglyoxime. Cette forte augmentation ne peut s'expliquer que si l'on admet une forte influence de l'hydroxyle en β possible dans la structure (II), admise antérieurement ([8]) : en effet, il est bien connu [([6]), ([9]), ([10])] que le δ(C—H) des aldoximes est plus élevé quand H est en *cis* par rapport à OH que lorsqu'il est en *trans* [$\Delta\delta(\mathrm{H—C}) = 0{,}5 . 10^{-6}$].

De même, la configuration de l'amphiphénylglyoxime que nous avons admise (*voir* tableau I) est déduite du fait que, dans ce composé, δ(H—C) est nettement plus élevé que δ(H—C) de l'antiphénylglyoxime.

B. *α-oximinocétones* (tableau III). — Les δ(OH) sont sensiblement égaux ou supérieurs à celui observé par Kleinspehn et coll. ([3]) pour le benzile monoxime de configuration donnée dans le tableau II. Ceci laisse présumer une configuration du même type (OH anti vis-à-vis du carbonyle) pour les dérivés étudiés ici. En utilisant les Δδ(OH) calculés dans le cas des dioximes, nous nous proposons de vérifier cette hypothèse en comparant les Δδ(OH) calculés et ceux observés. L'hypothétique monoxime du glyoxal

TABLEAU II.

([a]).	δ(H) R.	δ(H) R'.	([b]) δ(OH).	([b]) Δδ(OH) obs.	([b]) Δδ(OH) calc.	([c]). δ(OH).	([d]) δ(OH).	([d]) Δδ(OH) obs.	([d]) Δδ(OH) calc.
Diméthylglyoxime...	1,94	1,94	11,37	−0,28	−0,29	–	11,37	−0,28	−0,29
Diphénylglyoxime...	7,40	7,40	11,54	−0,11	0,0	–	11,54	−0,11	0,0
Dichloroglyoxime....	–	–	13,2	1,55	1,49	–	13,2	1,55	1,49
Phénylméthyl-glyoxime ($R = C_6H_5$, $R' = CH_3$)..	7,34	2,15	11,50	−0,15	−0,06	–	11,47	−0,18	−0,23
Chlorométhyl-glyoxime ($R = Cl$, $R' = CH_3$)...	–	2,03	12,46	0,81	0,91	–	11,93	0,28	0,29
Chlorophényl-glyoxime ($R = C_6H_5$, $R' = Cl$)...	7,40	–	12,15	0,50	0,52	–	12,63	0,98	0,97
Amphichloroglyoxime ($R' = Cl$, $R' = H$)......	8,35	–	12,30	–	–	12,51	–	–	–
Amphiphényl-glyoxime ($R = H$, $R' = C_6H_5$)...	8,52	7,48 (M)	11,90	–	–	11,90	–	–	–
Amphidiphényl-glyoxime.........	7,40 (M)	7,70 (M)	11,95	–	–	11,65	–	–	–

M = Massif.

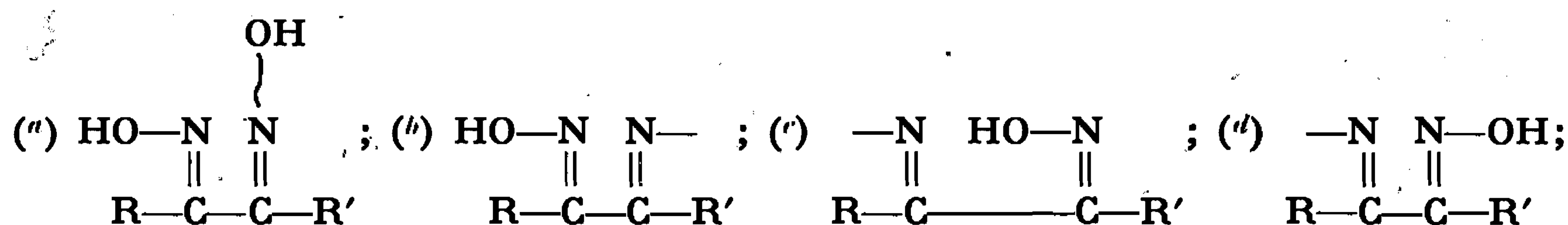


TABLEAU III.

O=C(R)—C(R')=N—OH	δ(H) R.	δ(H) R'.	OH α-cis R'. δ(OH).	Δδ(OH) obs.	Δδ(OH) calc.
« Monoxime du glyoxal » ($R = R' = H$)...........	–	–	12,55	–	–
Benzile monoxime ($R = R' = C_6H_5$)...............	–	–	12,44	–	−0,11
Isonitrosoacétone ($R' = CH_3$, $R' = H$)............	2,30	7,45	12,47	−0,08	−0,17
Diacétyle monoxime ($R = R' = CH_3$)..............	2,30	1,82	12,22	−0,33	−0,29
Phényl-1 oximino-2 propanone-1 ($R = C_6H_5$, $R' = CH_3$)......................	7,73 (M)	2,05	12,53	−0,02	−0,23
Chlorooximino acétone ($R = CH_3$, $R' = Cl$).........	2,45	–	13,42	+0,87	+0,91
Chlorooximino acétophénone ($R = C_6H_5$, $R' = Cl$)...	7,73 (M)	–	13,64	1,09	+0,97

est prise comme base des calculs et le benzile monoxime comme référence; entre ces deux composés, $\Delta\delta(OH) = 0{,}11$ par analogie avec le passage de l'antidiphénylglyoxime à la glyoxime. Les résultats sont consignés dans le tableau III.

Nos calculs nous conduisent à admettre que les hydroxyles des oximinocétones étudiées sont situés en *cis* par rapport au substituant R'.

Pour confirmer notre hypothèse, on peut également remarquer que $\delta(CH_3)_{\alpha NOH} = 1{,}82$ dans la diacétylemonoxime est proche du $\delta(CH_3)$ de la diméthylglyoxime (1,94) et de même que δ(H—C) de l'isonitrosoacétone (7,45) est voisine de celui de la syn-acétaldoxime (7,30) ([5]) et éloignée de δ(H—C) de l'isomère anti (6,72) ([5]).

Notre étude apporte donc des arguments supplémentaires en faveur de l'hypothèse ([8]) concernant la position *cis* de l'OH par rapport au chlore pour tous les dérivés du type RC(NOH)Cl se décomposant facilement en oxyde de nitrile, c'est-à-dire tous ceux étudiés ici, l'amphichloroglyoxime excepté.

Les spectres R.M.N. ont été enregistrés à l'aide d'un spectrographe Varian A-60 en utilisant le diméthylsulfoxyde hexadeutérié comme solvant ($c \leq 5\%$) et le signal de CHD_2SOCD_3 ($2{,}52 \cdot 10^{-6}$ par rapport au T.M.S.) comme référence interne.

(*) Séance du 17 avril 1967.

(1) O. L. Chapman et R. W. King, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 1257.
(2) J. G. Traynam et G. A. Knesel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 4220.
(3) J. G. Traynam et G. A. Knesel, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 3350.
(4) G. Slomp et W. J. Wechter, *Chem. Ind.*, 1962, p. 41.
(5) G. G. Kleinspehn, J. A. Jung et S. A. Studniarz, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 461.
(6) W. D. Philips, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 70, 1958, p. 817.
(7) M. C. Alleri, G. Ferraris et D. Viterbo, *Acta Cryst.*, 20, 1966, p. 73.
(8) H. E. Ungnade, G. Fritz et L. W. Kissinger, *Tetrahedron*, 19, Suppl. 1, 1963, p. 225.
(9) G. J. Karabatsos, R. A. Taller et F. M. Vane, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2326.
(10) E. Lustig, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 491.

(Laboratoire de Chimie organique des Hormones, Collège de France, Paris, 5e et Laboratoire de Chimie IV, Faculté des Sciences, 8, rue Cuvier, Paris, 5e.)

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

PUBLIÉS

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

TOME DEUX CENT SOIXANTE-QUATRIÈME

SÉRIE C : SCIENCES CHIMIQUES

TROISIÈME PARTIE : MAI-JUIN 1967

TABLES SEMESTRIELLES

PARIS

GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR

1967

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Potentiel ζ des fibres cellulosiques.* Note (*) de MM. **Jean-Francis Lafaye** et **Guy Jacquelin**, transmise par M. Louis Néel.

Par la mesure du potentiel d'écoulement, il est possible de calculer le potentiel ζ des matériaux fibreux. Nous avons mis en évidence la variation du potentiel d'écoulement en fonction de la concentration des tampons. Diverses fibres cellulosiques étudiées permettent d'établir une corrélation entre les potentiels ζ et les taux d'échange d'ions.

Potentiel et courant d'écoulement dans les tampons poreux de fibres. — Briggs ([1]), en appliquant la relation d'Helmholtz (vérifiée pour les tubes capillaires) a élaboré la méthode dite du « potentiel d'écoulement » sans faire intervenir la concentration. Neale [([2]), ([3])] pour éviter la mesure de la conductivité du liquide, a ébauché les bases de la méthode dite du « courant d'écoulement », en proposant la relation

$$4\pi\eta \mathrm{LI} = -0{,}79\zeta \mathrm{PD}a\varepsilon.$$

(0,79 est un coefficient de tortuosité, ε est la porosité, nombre sans dimensions égal à $1 - vc$, v étant le volume spécifique et c la concentration en fibres du tampon). Cette équation a été perfectionnée par Goring ([4]) avec le coefficient de tortuosité égal à 0,5, puis par Biefer ([5]) qui remplace ε par $b\varepsilon^{5/2}$. En introduisant la conductivité superficielle, Ghosh ([6]) et Mossman ([7]) valident cette dernière relation, utilisée par divers auteurs. Lewis ([8]) introduit l'équation de Kozeny-Carman; enfin, Chang ([9]), récemment propose une variation exponentielle du courant en fonction de c.

La méthode de mesure du potentiel d'écoulement, moins utilisée pour ses difficultés expérimentales, nous a cependant donné des résultats très encourageants; elle permet d'éviter des erreurs inhérentes à la mesure du courant d'écoulement, à savoir :

— Existence d'un gradient de concentration, donc de porosité, le long d'un tampon soumis à une pression statique ou dynamique.

— A pression égale, la tension mesurée est fonction de c (en tenir compte si l'on applique la loi d'Ohm).

Partie expérimentale. — Nous avons utilisé des fibres artificielles cellulosiques de 7 et 15 μ de diamètre, déminéralisées par HCl N/10. Diverses teneurs en groupements carboxyles ont été obtenues par oxydation avec IO_4K et suroxydation par ClO_2Na à pH 3 ([10]). Les mesures sont réalisées à l'aide d'un millivoltmètre électronique, avec des électrodes réversibles AgCl; les électrolytes utilisés sont des solutions de KCl sous azote. La cellule de 5,1 cm² de section permet l'évaluation de la perte de charge, en différents points des tampons fibreux.

a. Gradients de pression et de concentration dans un matelas fibreux. — La concentration moyenne d'un tampon fibreux, soumis à une pression dynamique (créé par la perte de charge due à la circulation d'un liquide), vérifie l'équation [11] $c = m(\Delta P)^n$, m et n dépendent du temps et des fibres utilisées. La théorie [12] prévoit pour $\varepsilon > 0,9$ une répartition de la pression, en fonction de la longueur relative du tampon, suivant la relation

$$\frac{\Delta p}{\Delta P} = \left(\frac{l}{L}\right)^{\frac{1}{1-\frac{3n}{2}}}.$$

D'après la courbe expérimentale obtenue, on ajuste n puis m connaissant c sous ΔP, on calcule ensuite c en diverses couches du tampon.

Nous donnons dans le tableau I les résultats obtenus pour $\Delta P = 20\,g/cm^2$ (fibres $15\,\mu$; $c = 0,05\,g/cm^3$; $L = 4,9\,cm$; débit eau distillée : 106 ml/mn; la face d'entrée du liquide étant prise comme origine; on trouve $n = 0,4$; $m = 0,0151$).

TABLEAU I.

$\frac{l}{L}$	0	0,29	0,39	0,49	0,59	0,69	0,80	0,90	1
Δp (g/cm^2)	0	3,3	4,3	5,4	6,7	8,4	11,0	14,2	20,0
c (g/cm^3)	0,024	0,035	0,039	0,046	0,035	0,065	0,079	0,106	

En prenant $v = 0,5\,cm^3/g$, la résistance de la cellule vide étant prise comme unité, $c = 0,05$ fournit une résistance interne : $1/\varepsilon = 1,081$; on trouve 1,084 en utilisant les concentrations partielles. En supposant $c = 0,2$ et une répartition identique des concentrations, $R = 1,53$ au lieu de 1,43.

b. Potentiel d'écoulement en fonction de la concentration en fibres. — La concentration des tampons étant modifiée par tassement, avec le même électrolyte et les mêmes fibres en quantités variables (0,6 à 2,6 g), nous n'avons pas constaté de variations de la tension pour des concentrations identiques (ΔP constant $= 20\,g/cm^2$).

La concentration fibreuse étant prise comme variable, sur les figures 1, 2 et 3, nous avons porté en ordonnées les potentiels mesurés et en abscisses $1/c$, pour obtenir une bonne précision graphique. Nous obtenons un palier pour les faibles concentrations; on vérifie en portant c en abscisses, l'allure hyperbolique des courbes entre 0,2 et 0,06 g/cm^3 (le réseau de

TABLEAU II.

	Fibres (*).						
	1 (7 μ).	2 (15 μ).	4 A.	1 B.	2 B.	4 B.	Kraft blanchi.
Échange d'ions (méquiv/100 g)	1,3	3,2	3,4	9,3	12,1	19,6	3,9
ζ (mV), KCl 3.10^{-5} N	—25,6	—17,3	—15,7	—12	—11,2	—8,3	–
ζ (mV), KCl 10^{-4} N	—29,3	—18,7	–	–	–	–	–
ζ (mV), KCl 3.10^{-4} N	—26,3	—18,5	–	–	–	–	—14,6

(*) 1 et 2 sont des fibres artificielles, de fabrications différentes, 4 A, 1 B, 2 B, 4 B sont obtenues par oxydation à partir de la qualité 2.

droites obtenu permettrait d'extrapoler à concentration nulle une valeur du potentiel légèrement plus élevée que celle fournie par le palier des courbes en $1/c$).

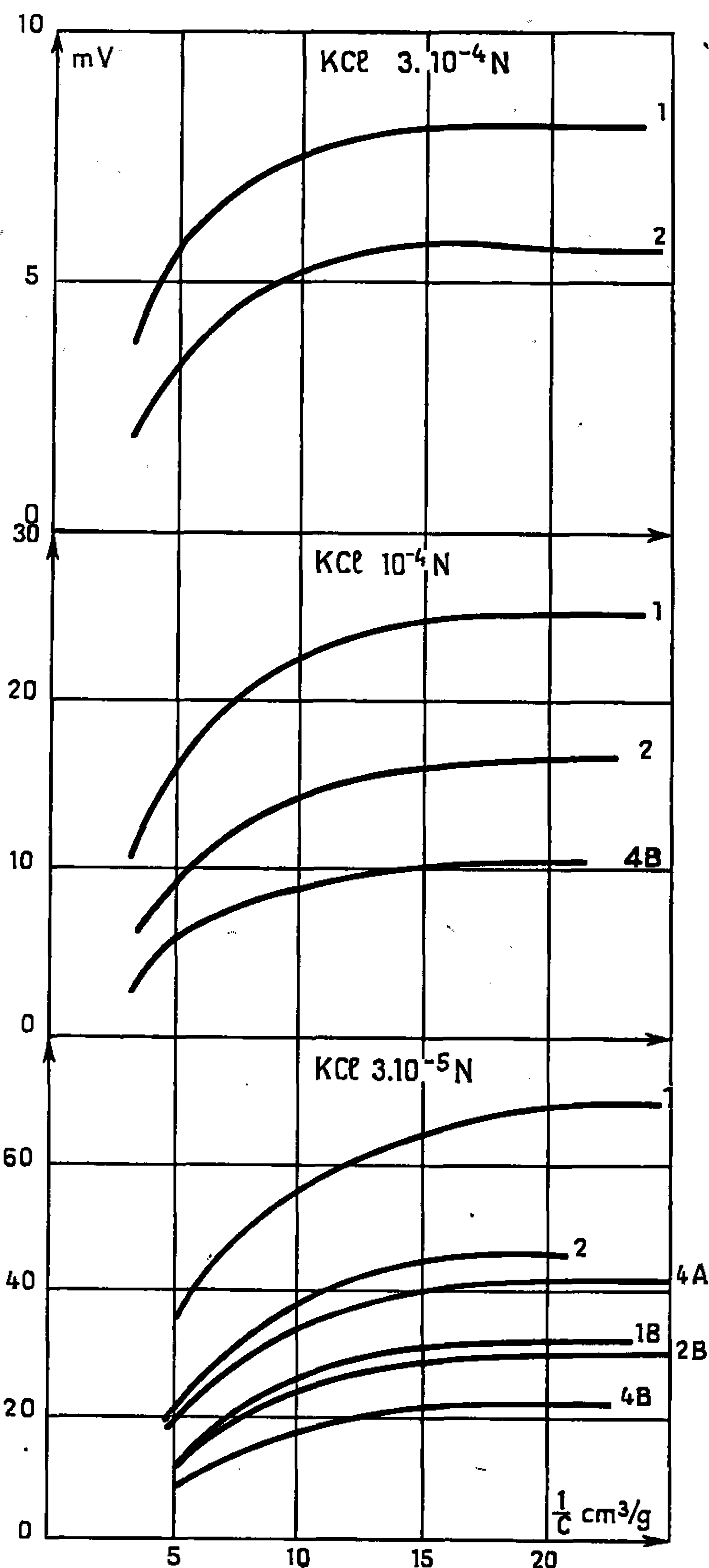


Fig. 1 à 3.

c. Potentiel ζ des fibres cellulosiques. — Le potentiel des paliers des courbes précédentes, en utilisant la relation d'Helmholtz, donne ζ. Les résultats sont consignés avec les taux d'échange d'ions, dans le tableau II.

Conclusion. — Aux faibles concentrations, la méthode du potentiel d'écoulement permet de mesurer le potentiel ζ des fibres cellulosiques

(on trouve une corrélation entre ζ et les taux d'échange d'ions). Lorsque la concentration augmente, le potentiel mesuré diminue; l'accroissement de la tortuosité modifie semble-t-il la direction des champs électriques élémentaires, dont on ne mesure que la composante parallèle à l'axe du tampon.

(*) Séance du 29 mars 1967.

(1) D. R. Briggs, *J. Phys. Chem.*, 32, 1928, p. 641.
(2) S. M. Neale, *Trans. Faraday Soc.*, 41, 1946, p. 473.
(3) S. M. Neale et R. H. Peters, *Trans. Faraday Soc.*, 41, 1946, p. 478.
(4) D. A. I. Goring et S. G. Mason, *Canad. J. Res.*, Sect. B, 1950, p. 307.
(5) G. J. Biefer et S. G. Mason, *Trans. Faraday Soc.*, 55, 1959, p. 1239.
(6) B. N. Ghosh et P. K. Pal, *Trans. Faraday Soc.*, 57, 1961, p. 116.
(7) L. E. Mossman et S. G. Mason, *Canad. J. Chem.*, 37, 1959, p. 1153.
(8) A. F. Lewis, *Thesis Doct. of Ph. Lehigh University*, U. S. A., 1958.
(9) M. Y. Chang et A. A. Robertson, *P.P.R.I.C.*, Tech. Report nº 485, 1966.
(10) J. F. Lafaye, J. P. Quiles et M. Chene, *Chimie analytique*, 49, 1967, p. 200.
(11) H. D. Wilder, *T.A.P.P.I.*, 43, 1960, p. 715.
(12) J. F. Lafaye, *Thèse Doct. ès Sc.*, Grenoble, 1966, A.O.C.N.R.S. nº 1136.

(Centre technique de l'Industrie des papiers, cartons et celluloses, domaine Universitaire, Gières, Isère.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur la réactivité électrochimique et catalytique des bioxydes de manganèse.* Note (*) de MM. **Khanh Le Tran** et **Jean Brenet**, présentée par M. Louis de Broglie.

Il a été possible pour la première fois d'accéder à un dosage quantitatif des groupes OH de surface des bioxydes de manganèse à haute réactivité électrochimique et catalytique. Ceci conduit à dresser une échelle de réactivité intrinsèque de ces composés.

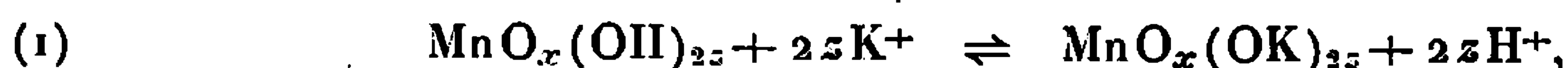
Précédemment [(1), (2)], nous avons pu préciser une méthode nouvelle permettant de déterminer la réactivité électrochimique et catalytique des bioxydes de manganèse. Nous pouvons apporter un certain nombre de résultats nouveaux permettant d'une part de réaliser une véritable échelle de réactivité et de donner pour la première fois, à notre connaissance, des précisions quantitatives sur le rôle des groupes OH existant nécessairement [(3), (4)] dans les bioxydes de manganèse à haute réactivité.

Nous avons pu tout d'abord, montrer que la réactivité électrochimique et catalytique de ces composés croissait dans le même sens que la surface mesurée par la méthode (6) B. E. T. sans qu'il y ait une relation directe entre les deux. Ceci permet de bien préciser que la grandeur de cette surface, qui est mesurée par des méthodes ne mettant en jeu que des processus physiques d'adsorption, ne peut suffire à elle seule pour caractériser la réactivité du composé. Ceci confirme bien (7) que c'est essentiellement la nature de la surface plus que sa grandeur qui conditionne les réactivités électrochimique et catalytique. Ces réactivités mettent donc en jeu des processus particuliers comme nous l'avons déjà précisé (8).

L'interprétation des mécanismes réactionnels de la méthode utilisée pour déterminer la réactivité étudiée nous a conduits alors à envisager également de doser les groupes OH existants dans les bioxydes actifs.

Dans le diméthylformamide anhydre [(1), (2)] il y a dissociation totale de KI mis en solution. Les ions K^+ sont chimisorbés sur le bioxyde par échange avec les protons des groupes OH de surface. Ensuite le bioxyde est réduit en phase solide (10) avec diffusion des protons initialement libérés par l'échange (K^+-H^+).

En écriture conventionnelle, x désignant le degré d'oxydation moyen du bioxyde, nous pouvons traduire ces mécanismes par les réactions symboliques suivantes :



(1) $$MnO_x(OH)_{2z} + 2zK^+ \rightleftharpoons MnO_x(OK)_{2z} + 2zH^+,$$



(2) $$MnO_x + H^+ + e^- \rightleftharpoons MnO_xH,$$



(3) $$I^- \rightleftharpoons I^0 + e^-.$$

Par suite dans la méthode de détermination de la réactivité le dosage de l'iode libéré permet de doser par voie indirecte des groupes OH. Les valeurs obtenues sont en bon accord avec des dosages de groupes OH dans le cas de TiO_2 et des noirs de carbone par Donnet et ses collaborateurs [(9), (10)]. Ces résultats ont permis ainsi *pour la première fois d'atteindre des valeurs expérimentales* correspondant au formalisme général (11) des oxydes actifs $MnO_{n-z'}(OH)_{2z'} - mH_2O$. Pour des valeurs de n allant de 2 (cas de βMnO_2) à 1,91 environ (cas de γMnO_2), nous avons pu déterminer des valeurs de z allant de 0 à 0,01 environ. Ceci correspond à des quantités de OH superficiels exprimées en mole/g^{-1} allant de 0 (βMnO_2) à $2,1.10^{-4}$ (γMnO_2). Ainsi les groupes OH, mis en évidence expérimentalement par divers auteurs (5) étant dosables chimiquement, il est possible d'en déduire par notre méthode non distructrice une échelle de réactivité, tout à fait comparable à celle obtenue par des mesures purement électrochimiques (12) de la réactivité intrinsèque.

On observe de plus que si le degré z varie relativement peu ceci indique, d'après les études thermogravimétriques et le formalisme général (12), qu'on a une variation élevée du degré d'hydratation mH_2O. Par contre, le pourcentage des groupes OH superficiels varie assez fortement car il suit comme nous l'avons déjà signalé la variation de surface B. E. T. Ceci peut donc être important pour la réactivité électrochimique des bioxydes, de même que le degré d'hydratation m entraîne un accroissement de l'eau de constitution qui influe alors sur l'état cristallin, donc sur la surface B. E. T. En effet on constate par rayons X que pour des degrés d'hydratation m élevés, la cristallinité est nettement moins bonne, mais la surface spécifique plus élevée.

Il y a donc là un ensemble de faits nouveaux importants qui peuvent être en relation avec d'autres caractéristiques telles que valeur du courant d'échange et des coefficients de transfert des réactions électrochimiques qui caractérisent du point de vue de la cinétique électrochimique la réactivité d'un composé.

La méthode appliquée nous paraît donc préférable aux méthodes chimiques souvent pratiquées qui sont destructrices, ou à des méthodes électrochimiques dont les résultats peuvent varier suivant les conditions techniques d'obtention et qui masquent par conséquent la réactivité intrinsèque du bioxyde.

On peut enfin d'après la dimension moyenne des groupes OH habituellement admise, obtenir un ordre de grandeur de la surface réactive électrochimique par rapport à la surface mesurée par méthode B.E.T. Par exemple pour un bioxyde γ caractérisé par z égal à 0,01 et contenant $2,1.10^{-4}$ moles de groupe OH superficiels par gramme de bioxyde, on trouve que la sur-

face B.E.T. est de l'ordre de 10 fois la surface réactive recouverte par des groupes OH de surface.

(*) Séance du 24 avril 1967.
(1) R. Vignaud et J. Brenet, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3362.
(2) K. Le Tran et J. Brenet, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1.
(3) J. Brenet et A. M. Briot, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 521.
(4) J. Brenet et A. M. Briot, *Rev. gén. Elect.*, 61, 1952, p. 405.
(5) O. Glemser et G. Gattow, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 309, 1961, p. 1, 20 et 121.
(6) S. Brunauer, P. H. Emmett et E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 309.
(7) J. Brenet et A. Heraud, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1598.
(8) J. Brenet, *Proceeding of 4th international Symposium Batteries*, 1964, Pergamon Press, Londres, 1965.
(9) J. Brenet, *5 th Power Sources Symposium*, 1966, *Proceedings* (sous presse), Pergamon Press, Londres.
(10) E. Papiner et J. B. Donnet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 6, 1966, p. 2033.
(11) F. Degermann, *Thèse Docteur Ingénieur*, Strasbourg, 1964.
(12) L. Balewski, J. Brenet, G. Coeffier et P. Lançon, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 106.
(13) L. Balewski et J. Brenet, *Fall Meeting Amer. Electrochem. Soc.*, octobre 1966 (sous presse), Electrochemical Technology.
(14) J. Brenet, *Réunion du C.I.T.C.E.*, Madrid, 1956, Butterworth, Londres, 1957.

(Laboratoire d'Électrochimie
et de Chimie physique du Corps Solide de la Faculté des Sciences,
1, rue Biaise-Pascal, Strasbourg-Esplanade, Bas-Rhin.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Influence du pH et de la tension cathodique sur la formation des axes de texture des dépôts électrolytiques de nickel.* Note (*)
de MM. MICHEL FROMENT, GEORGES MAURIN et JACQUES THÉVENIN, présentée par M. Jean Wyart.

On montre que la formation des axes de texture des dépôts électrolytiques de nickel préparés à partir d'une solution de type Watts dépend essentiellement de la tension cathodique et du pH de la solution. On tente d'expliquer le désaccord entre les résultats obtenus et les prévisions théoriques de la littérature par l'existence d'un mécanisme de croissance particulier aux dépôts d'axes de texture [211] et [110].

La diffraction électronique en incidence rasante ou la difraction des rayons X en incidence oblique, montrent que les dépôts électrolytiques de nombreux métaux prennent une texture de fibre dès que l'épaisseur est suffisante pour que leurs modes de croissance ne soient plus perturbés par le phénomène d'épitaxie avec le support; un axe cristallographique commun à tous les grains du métal s'oriente alors parallèlement à la direction du champ électrique.

Pour un métal donné, on constate que la formation d'un axe de texture [*khl*] dépend de paramètres relatifs, soit à l'électrolyte (composition, pH, température), soit à l'électrolyse (densité de courant, tension cathodique). L'examen de la littérature ne permet ni de dégager les paramètres essentiels, ni d'attribuer à ceux-ci des valeurs précises relatives aux changements d'orientation. Il est alors difficile de vérifier la validité des théories qui ont été élaborées pour expliquer la formation des axes de texture dans les dépôts électrolytiques.

Nous montrerons dans cette Note que la tension cathodique et le pH sont les deux principaux paramètres qui conditionnent la formation de la texture des dépôts électrolytiques de nickel préparés à partir d'une solution usuelle de type Watts.

Cette solution a la composition suivante : 300 g/l $NiSO_4.7H_2O$; 35 g/l $NiCl_2.6H_2O$; 40 g/l H_3BO_3. Nous en faisons varier le pH entre 1 et 5 par addition d'une faible quantité d'ammoniaque ou d'acide sulfurique. La tension cathodique corrigée du terme de chute ohmique est repérée par rapport à une électrode au calomel immergée dans une solution saturée de chlorure de potassium ([1]); la formation de bulles d'hydrogène sur le dépôt rend imprécise la mesure de la tension aux fortes densités de courant. Le support cathodique est constitué par une feuille de laiton poli mécaniquement. Une fois le dépôt effectué, le laiton est dissout chimiquement pour permettre la détermination de l'axe de texture du nickel, au moyen de la diffraction des rayons X en incidence oblique. D'autre part, la structure et le faciès des dépôts sont étudiés au moyen de la microscopie électronique ([2]).

Nous avons d'abord fixé le pH de la solution à 4,5 et étudié l'influence de la densité de courant, de la tension cathodique et de la température. Nous avons repéré les différentes textures apparues par rapport aux courbes densité de courant-tension cathodique, tracées à diverses températures comprises entre 35 et 70°C. Ces courbes sont groupées sur la figure 1; elle est divisée en quatre zones correspondant aux axes de texture : [110]^A, [211], [100], [100] et [110]^B.

La diffraction des rayons X ne permet pas de distinguer les dépôts d'axes de texture [110] obtenus à faible ou à forte tension que nous désignons ici respectivement par [110]^A et [110]^B. Par contre, nous pouvons les distinguer

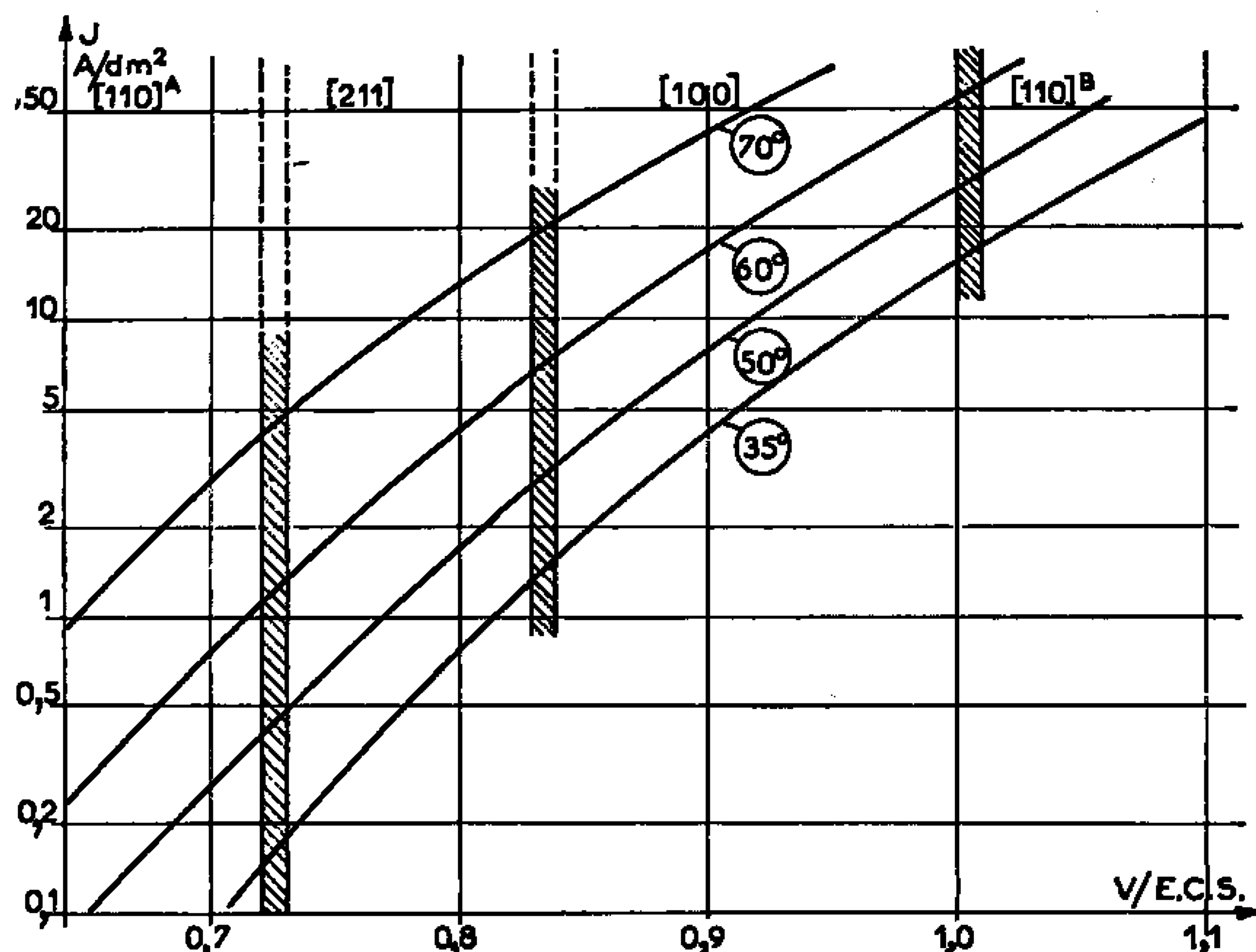


Fig. 1. — Axes de texture des dépôts électrolytiques de nickel en fonction de la tension cathodique et de la densité de courant, pour différentes températures de la solution.

par examen au microscope électronique de lames minces et de répliques de carbone. Nous avons ainsi observé que les dépôts d'axe [110]^B ne présentent pas de particularité structurale tandis que ceux ayant un axe [110]^A sont caractérisés par la présence de groupements organisés de plans de macle qui induisent la croissance préférentiellement suivant la direction [110]. Ces plans de macle sont, soit rassemblés parallèlement les uns aux autres au centre des grains, soit disposés par 5 en étoile et confèrent aux grains une symétrie globale d'ordre 2 ou 5 suivant les cas.

Les quatre zones correspondant aux divers axes de texture sont définies en fonction de la tension et indépendemment de la température (*fig.* 1). Les frontières séparant les différentes zones sont rectilignes, parallèles à l'axe des courants et ont une largeur d'environ 10 mV à cause de l'incertitude expérimentale et de la possibilité de coexistence de deux orientations préférentielles aux frontières.

Les tensions auxquelles s'effectuent les changements d'orientations ne sont pas modifiées par la présence de faibles quantités de certaines

substances organiques inhibitrices de l'électrocristallisation. Par exemple, si l'on ajoute à la solution de Watts (pH 4,5, $t = 50^\circ C$) 2 mM/l de butyne-2 diol-1.4 le changement d'orientation [211]-[100] s'effectue à une tension cathodique qui reste constante et égale à 835 ± 5 mV (E. C. S.) alors que la densité de courant a varié de 3 à 1 A/dm².

Nous pouvons en conclure que la tension cathodique, corrigée de la chute ohmique, est un paramètre essentiel de l'électrocristallisation du nickel.

En fixant la tension cathodique et en faisant varier le pH de la solution, nous obtenons de nouvelles séquences d'orientations. Pour préciser

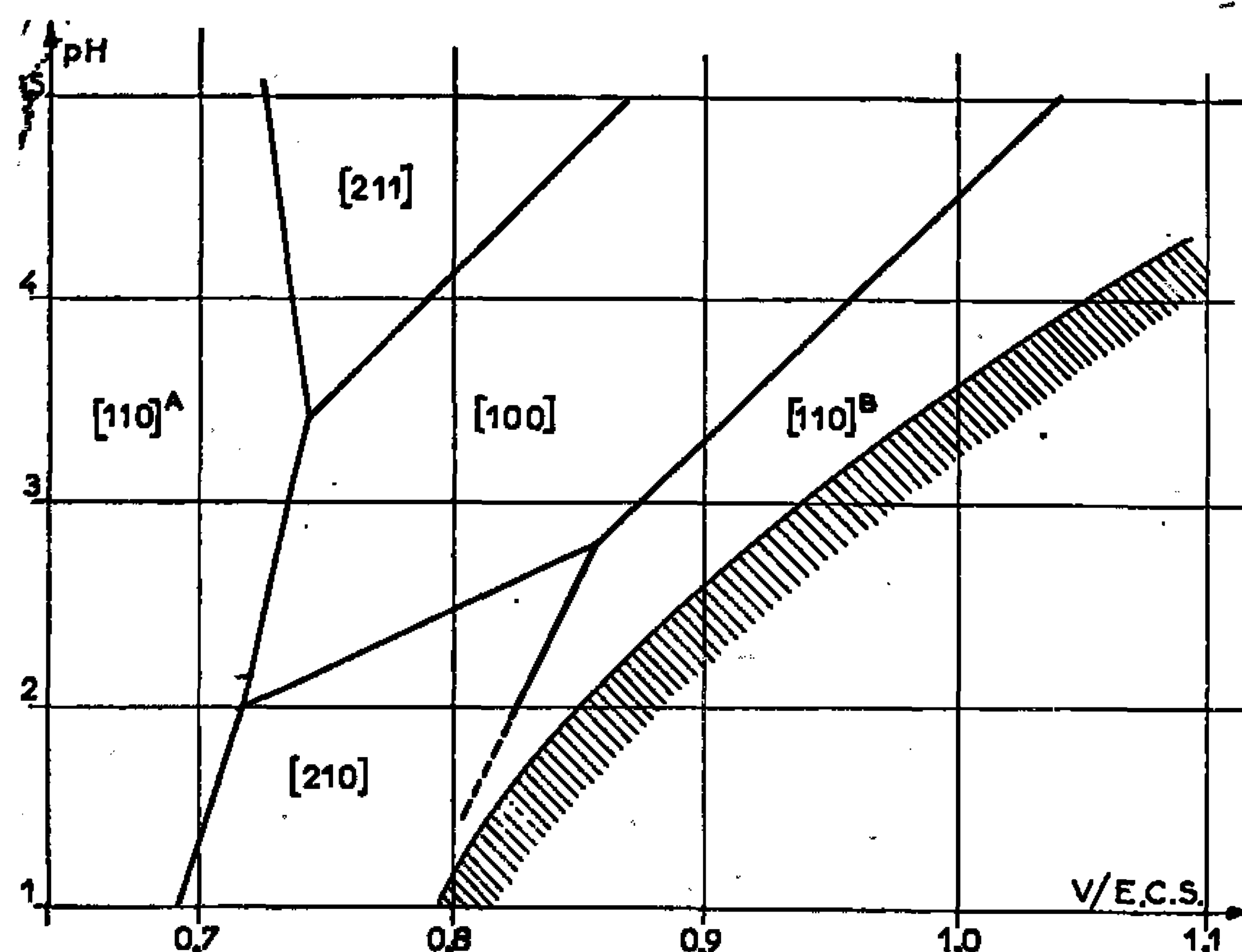


Fig. 2. — Axes de texture des dépôts électrolytiques de nickel en fonction de la tension cathodique et du pH de la solution; le métal ne se dépose plus dans les conditions correspondant à la zone hachurée.

l'influence de ce dernier paramètre, nous avons étudié environ 200 dépôts de nickel effectués à des tensions comprises entre 0,630 et 1,100 V/E. C. S. et à des pH compris entre 1 et 5. Hors de ces limites, le nickel se dépose difficilement. Comme on peut le voir sur la figure 2, nous avons trouvé cinq zones correspondant aux axes de texture : $[110]^A$, [211], [210], [100], $[110]^B$.

Les frontières séparant les différentes zones ont une largeur d'environ 10 mV. Elles sont sensiblement linéaires et se rejoignent en trois points triples. Les mesures effectuées dans la région proche de la frontière entre les zones [210] et $[110]^B$ sont très peu reproductibles à cause de l'instabilité du pH et du fort dégagement d'hydrogène qui affecte la mesure de la tension cathodique d'une grande incertitude.

Selon Reddy et Rajagopalan ([3]), la formation des axes de texture est liée aux vitesses relatives de croissance des facettes cristallines que l'adsorption de l'hydrogène peut modifier. Ainsi, une augmentation de la température tendrait à faire apparaître successivement les orientations

préférentielles [210], [100] et [110]; une augmentation de la densité de courant agirait faiblement dans le même sens. Cette conception attribue à la température une influence que nous n'avons pas constatée et elle ne rend pas compte de l'existence des orientations préférentielles [211] et $[110]^{A}$.

D'autres auteurs admettent que les dépôts électrolytiques sont engendrés exclusivement par des germes bidimensionnels. On peut alors calculer leur énergie de formation en fonction de la tension cathodique (4). Le nickel, métal cubique à faces centrées, devrait alors présenter successivement les orientations préférentielles [111], [100], [110], [311] et [210] lorsque la tension cathodique croît. Cette séquence d'orientations préférentielles ne coïncide pas avec nos résultats quel que soit le pH et ne comprend pas l'orientation [211]. Ceci pourrait s'expliquer par l'influence de l'hydrogène adsorbé sur le mécanisme de nucléation et par l'existence d'autres modes de croissance. En particulier nous avons mis en évidence que les dépôts d'axes de texture [211] et $[110]^{A}$ croissent suivant un mécanisme impliquant la présence simultanée de groupements particuliers de plans de macle et de certains faciès (5). Ce mécanisme de nucléation qui s'effectue à faible tension cathodique nécessite probablement une énergie moindre que la nucléation bidimensionnelle.

(*) Séance du 24 avril 1967.

(1) M. L. Boyer, M. Keddam et Ph. Morel, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1409.
(2) G. Maurin et M. Froment, *Mét. Corr. Ind.*, n° 487, 1966, p. 102.
(3) A. K. N. Reddy et S. R. Rajagopalan, *J. Electroanal. Chem.*, 6, 1963, p. 141, 153 et 159.
(4) N. A. Pangarov, *J. Electroanal. Chem.*, 9, 1965, p. 70.
(5) G. Maurin et M. Froment, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 981.

(Laboratoire de Physique des Liquides et d'Électrochimie, Faculté des Sciences, 9, quai Saint-Bernard, Paris, 5e.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Courbe électrocapillaire et capacité de double couche d'une électrode à goutte de mercure tombante.* Note (*) de Mme CHANTAL CACHET, MM. ISRAËL EPELBOIN, JEAN-CLAUDE LESTRADE et PAUL RAVEL, présentée par M. René Lucas.

En présence de *n*-pentanol-1 dans une solution normale de KCl, on observe des pics d'adsorption-désorption au voisinage desquels la capacité différentielle présente une dispersion. La relation de Lippmann permet alors d'utiliser les courbes électrocapillaires pour trouver la limite basse fréquence de cette dispersion.

La capacité différentielle de double couche d'une électrode à goutte de mercure, C, se détermine à partir de mesures en courant alternatif [(1), (2), (3)]. Nous avons déjà discuté les problèmes relatifs à ces mesures [(4), (5)] et dans cette Note, nous comparerons les résultats obtenus par cette méthode à ceux qu'on déduit du relevé des courbes électrocapillaires. Cette comparaison peut s'effectuer en utilisant la relation de Lippmann entre la charge de l'électrode et les variations de tension superficielle avec le potentiel E (6), relation qui conduit à

$$C = -\frac{d^2\sigma}{dE^2}.$$

Malgré les erreurs impliquées par cette double dérivation, D. C. Grahame [(2), (3)] a trouvé un bon accord entre les capacités mesurées à 1000 Hz et les valeurs de $(-d^2\sigma/dE^2)$ calculées à partir des valeurs expérimentales publiées par G. Gouy (7), ceci dans le cas où la solution ne contient qu'un électrolyte indifférent. A notre connaissance, une comparaison directe de ce type n'a jamais été effectuée quand la présence de substances organiques dans la solution entraîne l'apparition de pics d'adsorption-désorption dans la variation de C avec le potentiel. Pour cette étude, il nous a paru nécessaire de déterminer simultanément σ et C sur une même électrode. Celle d'Heyrovsky, à goutte de mercure tombante, permet d'accéder à σ par une mesure de l'intervalle de temps τ séparant la chute de deux gouttes successives, les quantités τ et σ étant pratiquement proportionnelles (8), à des termes correctifs près (9).

Un dispositif électronique entièrement transistorisé, réalisé au laboratoire (10) selon une technique déjà proposée (11), permet d'enregistrer simultanément, pour chaque goutte, τ et le module $|Z|$ de l'impédance à une fréquence donnée, ceci tout en effectuant un balayage linéaire du potentiel qui peut être choisi suffisamment lent (0,05 V/mn). Si la fréquence du signal alternatif est assez basse, de l'ordre de 20 Hz, on peut négliger la résistance de l'électrolyte devant l'impédance $(jC\omega)^{-1}$ de la capacité, tout au moins en première approximation. Les résultats présentés ici ont été obtenus avec un capillaire siliconé, afin d'éviter l'infiltration d'électrolyte.

Sur la figure 1 A sont portés les résultats obtenus avec une solution normale de KCl. La capacité, calculée à partir du module de l'impédance mesuré à 20 Hz, est en accord avec les données de la littérature ([12]). Les valeurs de $(-d^2\sigma/dE^2)$, portées sur la même figure, ont été obtenues de la façon suivante, en utilisant une calculatrice électronique : dans un intervalle de 0,20 à 0,25 V, on choisit cinq valeurs de σ et l'on ajuste $\sigma(E)$ à une parabole dont la courbure est déterminée par moindres carrés. La valeur obtenue représente alors une bonne approximation de $d^2\sigma/dE^2$

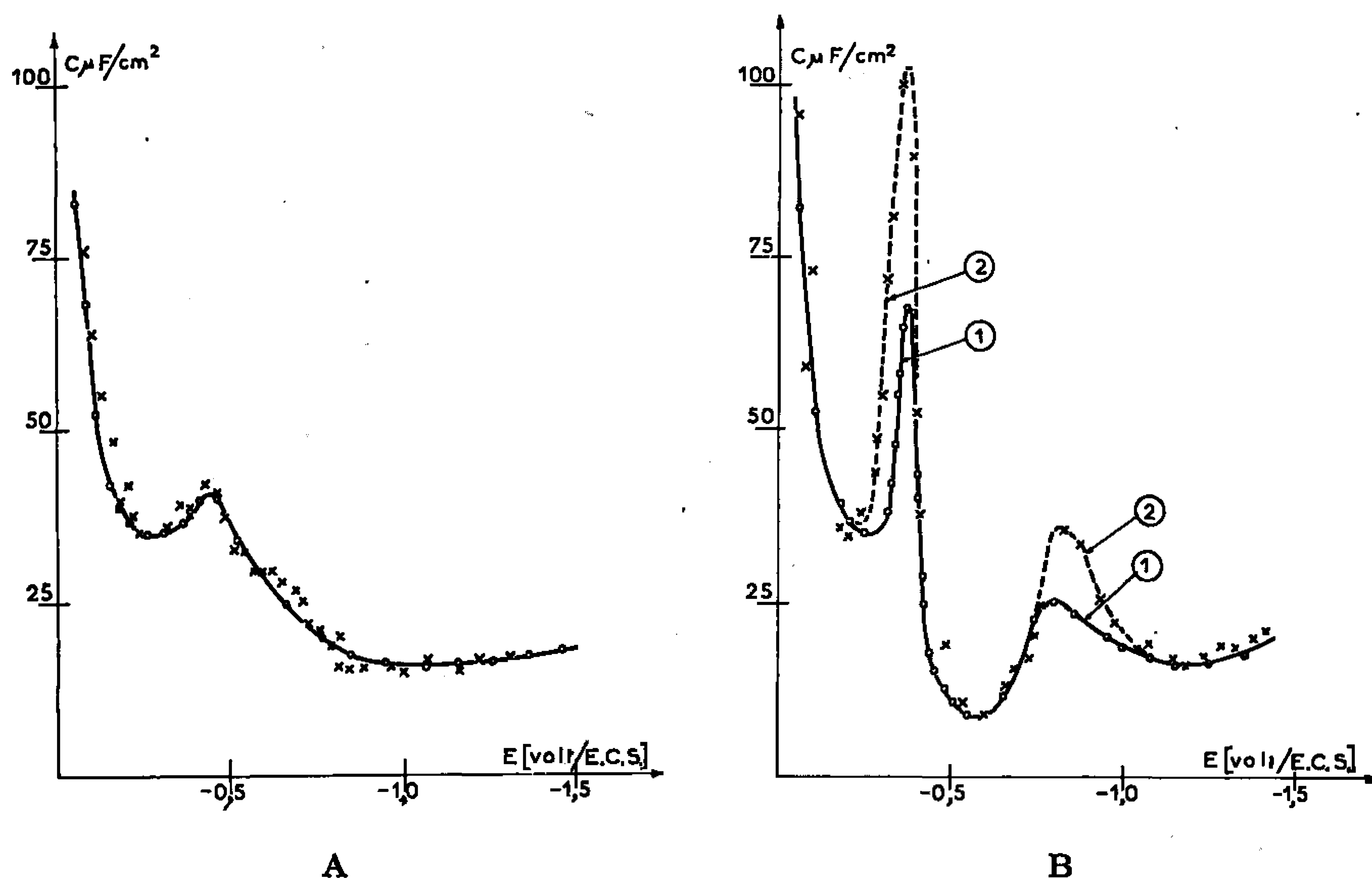


Fig. 1. — Capacité différentielle déterminée par des mesures d'impédances à 20 Hz (○) et valeurs calculées de $-d^2\sigma/dE^2$ (×) pour les solutions suivantes :
A. KCl (1 N).
B. KCl (1 N), *n*-pentanol-1 (0,01 mole/l).

pour la valeur de E correspondant à la goutte médiane. Les capacités ainsi déduites de la courbe électrocapillaire ne s'écartent jamais de plus de 10 % des capacités déterminées à 20 Hz.

En présence de *n*-pentanol-1, à la concentration de 0,01 mole/l, on obtient les courbes (1) et (2) de la figure 1 B. La détermination de la capacité à partir des mesures en courant alternatif à 20 Hz [courbe (1)] fait apparaître deux pics d'adsorption-désorption, déjà signalés pour cet alcool ([12]). On les retrouve dans la courbe (2) obtenue à partir des variations de σ, mais leur amplitude est alors notablement plus élevée. Pour interpréter cet écart, il est nécessaire de revenir sur la détermination de la capacité de double couche à partir du module d'impédance. Cette détermination suppose en effet que la variation avec le potentiel du recou-

vrement de la surface par les molécules adsorbées est instantanée vis-à-vis de la période du courant alternatif. S'il en est ainsi, l'impédance dont on mesure le module se réduit à une capacité C, indépendante de la fréquence, en série avec la résistance R de l'électrolyte ([5]). C'est effectivement ce qu'on constate en l'absence d'adjuvant; sur la figure 2 on a représenté en coordonnées bilogarithmiques (courbe *a*) les variations du module d'impédance |Z| en fonction de la fréquence entre 20 Hz et 32 kHz. Les points expérimentaux se placent à 2 % près sur une courbe caracté-

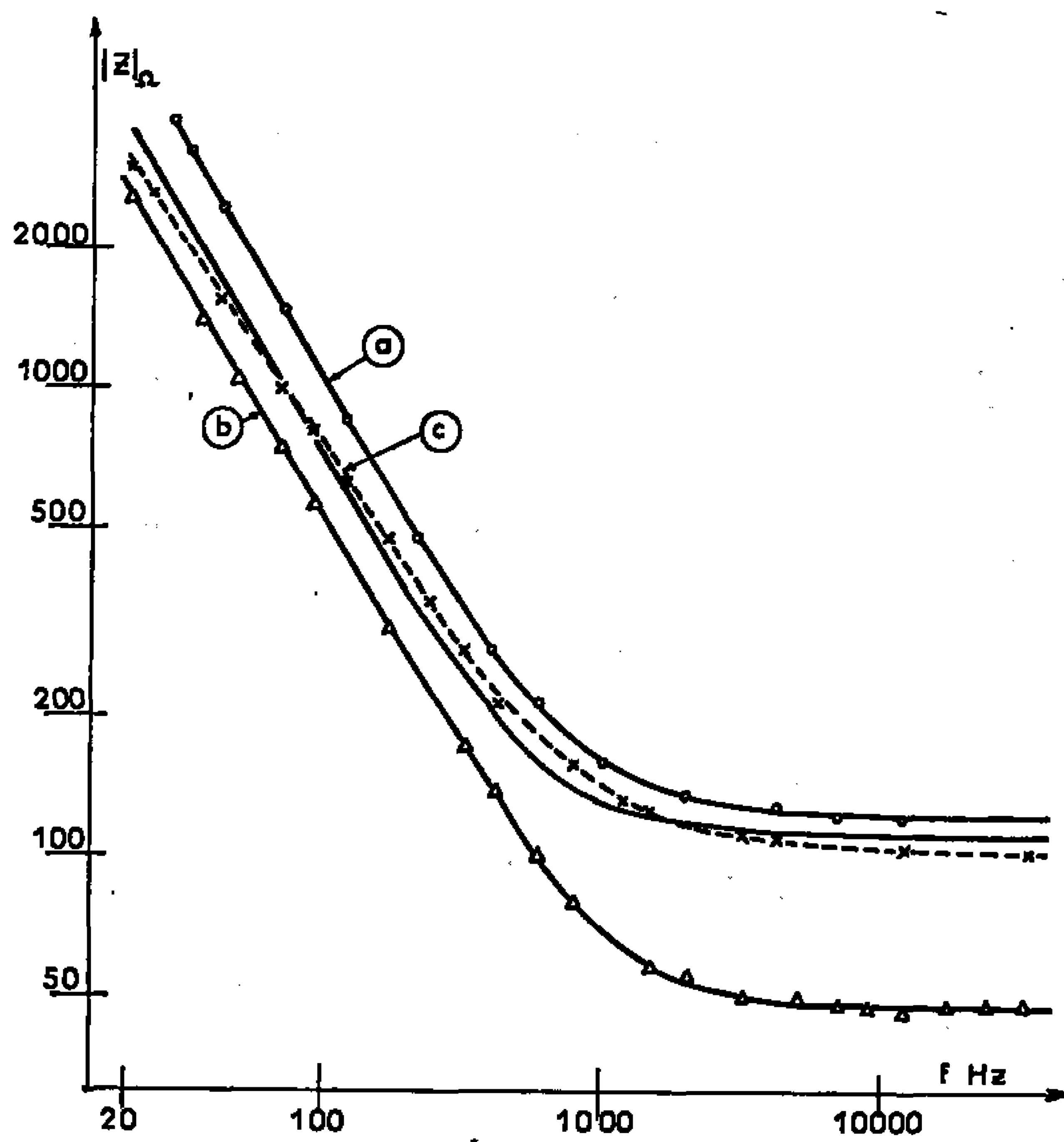


Fig. 2. — Variations du module d'impédance
avec la fréquence pour les solutions et aux potentiels suivants :
a. KCl (1 N); E = — 0,4 V/E. C. S.;
b. KCl (1 N), *n*-propanol-1 (0,3 mole/l); E = — 0,310 V/E. C. S.;
c. KCl (1 N), *n*-pentanol-1 (0,01 mole/l); E = — 0,375 V/E. C. S.

ristique d'un dipôle résistance-capacité en série. Les courbes relatives à de tels dipôles se déduisent toutes les unes des autres par translation. On peut trouver le même type d'impédance en présence d'une substance organique pour laquelle apparaissent des pics d'adsorption-désorption. C'est par exemple ce qu'on constate sur la figure 2 où l'on a porté (courbe *b*) les résultats obtenus à un potentiel correspondant à un pic, pour une solution normale de KCl contenant 0,3 mole/l de *n*-propanol-1. Par contre, dans le cas du *n*-pentanol-1 qui nous intéresse ici, on constate sur la même figure (courbe *c*), qu'il n'est pas possible de faire passer par les points expérimentaux une courbe caractéristique d'un dipôle résistance-capacité. On peut calculer par moindres carrés les valeurs les plus probables de ces éléments de circuit ; les écarts entre la courbe correspon-

dante et les valeurs de $|Z|$ mesurées sont systématiques et atteignent 8 %, c'est-à-dire dépassent de manière significative l'erreur de mesure. Dans ces conditions, si l'on assimile l'impédance d'électrode à une capacité, celle-ci n'est pas constante avec la fréquence. Les précautions étant prises pour éliminer des effets parasites comme le blindage de la goutte par le capillaire ou une infiltration d'électrolyte [5], cette dispersion de capacité peut être attribuée au fait évoqué plus haut que la variation du recouvrement avec le potentiel n'est pas instantanée, que ceci soit dû à la diffusion ou au processus d'adsorption lui-même [13]. Si cette variation reste rapide vis-à-vis de la durée de croissance de la goutte, la capacité déterminée à partir des courbes électrocapillaires, $-d^2\sigma/dE^2$, représente alors la limite basse fréquence de la dispersion envisagée. Malgré les erreurs introduites par la double dérivation, où les fluctuations aléatoires de τ jouent un rôle majeur, on voit qu'il existe un moyen d'obtenir une donnée intéressante pour la cinétique de recouvrement par les molécules adsorbées, lorsque le domaine de fréquences correspondant est trop bas pour être accessible aux mesures en courant alternatif.

(*) Séance du 24 avril 1967.

(1) M. A. Proskurnin et A. N. Frumkin, *Trans. Faraday Soc.*, 31, 1935, p. 110.
(2) D. C. Grahame, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 1207.
(3) D. C. Grahame, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 301.
(4) I. Epelboin et L. Viet, *J. Chim. Phys.*, 60, 1963, p. 857.
(5) C. Cachet, I. Epelboin, D. Schuhmann et L. Viet, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 1214.
(6) G. Lippmann, *Ann. Chim. Phys.*, 12, 1877, p. 265.
(7) G. Gouy, *Ann. Chim. Phys.*, 29, 1903, p. 145.
(8) I. M. Kolthoff et J. J. Lingane, *Polarography*, 1, chap. IV, 2e édition, Intersc. Publ., N. Y, 1952.
(9) C. Lemaire-Cachet, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1964.
(10) S. Grimnes, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1966.
(11) M. L. Boyer, *Thèse*, Paris, 1963, *Métaux, Corrosion, Industrie*, 39, 1964, p. 199.
(12) V. I. Melik-Gaikazyan, *Zhur. Fiz. Khim.*, 26, 1952, p. 560.
(13) W. Lorenz, *Z. Elektrochim.*, 62, 1958, p. 192.

(Physique des Liquides et Électrochimie,
Faculté des Sciences, 9, quai Saint-Bernard, Paris, 5e.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Diffusion dans le système fer-nickel.* Note (*) de MM. **Michel Badia** et **Alain Vignes**, présentée par M. Georges Chaudron.

Par analyse ponctuelle au microanalyseur à sonde électronique, on a déterminé les coefficients d'hétérodiffusion et d'interdiffusion dans le système fer-nickel, leurs variations avec la température et la composition. On a également étudié l'effet Kirkendall et calculé les coefficients de diffusion intrinsèques du fer et du nickel.

Dans une Note précédente (1) relative à la diffusion dans le système cobalt-nickel, nous avons montré qu'il est possible, en utilisant le microanalyseur à sonde électronique, de déterminer avec une bonne précision les coefficients d'hétérodiffusion et d'interdiffusion dans un système binaire. En utilisant la même technique expérimentale de préparation des

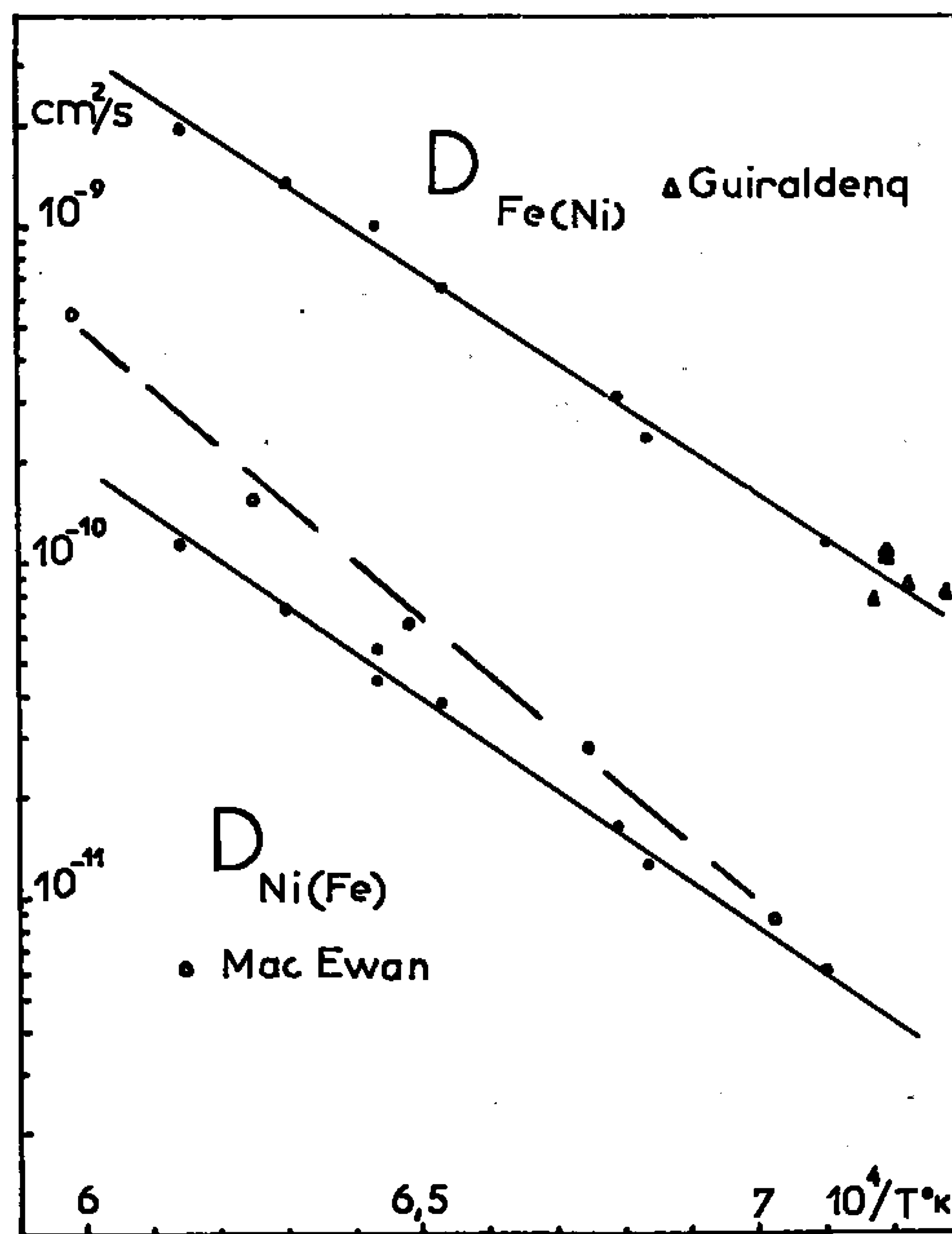


Fig. 1.

couples de diffusion, de recuits et d'analyses à la microsonde, nous avons étudié la diffusion dans le système fer-nickel entre 1136 et 1356°C.

Dans ce système, des travaux récents ont été effectués sur l'hétérodiffusion [(2), (3), (4)] sur la diffusion chimique et l'effet Kirkendall à une température (1200°C) (5), sur l'influence d'une pression hydrostatique élevée (6).

Nous avons repris l'étude de ce système pour préciser certains de ces résultats et les compléter.

Les coefficients d'hétérodiffusion, à dilution infinie, du fer dans le nickel et du nickel dans le fer, ont été déterminés par la méthode de Hall. Les valeurs obtenues à différentes températures sont reproduites sur la figure 1. Les variations de ces coefficients sont bien représentées par des

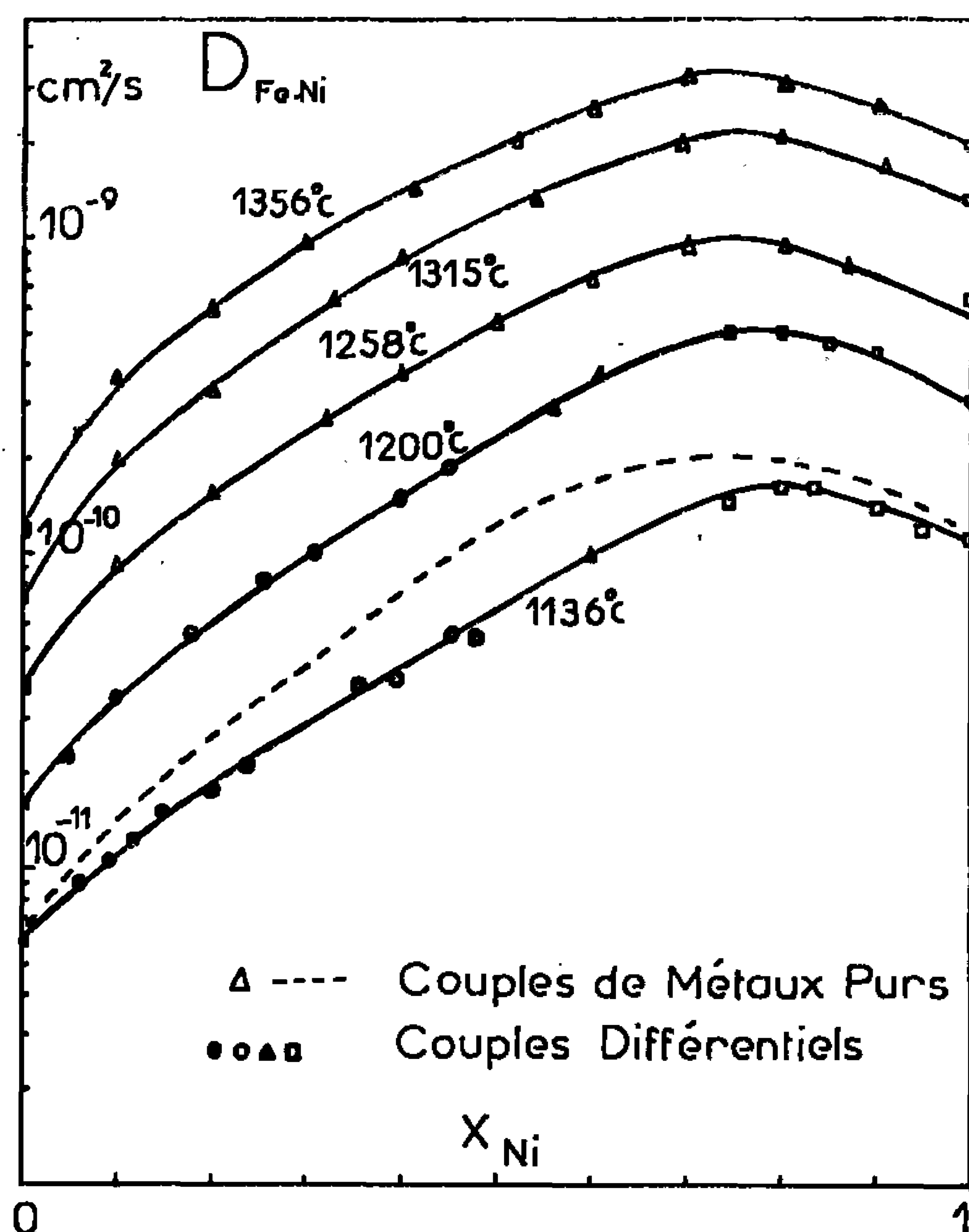


Fig. 2.

relations du type loi d'Arrhénius :

$$D^0_{Fe\,(Ni)} = 0,28 \exp\left(-\frac{60,500}{RT}\right),$$

$$D^0_{Ni\,(Fe)} = 0,06 \exp\left(-\frac{65,000}{RT}\right),$$

L'hétérodiffusion du fer dans le nickel a été étudiée par Guiraldenq ([2]), par la méthode des traceurs radioactifs, entre 900 et 1120°C. On constate un très bon accord entre nos deux séries de mesures.

En ce qui concerne la diffusion du nickel dans le fer, nos résultats sont nettement différents de ceux de Mac Ewan ([3]) et de Hirano ([4]) obtenus par traceurs radioactifs. Notons que Mac Ewan utilise la méthode de décroissance superficielle (moins précise que les méthodes de sectionnement), pour l'analyse des couples. Les mesures de Hirano sont relatives à un

domaine de température (930 à 1050°C) où la diffusion le long des joints de grains n'est pas négligeable.

A partir des courbes concentration-pénétration, on a calculé, par la méthode de Matano, les valeurs du coefficient d'interdiffusion $\mathcal{D}_{12}$ à différentes compositions. Les courbes de variation sont représentées sur la figure 2. Les valeurs ont été obtenues à partir des couples de métaux purs et de couples différentiels (gradient initial de 20 à 30 %). On constate que, au-delà de 1200°C, les deux types de couples conduisent aux mêmes valeurs du coefficient d'interdiffusion. A 1136°C, il n'en est pas de même : les valeurs déduites des couples différentiels sont nettement inférieures à celles

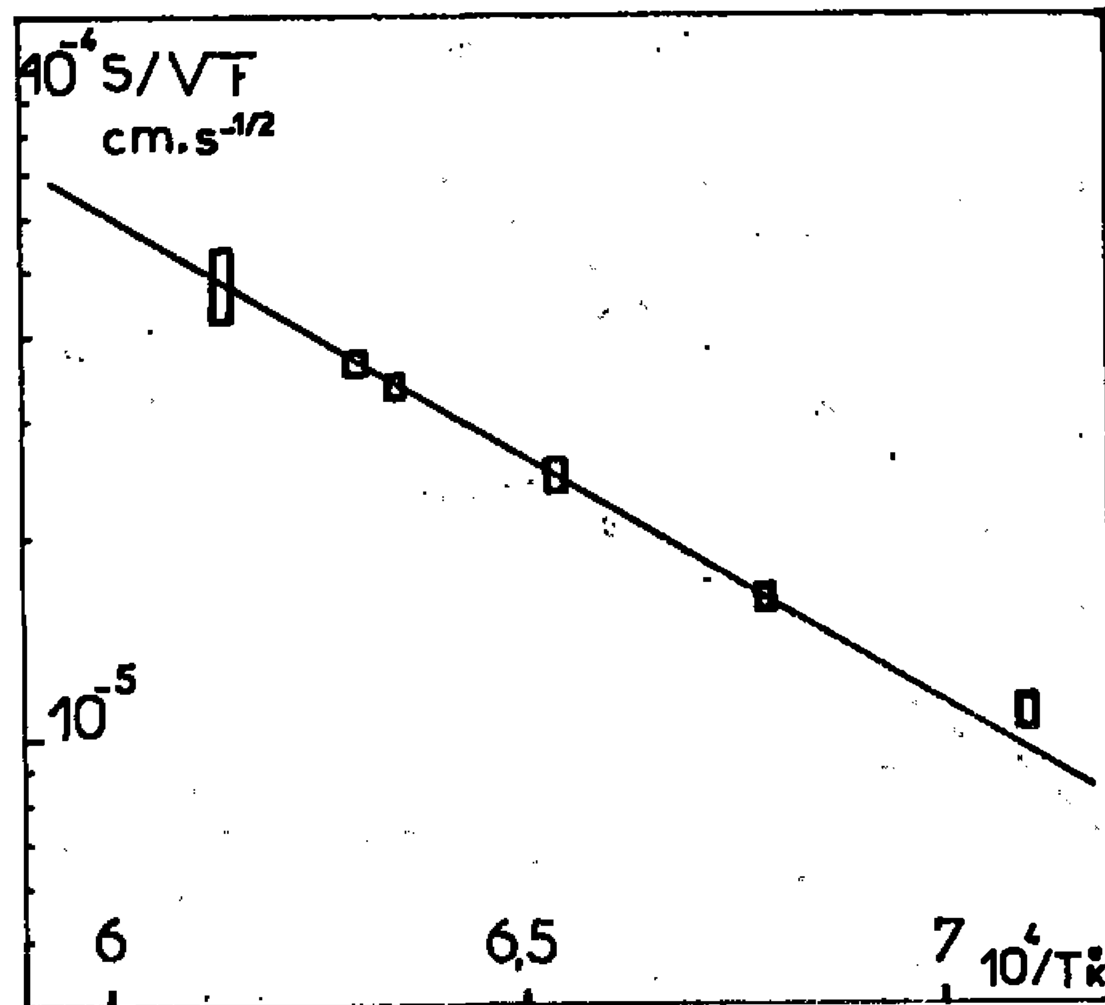


Fig. 3.

déduites des couples de métaux purs (courbe tracée en tirets sur la figure 2). L'analyse de l'écart entre les deux séries de valeurs, dû aux courts-circuits de diffusion, est en cours.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux de Goldstein ([6]), bien que ses valeurs de $\mathcal{D}_{12}$ soient plus faibles que les nôtres dans le domaine riche en fer.

L'étude de l'effet Kirkendall a été réalisée en disposant dans le plan de soudure des couples, des repères de sillimanite, dont on a mesuré le déplacement, par rapport à un plan marqué, situé hors de la zone de diffusion, dans le nickel. La composition dans le plan des repères est indépendante de la température et comprise entre 31 et 33 % de nickel.

Après recuits à différentes températures pendant une durée de t secondes, le déplacement s des repères a été mesuré; on a porté sur la figure 3 la variation de la quantité $s/\sqrt{t}$ avec la température. Cette variation est représentée par la relation

$$\frac{s}{\sqrt{t}} = 3.5 \exp\left(-\frac{35.000}{RT}\right)$$

L'énergie d'activation associée au déplacement des repères est égale à la moitié de l'énergie de diffusion pour la composition observée.

Le coefficient intrinsèque du fer, calculé par la méthode de Heumann, est environ 10 fois plus grand que celui du nickel. Nos valeurs sont en bon accord avec celles obtenues par Levasseur à 1200°C ([5]). Les variations de ces coefficients avec la température peuvent être représentées par les relations :

$$\left.\begin{array}{l} D_{Ni} = 1{,}6 \exp\left(-\dfrac{72{,}500}{RT}\right) \\ D_{Fe} = 3{,}6 \exp\left(-\dfrac{68{,}500}{RT}\right) \end{array}\right\} \text{pour} \quad x_{Ni} = 0{,}32.$$

(*) Séance du 17 avril 1967.

([1]) M. Badia et A. Vignes, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 858.
([2]) P. Guiraldenq, *Thèse*, Paris, 1964.
([3]) J. R. Mac Ewan, J. U. Mac Ewan et L. Yaffe, *Can. J. Chem.*, 37, 1959, p. 1629.
([4]) K. Hirano, M. Cohen et Blaverbach, *Acta Met.*, 9, 1961, p. 440.
([5]) J. Levasseur, *Comptes rendus*, 264, Série C, 1967, p. 380.
([6]) J. I. Goldstein, R. E. Hanneman et R. E. Ogilvie, *Trans. A. I. M. E.*, 233, 1965, p. 812.

(*École Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines de Nancy, parc de Saurupt, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Contribution à l'étude de la gélatinisation de la nitrocellulose par la nitroglycérine.* Note (*) de M. **Jacques Dubar**, transmise par M. Georges Champetier.

L'étude de l'équilibre de films de nitrocellulose avec des solutions de teneur variable de nitroglycérine dans le chloroforme a permis de mettre en évidence l'influence du taux d'azote, du degré de cristallinité et à un degré moindre du degré de polymérisation de la nitrocellulose sur l'équilibre. On a pu définir un « taux de pénétration » ou « taux de gélatinisation » de certains films recristallisés.

On a repris, dans le présent travail, la méthode d'étude de l'activité de la nitroglycérine dans la nitrocellulose décrite par Desmaroux [1] et Lhoste [2] consistant à mettre des films de nitrocellulose pure en contact avec des solutions de teneurs variées en nitroglycérine dans un non-solvant

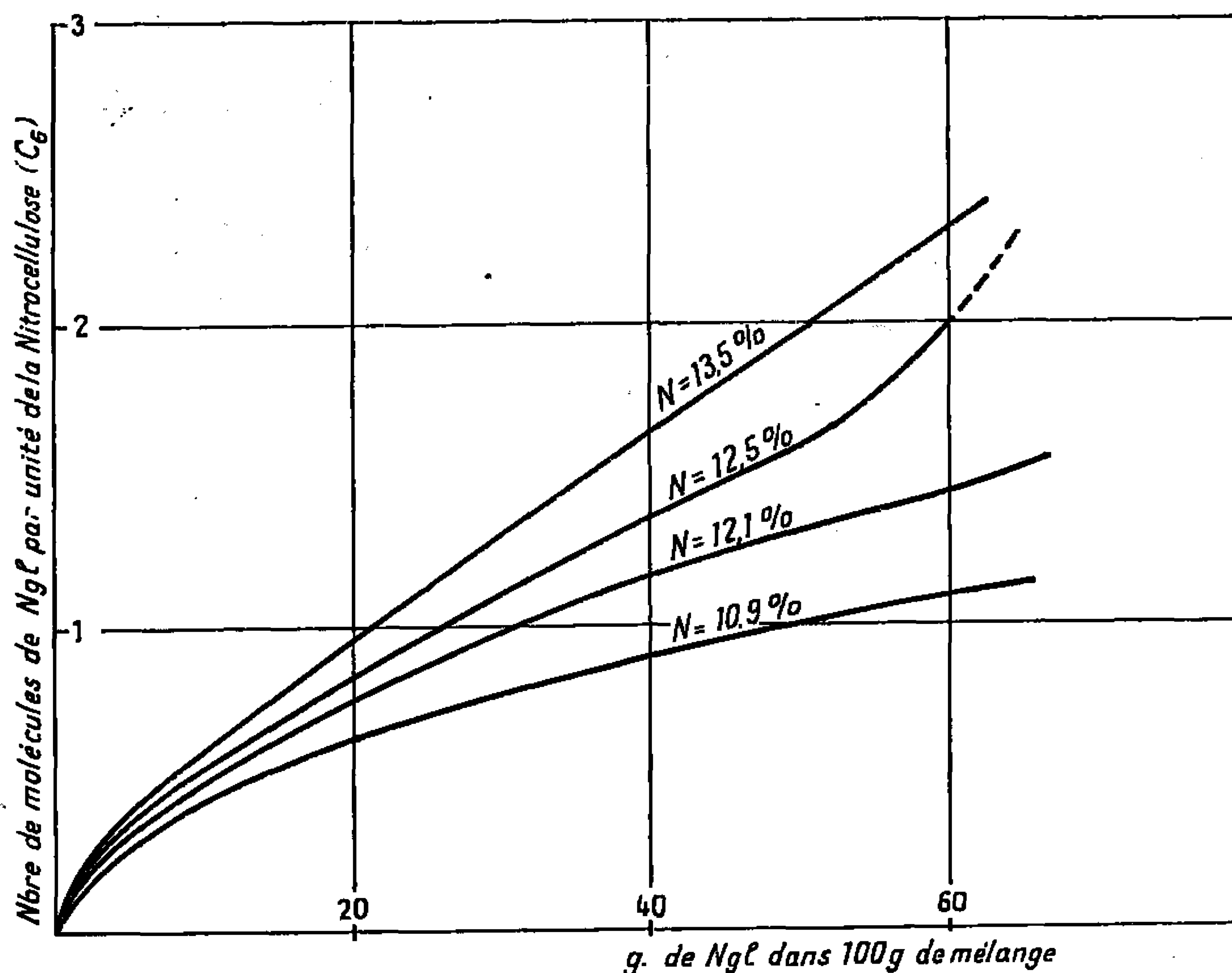


Fig. 1. — Courbes d'équilibre de films amorphes de nitrocellulose avec une solution chloroformique de nitroglycérine. Influence du taux d'azote.

de la nitrocellulose (chloroforme). Mais on a opéré avec des films sans structure cristalline décelable, préalablement plastifiés par des taux variables de nitroglycérine, et l'on a cherché la valeur de la concentration à l'équilibre par une méthode dynamique d'interpolation.

Mode opératoire. — *Fabrication des films.* — Les films sont obtenus à partir d'une solution diluée de nitrocellulose et de nitroglycérine dans l'acétone (en général, solution contenant 1,5 g de nitrocellulose et 1,5 g de nitroglycérine dans 75 cm³ d'acétone). Cette solution homogène est coulée

dans une cuve en verre, au large fond parfaitement plat et poli, puis évaporée lentement sous vide et sous courant d'azote sec. On obtient ainsi un film d'environ 5/100 de millimètre d'épaisseur contenant 50 % en poids de nitroglycérine, de très bonne tenue mécanique, lisse et parfaitement transparent. Ce film n'est pas biréfringent et son diagramme de diffraction de rayons X ne montre aucune trace de la structure originelle des fibres de la nitrocellulose utilisée. Pour cette raison ce film est baptisé « amorphe »

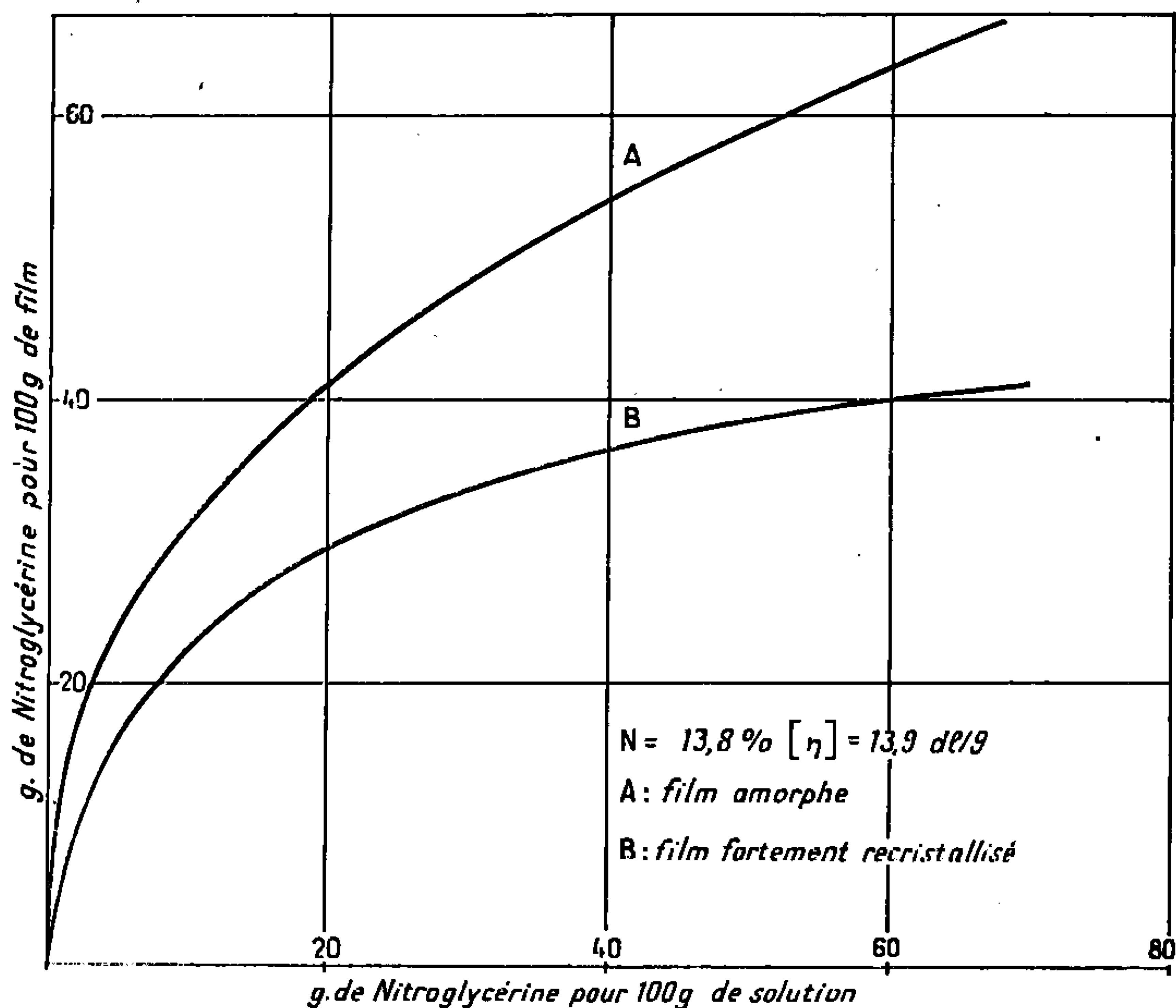


Fig. 2. — Courbe d'équilibre de films de nitrocellulose avec une solution chloroformique de nitroglycérine. Influence du degré de cristallinité.

dans ce qui suit. Son allongement à la rupture peut atteindre 30 %. Sa teneur en acétone résiduelle est très faible et n'a pu être mesurée exactement. Certains films ont été fabriqués sans nitroglycérine. Ils sont en général translucides ou blanchâtres et dits « recristallisés ».

Dosage de la nitroglycérine dans les films. — La teneur du film en nitrocellulose est obtenue par extraction à l'acide acétique à 70 %, élimination de l'acide à l'eau à 80° et séchage. La teneur en nitroglycérine est obtenue par différence ou par dosage de l'extrait acétique.

Remarque. — Cette méthode d'enlèvement de la nitroglycérine permet en général d'obtenir des films de nitrocellulose pure ayant gardé la structure « amorphe » définie ci-dessus; l'obtention directe de tels films est plus difficile, surtout pour les forts taux d'azote où une recristallisation partielle est presque inévitable.

Mise en contact. — Une masse connue (en général voisine de 500 mg) d'un film amorphe de teneur connue en nitroglycérine est introduite dans une fiole conique à bouchon rodé normalisé comportant un manchon de téflon pour assurer l'étancheité et contenant environ 200 g de mélange de nitroglycérine et de chloroforme de teneur connue; la fiole est placée dans un bain thermostaté à 20°C. Après un temps de contact donné (en général 5 jours) la fiole est pesée, et le film retiré, essuyé rapidement et avec soin

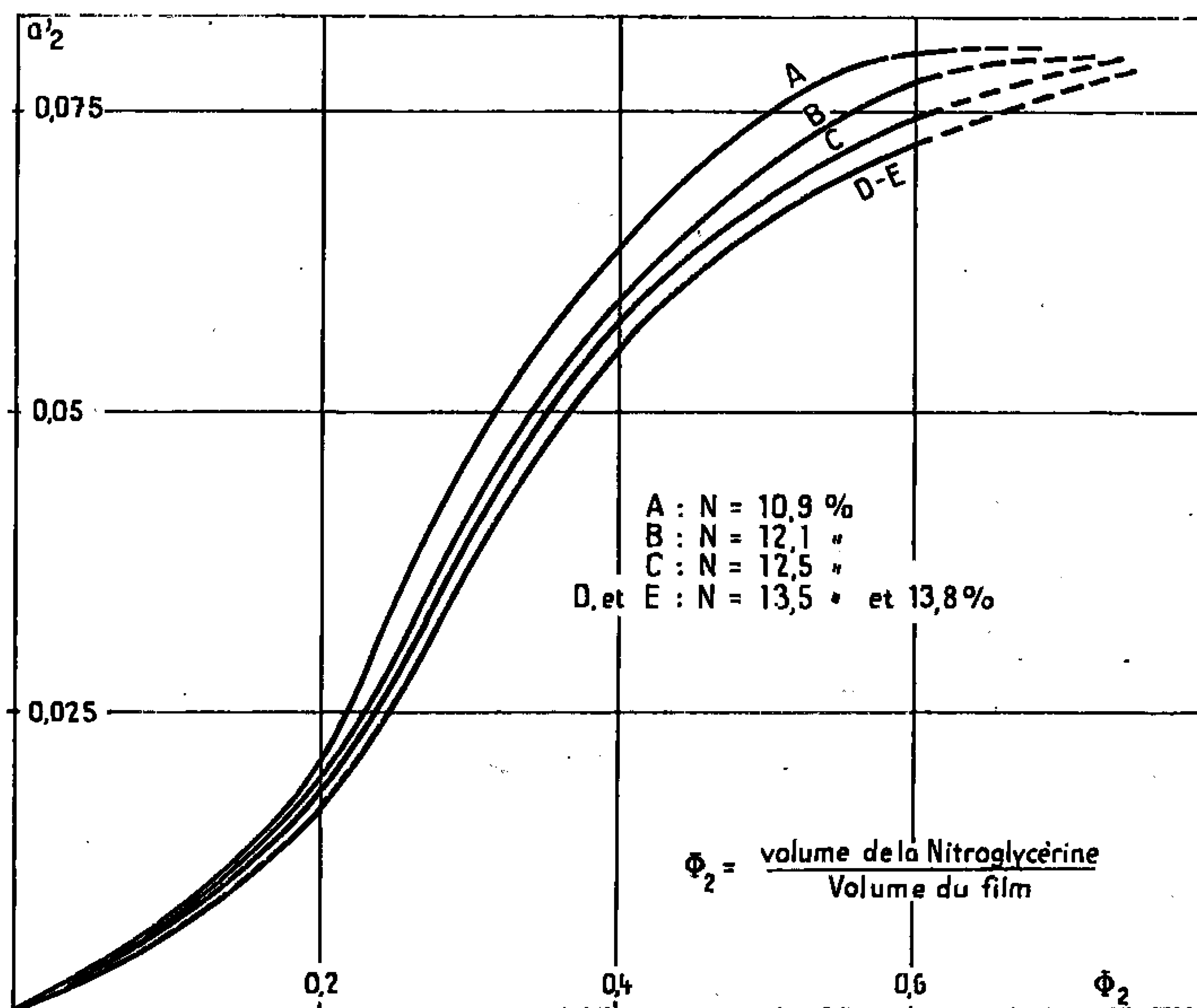


Fig. 3. — Activité de la nitroglycérine dans les solutions chloroformiques en équilibre avec des films de concentration volumique en nitroglycérine Φ_2. Influence du taux d'azote.

pour éliminer toute la nitroglycérine superficielle. Il contient encore une certaine masse de chloroforme qui s'évapore rapidement. On le pèse à intervalles réguliers. La courbe de perte de masse devient rapidement une droite de faible pente à cause de l'évaporation lente de la nitroglycérine. On extrapole cette droite jusqu'au temps zéro. L'opération est recommencée avec des solutions de contact de teneurs différentes en nitroglycérine. Le taux exact de la nitrocellulose dans le film est déterminé par extraction à la fin des opérations. La teneur en eau des films (0,5 % environ) est négligée. La précision des mesures est de 2 à 3 %.

Résultats. — En déterminant par interpolation la composition pour laquelle le film n'échange pas de nitroglycérine avec la solution chloroformique on évite les défauts de mise en équilibre signalés par Lhoste. On constate que pour une nitrocellulose donnée, il existe une courbe d'équi-

libre avec de telles solutions de teneur en nitroglycérine allant jusqu'à 60 % en poids. Les caractéristiques des nitrocelluloses étudiées sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Caractéristiques des nitrocelluloses utilisées (linters nitrés) :

	Échantillons.				
	A.	B.	C.	D.	E.
Taux d'azote (%).......	10,9	12,1	12,5	13,5	13,8
Viscosité spécifique (dl/g) dans l'acétate de butyle à 25°................	4,19	4,34	4,19	3,65	13,9
D. P. moyen...........	850	750	650	400	1500

Cette courbe dépend du taux d'azote de la nitrocellulose (*fig.* 1). Elle ne paraît pas dépendre sensiblement du D. P. : les courbes des échantillons D et E sont confondues. Des essais ont été effectués également avec des films plus ou moins recristallisés. On constate que le degré d'organisation résiduelle a une forte influence sur l'équilibre, pour une nitrocellulose de taux d'azote et de D. P. donnés. La figure 2 donne un exemple de ce phénomène. La comparaison des courbes pour les films amorphes et cristallisés permet de définir un « taux d'accessibilité du film » à la nitroglycérine ou « taux de gélatinisation » en faisant le rapport des ordonnés des deux courbes pour une activité donnée de la solution chloroformique. En supposant que la nitroglycérine ne pénètre pas dans les parties organisées des films cristallins, on définit ainsi une mesure du degré de cristallinité de ces films. Dans l'exemple de la figure 2 ce taux de cristallinité est d'environ 30 %, dépendant légèrement de l'activité de la solution (la frontière entre les zones accessibles et inaccessibles à la nitroglycérine varie quelque peu avec l'activité de la nitroglycérine).

L'activité a'_2 de la nitroglycérine dans la solution chloroformique (rapportée à la solution infiniment diluée dans le chloroforme prise comme état standard) a été mesurée par Desmaroux ([1]). Si on la représente en fonction de la concentration volumique des films amorphes à l'équilibre, on obtient les courbes de la figure 3.

En négligeant la faible quantité de chloroforme qui pénètre dans la phase film, cette activité représente également celle de la nitroglycérine dans les films. Cette hypothèse n'est valable qu'en première approximation.

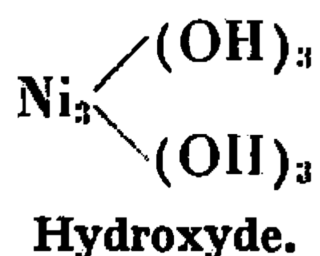
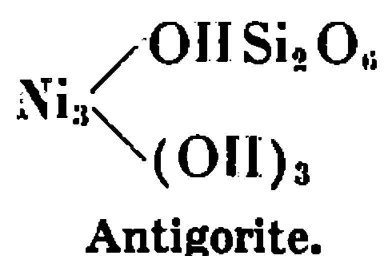
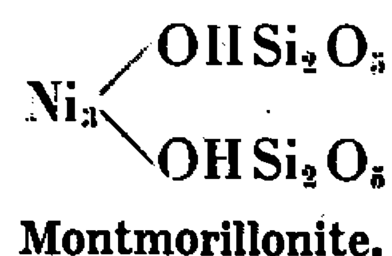
(*) Séance du 10 avril 1967.

([1]) J. Desmaroux, *Mémorial des Poudres*, 24, 1930, p. 86 et 24, 1930, p. 211.
([2]) P. Lhoste et O. Naud, *Mémorial des Poudres*, 42, 1960, p. 205.

(*Institut National de Recherches Appliquées,
12, quai Henri-IV, Paris, 4e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la préparation et la structure de l'antigorite et de la montmorillonite de nickel.* Note (*) de MM. **Guy-Antonin Martin, Boris Imelik** et **Marcel Prettre**, Correspondant de l'Académie.

Dans la nature, il existe deux silicates basiques de nickel : la garniérite, ou antigorite de nickel et la pimélite, ou montmorillonite de nickel (1). Leur structure dérive de celle de l'hydroxyde, certains ions OH étant remplacés par des tétraèdres SiO_4 selon les formules suivantes :

Hydroxyde. Antigorite. Montmorillonite.

La montmorillonite de nickel synthétique bien cristallisée n'a, à notre connaissance, jamais été préparée. En chauffant en autoclave des coprécipités de silice et d'hydroxyde de nickel et en variant le rapport Ni/Si, Van Eijk Voorthuijsen et Franzen (2) ont obtenu des composés dont la structure se rapproche de celle des silicates basiques naturels. Toutefois, ces composés contenaient des quantités importantes d'ions étrangers, en particulier de potassium. De plus, étant très mal cristallisés, ils ne se prêtaient pas à une étude de la structure. S. Caillère et coll. (2) ont obtenu l'antigorite et la montmorillonite de nickel, également mal cristallisées, en chauffant dans un ballon de pyrex des solutions d'acétate de nickel et de divers sels.

En traitant à 200°C l'hydroxyde de nickel dans un tube de verre scellé Feitknecht et Berger (3) ont obtenu un mélange d'antigorite de nickel et d'hydroxyde de ce métal. Longuet-Escard (4) a préparé par une méthode semblable de l'antigorite de nickel pure et a précisé la structure et la composition chimique de ce silicate. Enfin, D. M. Roy et R. Roy (5) ont également préparé une antigorite de nickel. Les distances interréticulaires obtenues par la méthode de Debye-Scherrer pour l'antigorite de nickel synthétique données par ces différents auteurs et nous-mêmes sont résumées dans le tableau I.

Les silicates basiques synthétiques de nickel sont parfois utilisés comme ascendants de catalyseurs pour la préparation des masses de contact de nickel supportées par la silice. Il est évidemment intéressant d'obtenir des composés purs et, dans ce but, nous avons cherché à mettre au point une méthode de synthèse qui nous permette d'obtenir, soit l'antigorite, soit la montmorillonite de nickel bien cristallisées et contenant un minimum d'impuretés. Nous nous sommes inspirés des travaux de nos prédécesseurs en effectuant la réaction à l'état solide entre SiO_2 et $Ni(OH)_2$ en présence de vapeur d'eau. En tenant compte cependant du fait que la réactivité

TABLEAU I.

Valeurs de Feitknecht (Å.)	Valeurs de Longuet-Escard (Å).	Valeurs de Roy et Roy (Å).	Valeurs observées (Å).
7,25	7,35	7,26	7,23
4,60	4,52	4,2	4,57
3,64	3,58	3,629	3,615
2,68	2,65	–	2,645
2,50	2,51	2,50	2,495
2,15	2,16	2,14	2,15
1,77	1,72	–	1,725
1,54	1,52	1,52	1,525
1,49	–	–	–
1,31	1,30	–	1,310

TABLEAU II.

Antigorite du nickel.			Montmorillonite de nickel.		
d_{obs} (Å).	d_{calc} (Å).	h, k, l.	d_{obs} (Å).	d_{calc} (Å).	h, k, l.
7,23	7,23	0 0 1	9,32	9,34	0 0 1
4,57	4,57	0 2 0	4,525	4,525	0 2 0
	4,57	1 1 0			
3,615	3,615	0 0 2	3,11	3,110	0 0 3
2,645	2,640	1 3 0	2,635	2,635	2 0 0
	2,645	2 0 0			
2,495	2,497	1 2 2	2,515	2,53	2 1 0
	2,480	2 0 1		2,52	1 3 1
2,15	2,15	1 1 3	2,28	2,28	2 2 0
	2,15	0 2 3		2,29	2 0 2
1,725	1,728	3 1 0	1,725	1,726	3 1 0
	1,712	3 0 1		1,725	3 0 1
1,525	1,525	0 6 0	1,52	1,522	3 3 0
	1,525	3 3 0			
1,310	1,32	4 0 0	1,314	1,316	4 0 0

des solides est plus grande à l'état divisé, nous avons utilisé, au lieu d'un tube de verre comme source de SiO_2, une silice (aérosil de fabrication « Degussa ») à grande surface (230 m^2/g). On évite ainsi en même temps la contamination des préparations par les ions étrangers, puisque l'aérosil ne contient que de très faibles quantités d'impuretés. L'hydroxyde de nickel utilisé a également une surface spécifique importante (50 m^2/g) et a été obtenu par la méthode préconisée par Teichner et Merlin ([6]) qui permet d'obtenir des préparations de grande pureté. Des mélanges de ces composants finement broyés sont soumis après addition d'eau à un traitement hydrothermique prolongé (120 h) à 350°C, dans un autoclave en acier inoxydable. Si les constituants sont mélangés dans les proportions stœchiométriques (Ni/Si = 0,75 pour la montmorillonite et 1,5 pour l'antigorite), on obtient les silicates basiques correspondants assez bien

cristallisés et exempts d'autres phases comme l'indiquent les diagrammes des rayons X. Si les proportions stœchiométriques ne sont pas respectées, on observe, suivant le cas, la formation des mélanges d'antigorite et $Ni(OH)_2$, antigorite et montmorillonite, etc.

Les distances interréticulaires observées permettent de déterminer pour les deux composés une maille orthorhombique avec $a = 5,29$ Å; $b = 9,14$ Å; $c = 7,23$ Å pour l'antigorite et $a = 5,27$ Å; $b = 9,05$ Å; $c = 9,34$ Å pour la montmorillonite de nickel. Les distances interréticulaires, calculées à partir de ces mailles, en excellent accord avec les valeurs expérimentales, ainsi que les indices de Miller correspondants sont donnés dans le tableau II. Les mesures de densité indiquent que, pour les deux silicates basiques, il y a deux molécules par maille. Une maille orthorhombique dont les paramètres ont des valeurs très proches des nôtres ($a = 5,33$ Å; $b = 9,24$ Å et $c = 7,25$ Å) a été déjà proposée par Feitknecht et Berger pour l'antigorite.

En ce qui concerne l'antigorite, les diagrammes de diffraction X de nos préparations concordent bien avec celui donné par Longuet-Escard. La préparation de Feitknecht et Berger contient de l'hydroxyde et celle de Roy et Roy est mal cristallisée. Nous observons d'ailleurs des défauts de cristallisation dans nos préparations, puisque les raies de diffraction $hk0$ sont dissymétriques, indiquant que les feuillets d'antigorite ou de montmorillonite ne sont pas exactement superposés. La stabilité thermique de ces deux silicates basiques de nickel est très différente. En effet, l'analyse thermique différentielle effectuée avec une montée de température de 10°C/mn indique que l'antigorite se décompose à 560°C, tandis qu'il faut atteindre 930°C pour décomposer la montmorillonite de nickel.

(*) Séance du 24 avril 1967.

(1) K. Spangenberg, *Z. Min. u. Geol.*, 1938, p. A 289.

(2) J. J. B. Van Eijk Van Voorthuijsen et P. Franzen, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 70, 1951, p. 793; S. Caillère, S. Hénin et J. Esquevin, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 79, 1956, p. 1340.

(3) J. Feitknecht et A. Berger, *Helv. Chim. Acta*, 1942, p. 1543.

(4) J. Longuet, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 869; J. Longuet-Escard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1949, p. 155.

(5) D. M. Roy et R. Roy, *Ann. Min.*, 39, 1954, p. 957.

(6) A. Merlin et S. J. Teichner, *Comptes rendus*, 236, 1952, p. 1892.

(Institut de Recherches sur la Catalyse, C. N. R. S., 39, boulevard du Onze-Novembre 1918, Villeurbanne, Rhône.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude d'une réaction complexe.*

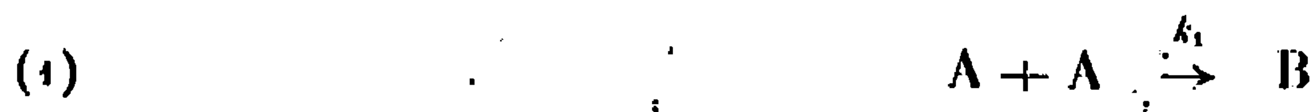
Note (*) de Mme **Dora Peschanski**, présentée par M. Paul Pascal.

Établissement d'équations cinétiques de formation d'un trimère par réactions successives et concurrentes ([1]). Application à l'étude du mécanisme de formation en solution aqueuse de l'ion $[Cr_3Ac_6(OH)_2]^+$.

Lorsqu'on dissout un sel de chrome trivalent dans l'acide acétique aqueux contenant ou non des acétates alcalins, la couleur de la solution ainsi que le pH évoluent plus ou moins rapidement. Les solutions initialement bleues deviennent d'abord violettes et puis virent au vert; l'acidité augmente. Au terme de l'évolution, les spectres d'absorption des solutions (ultraviolet et visible) présentent des particularités (non mentionnées dans la littérature) caractéristiques du spectre de l'acétate basique trinucléaire de chrome III de formule $[Cr_3Ac_6(OH)_2n(H_2O)]^+X^-$ ou $[Cr_3Ac_6O\,(n+1)\,H_2O]^+X^-$. En plus du « doublet » de Cr^{3+}, qui se situe dans le spectre du trinucléaire à 14 080 et 15 060 cm^{-1} (le coefficient d'extinction rapporté à un atome de chrome $\varepsilon = 3{,}5$ et 11), de deux bandes larges dont les maximums se trouvent à 17100 et 22 860 cm^{-1} ($\varepsilon = 33$ et 40), on observe, entre 27 400 et 30 500 cm^{-1}, quatre bandes fines à des intervalles de l'ordre de 800 à 1000 cm^{-1}, d'intensité faible (ε de 8 à 50), un coude à 36 000 et une bande à 39 700 cm^{-1} ($\varepsilon \simeq 700$).

Mais l'analyse des spectres de solutions, au cours de l'évolution, montre que l'ion trinucléaire n'apparaît qu'à la suite de la formation d'un autre composé, dont la concentration en solution passe *par un maximum à un moment donné*, ce composé étant un acétate basique dinucléaire de chrome III, de formule $[Cr_2Ac_4(OH)_2.4\,H_2O]$ que j'ai obtenu par oxydation à l'air de l'acétate chromeux. P. M. déterminé par cryoscopie : 463, 440, 452; P. M. théorique : 446.

Les proportions des espèces présentes au cours de l'évolution s'interprètent, au mieux, par la loi de vitesse qu'on obtient en admettant deux réactions bimoléculaires :



$$(1)\qquad A + A \xrightarrow{k_1} B$$

et



$$(2)\qquad B + A \xrightarrow{k_2} C,$$

où A, B, C, représentent les concentrations au temps t d'un acétate mononucléaire A, de l'acétate basique dinucléaire B et du trinucléaire de Cr III. Dans ce cas on peut écrire

$$(3)\qquad \frac{dA}{dt} = -k_1A^2 - k_2AB,$$

$$(4)\qquad \frac{dB}{dt} = \frac{1}{2}k_1A^2 - k_2AB$$

et

(5) $$\frac{dC}{dt} = k_2 AB.$$

L'homogénéité, par rapport aux variables A et B du système différentiel formé par (3) et (4), permet d'envisager sa solution générale.

Formons

(6) $$\frac{dB}{dA} = \frac{\frac{1}{2}k_1 A^2 - AB}{-k_1 A^2 - k_2 AB}.$$

En posant $B/A = \rho$ et $k_1/k_2 = r$, on a

(7) $$\frac{dA}{A} = d \ln A = -\frac{(\rho + r)\, d\rho}{\rho^2 + \rho(r-1) + \frac{r}{2}}$$

pour

(7 *bis*) $$\rho^2 + \rho(r-1) + \frac{r}{2} \neq 0.$$

L'intégration de cette équation différentielle à variables séparées donne

(8) $$\boxed{\ln A = -\frac{1}{2}\ln\left|\rho^2 + \rho(r-1) + \frac{r}{2}\right| - \frac{r+1}{2}\int \frac{d\rho}{\rho^2 + \rho(r-1) + \frac{r}{2}}.}$$

Suivant le signe du trinôme $f(r) = r^2 - 4r + 1$, qui apparaît dans la forme réduite du dénominateur du second terme, on obtient trois cas :

Premier cas : $f(r) = 0$, $r = r_1 = 2 - \sqrt{3}$ et $r = r_2 = 2 + \sqrt{3}$,

(8′) $$\ln A + \text{Cte} = -\frac{1}{2}\ln\left|\rho^2 + \rho(r-1) + \frac{r}{2}\right| + \frac{r+1}{2}\,\frac{1}{\rho + \frac{r-1}{2}}.$$

Deuxième cas : $f(r) < 0$, $2 - \sqrt{3} < r < 2 + \sqrt{3}$,

(8″) $$\ln A + \text{Cte} = -\frac{1}{2}\ln\left|\rho^2 + \rho(r-1) + \frac{r}{2}\right| - \frac{r+1}{2}\,\frac{1}{\sqrt{-\frac{1}{4}f(r)}}\,\text{Arc tg}\,\frac{\rho + \frac{r-1}{2}}{\sqrt{-\frac{1}{4}f(r)}}.$$

Troisième cas : $f(r) < 0$, $0 < r < r_1$ et $r > r_2$,

(8‴) $$\ln A + \text{Cte} = -\frac{1}{2}\ln\left|\rho^2 + \rho(r-1) + \frac{r}{2}\right| - \frac{r+1}{4}\,\frac{1}{\sqrt{+\frac{1}{4}f(r)}}\ln\left|\frac{\rho + \frac{r-1}{2} - \sqrt{+\frac{1}{4}f(r)}}{\rho + \frac{r-1}{2} + \sqrt{+\frac{1}{4}f(r)}}\right|;$$

la constante d'intégration étant déterminée par les conditions : $B = 0$ pour $A = A_0$.

Remarquons que :

1° *la condition* (7 *bis*) *impose des valeurs limites à* ρ *quand* $0 < r < 2-\sqrt{3}$:

$$\rho = \frac{1 - r_1 - \sqrt{r_1^2 - 4r_1 + 1}}{2};$$

2°

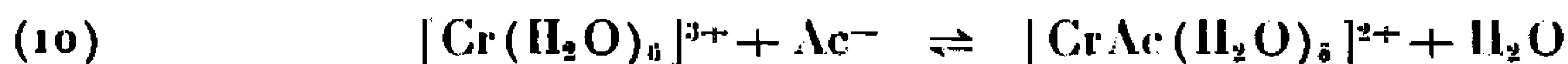
$$\frac{dB}{dA} = \frac{\rho - \frac{r}{2}}{\rho + r} \tag{9}$$

s'annule pour $B/A = r/2$.

Pour obtenir les constantes de vitesse k, on étudiera, en fonction du temps la relation (5) ou bien une relation linéaire entre (3) et (4) ou (4) et (5) en formant [(3) — (4)] ou [(4) + (5)].

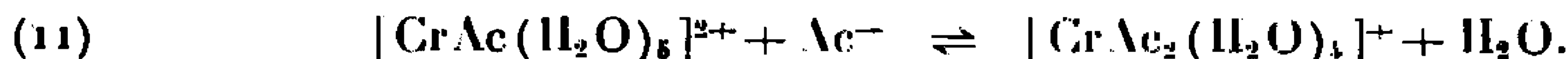
L'analyse des résultats expérimentaux montre que l'extrémum, c'est-à-dire B_{max}/a (où a représente la concentration de Cr III non polymérisé) augmente, quand (Ac^-) croît (i); quand le pH diminue (ii); diminue, toutes autres conditions étant égales, quand la température s'élève. Or le rapport a/a_0 (a_0, concentration totale de CrIII) ne varie qu'avec la température. *Ce fait suggère qu'une partie seulement de chrome intervient dans les réactions* (1) *et* (2) *et que la concentration des monomères générateurs d'espèces polymérisées est déterminée par des équilibres rapides.*

(i) Les titrages potentiométriques rapides de solutions peu concentrées de sels de CrIII dans HAc par NaAc et un acide fort [2] indiquent la formation, en solution, de deux cations complexes acétiques (aquo) suivant :



$$[Cr(H_2O)_6]^{3+} + Ac^- \rightleftharpoons [CrAc(H_2O)_5]^{2+} + H_2O \tag{10}$$

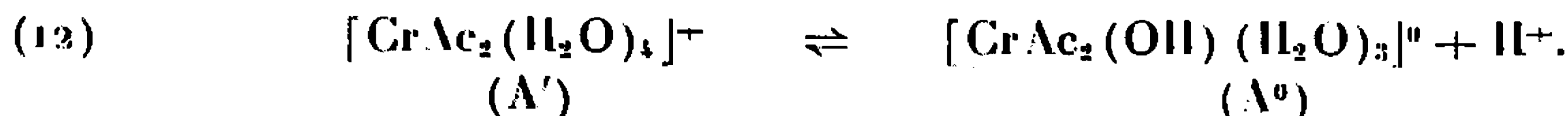
et



$$[CrAc(H_2O)_5]^{2+} + Ac^- \rightleftharpoons [CrAc_2(H_2O)_4]^{+} + H_2O. \tag{11}$$

En remplaçant dans B_{max}/a (*lu*), a par la concentration de $[CrAc_2(H_2O_4)^+]$ évaluée à l'aide de $\mathcal{K}(10)$ et $\mathcal{K}(11)$, on obtient, dans les solutions de pH $\leq 3,4$ une valeur constante de r qui ne dépend que de la température. Il en est de même avec $\mathcal{K}$ quand (Ac^-) ne varie pas au cours de la réaction.

(ii) L'influence du pH a été étudiée en présence d'un fort excès d'acétates $\sim$ 1 M. Ces solutions contiennent, en milieu acide, d'après (10) et (11), au moins 96 % de chrome à l'état de $[CrAc_2(H_2O)_4]^+$. L'effet du pH conduit à admettre la réaction :



$$\underset{(A')}{[CrAc_2(H_2O)_4]^+} \rightleftharpoons \underset{(A^0)}{[CrAc_2(OH)(H_2O)_3]^0} + H^+. \tag{12}$$

Mais la détermination directe de $\mathcal{K}(12)$ s'avère impossible à cause de l'évolution rapide des solutions. Or, l'étude de l'influence du pH sur l'extremum permet son évaluation. Ainsi, suivant qu'une seule espèce A' ou A" ou les deux sont génératrices du dimère et du trimère, on obtient,

en remplaçant dans (3) et (4) A par A′ et par A″, exprimés en fonction de : a, $\mathcal{K}(12)$ et r, six expressions pour l'extrémum (ainsi que pour k_1 et k_2). Avec deux valeurs lues des extremas, obtenues à deux pH on détermine $\mathcal{K}(12)$ et r.

Dans le système étudié, seulement le mécanisme décrit par : $A' + A' \xrightarrow{k_1} B (1')$ et $B + A' \xrightarrow{k_2} C (2')$, pour lequel $\rho_{ext} = (r/2)\,[\mathcal{K}(12)\,|H^+|]/[\mathcal{K}(12)\,|H^+| + 1]$ est compatible avec : le sens observé de la variation de l'extrémum en fonction du pH, la valeur de r obtenue par l'étude de l'influence d'ions Ac^- et une valeur positive de $\mathcal{K}(12)$.

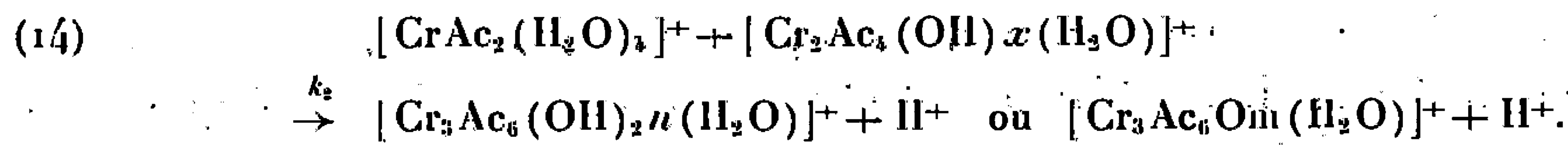
La variation de la force ionique μ n'affecte pas le rapport des constantes de vitesse. Les deux constantes augmentent quand μ croît. La pente $d \log k / d\sqrt{\mu}$ est égale à $\sim +1$ à 25°C. Les particules réagissantes portent donc une charge unitaire de même signe.

Conclusion. — Dans les conditions expérimentales employées : Cr^{3+}, 0,005 à 0,018; HAc, 1 à 8,75 M.; NaAc, 0,1 à 1 M.; pH 2,90 à 4,74; $0,33 \leq \mu \leq 1,1$ l'évolution, des solutions peut être décrite par les réactions



(13) $2[CrAc_2(H_2O)_4]^+ \xrightarrow{k_1} [Cr_2Ac_4(OH)\,x(H_2O)]^+ + H^+$

et



(14) $[CrAc_2(H_2O)_4]^+ + [Cr_2Ac_4(OH)\,x(H_2O)]^+ \xrightarrow{k_2} [Cr_3Ac_6(OH)_2\,n(H_2O)]^+ + H^+$ ou $[Cr_3Ac_6OH\,n(H_2O)]^+ + H^+$.

Le tableau résume les résultats obtenus.

O (°C).	μ.	Log $\mathcal{K}$ (10),	Log $\mathcal{K}$ (11).	Log $\mathcal{K}$ (12).	k_1 (l/mole/h).	k_2	ΔH (13). (kcal/mole).	ΔH (14).
5,5..	1	2,2	1,54	5,80	1,3	0,4	21,52	23,6
9,5..	1	2,16	1,51	5,73	2,4	0,8		
18....	1	2,09	1,45	5,60	7,7	2,8		
25....	1	2,04	1,40	5,50	19	7,4	ΔS (13). (u. e. à 25°C).	ΔS (14).
30....	1	2,0	1,36	5,42	36	14,4		
35....	1	1,97	1,33	5,35	67	27,5	+3,25	+9,9

(*) Séance du 24 avril 1967.

(¹) En collaboration avec M. R. Peschanski.

(²) Pour la théorie et le mode opératoire, *voir* : J. Gandebœuf et P. Souchay, *J. Chim. Phys.*, 56, 1959, p. 306.

(*Laboratoire de Chimie IV,*
Faculté des Sciences, 8, rue Cuvier, Paris, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude de la diffusion du soufre dans le cuivre de haute pureté.* Note (*) de M. **Fernand Moya** et Mme **Françoise Cabané-Brouty**, présentée par M. Georges Chaudron.

La diffusion du soufre dans le cuivre se caractérise par une énergie d'activation élevée (50 kcal/at-g). A basse température, l'influence de la concentration sur le coefficient de diffusion laisse supposer l'existence d'une interaction lacunes-impuretés.

Nous nous sommes proposés d'étudier les mécanismes de dissolution d'atomes non métalliques dans les métaux. La principale difficulté rencontrée dans ce genre d'étude réside dans le fait que la solubilité des atomes non métalliques est souvent très faible. Les travaux importants effectués récemment sur le cuivre d'une part ([1]), sur l'action du soufre

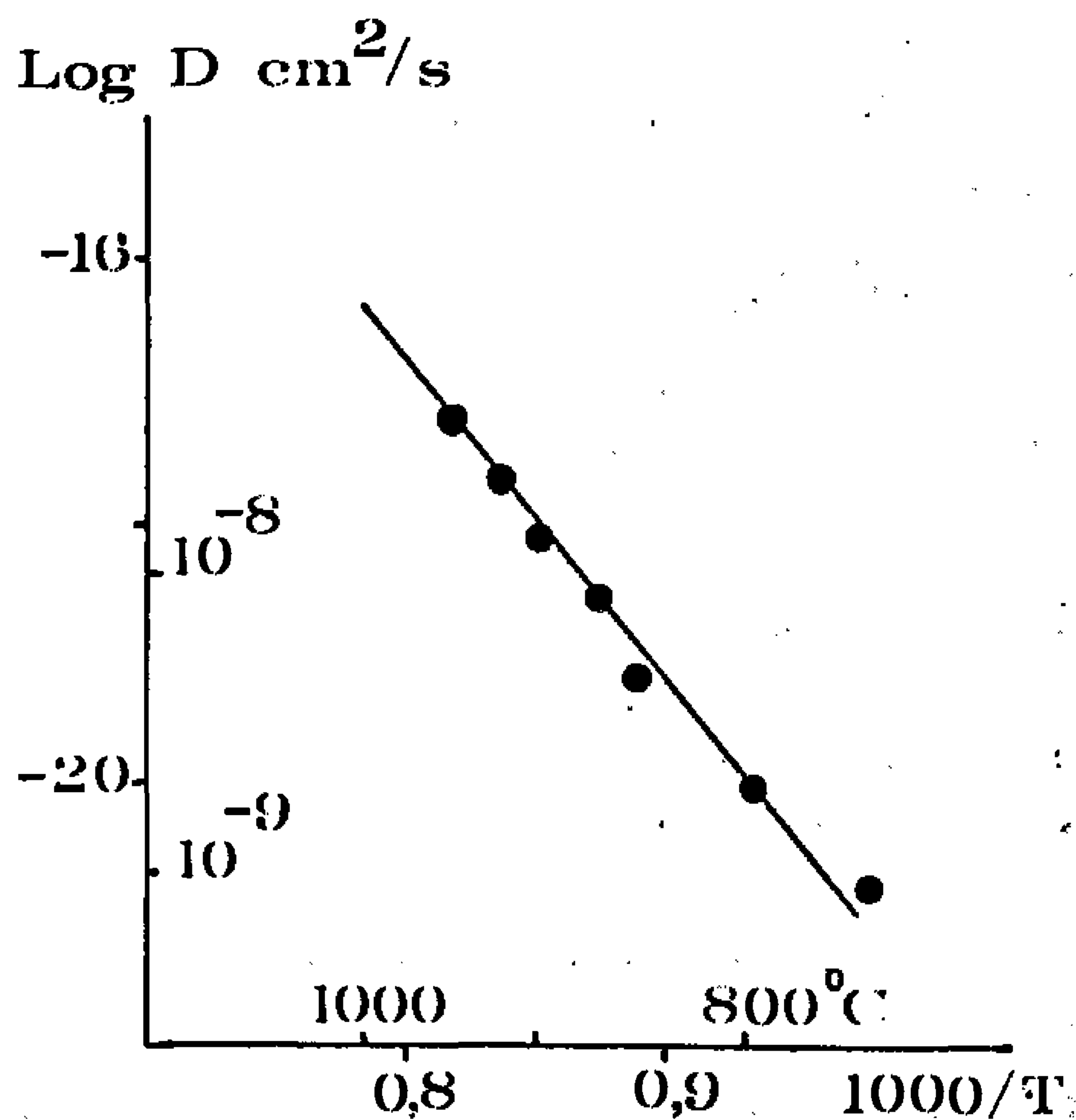


Fig. 1. — Valeurs de D en fonction de 1/T.

sur le cuivre d'autre part ([2]), nous ont conduits à choisir le système cuivre-soufre.

Nous avons étudié la mobilité des atomes de soufre dans le réseau à l'aide de soufre radioactif. La solubilité du soufre dans le cuivre étant très faible ([3]), de l'ordre de quelques parties par million à 700°C, nous avons employé du ^{35}S de haute activité spécifique (3 mCi/mg). Nous avons opéré avec un cuivre Asarco de pureté 99,999 %.

Un courant gazeux constitué par un mélange hydrogène-sulfure d'hydrogène, de composition déterminée, est envoyé sur les échantillons portés à la température de diffusion. La concentration en sulfure d'hydrogène est telle que le sulfure cuivreux ne peut se former, ce qui permet d'avoir une interface origine parfaitement définie.

La diffusion s'effectue dans un appareil analogue dans son principe à celui utilisé par J. Oudar [2], avec une modification permettant d'utiliser alternativement, soit un mélange gazeux préparé avec ^{35}S, soit un mélange non radioactif.

Les courbes donnant la concentration en soufre en fonction de la pénétration sont obtenues par mesure de l'activité superficielle après dissolutions électrolytiques successives de tranches d'une épaisseur de l'ordre du micron. La finesse de ce découpage et les caractéristiques favorables

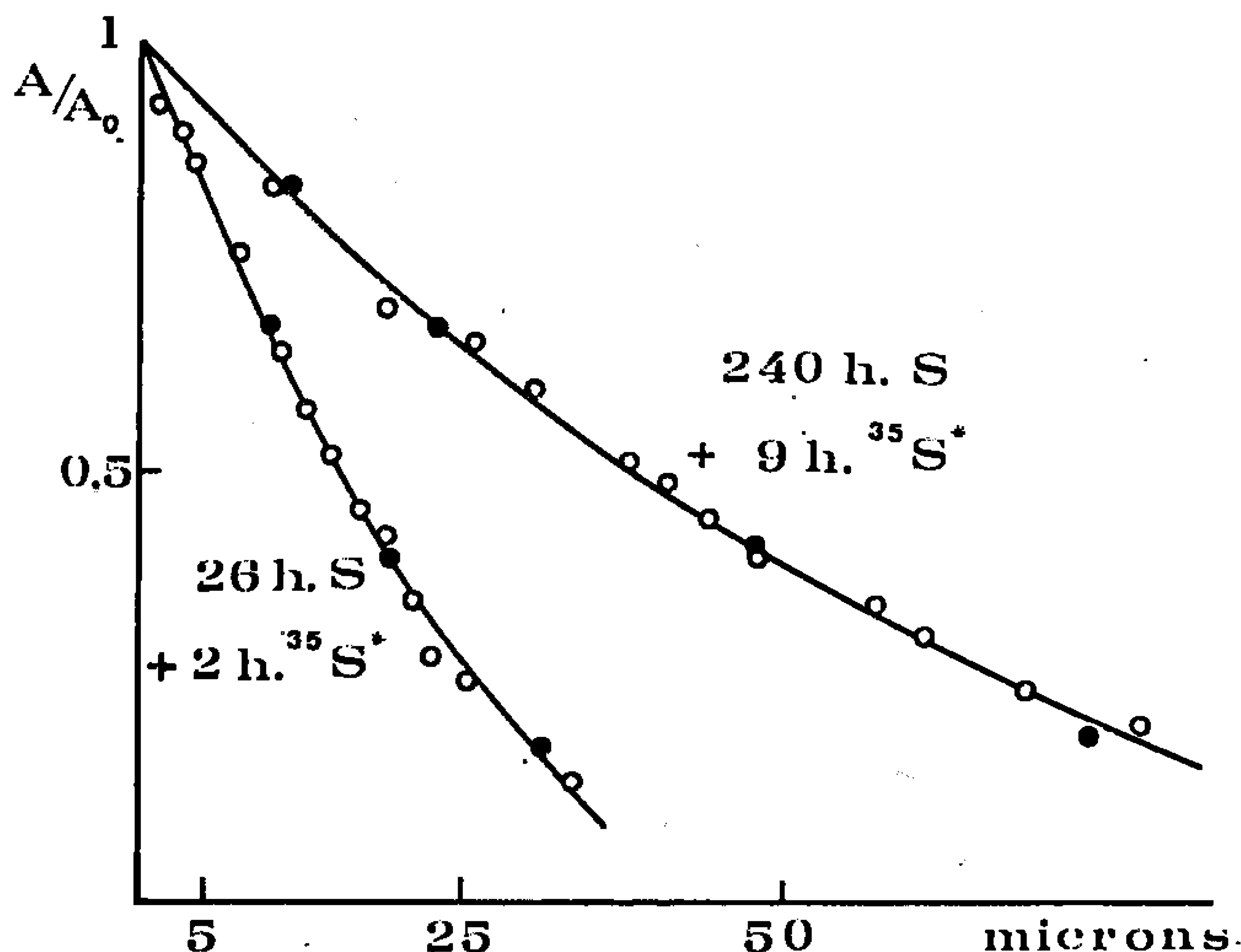


Fig. 2. — Courbes de diffusion du soufre 35 à 700°C :
○ Points expérimentaux;
● Point vérifiant la loi $A/A_0 = \text{erfc}\, x/\sqrt{4\,Dt}$.

du rayonnement β de ^{35}S permettent d'obtenir une grande précision dans le tracé des courbes.

L'ensemble des résultats nous a conduits à distinguer un domaine haute température ($T > 750°C$) et un domaine basse température ($T < 750°C$).

Dans le domaine haute température, les courbes de pénétration s'interprètent à l'aide d'une loi en « erfc » caractéristique d'une diffusion en volume dans un milieu semi-infini avec une concentration constante à l'interface origine. La courbe $\text{Log}\, D = f(1/T)$ (*fig.* 1), tracée entre 950 et 750°C donne la valeur de l'énergie d'activation de diffusion du soufre dans le cuivre, soit environ 50 kcal/at-g. Ces résultats, cœfficients de diffusion et énergie d'activation, sont comparables à ceux trouvés par Le Héricy [4] lors de l'élimination du soufre par recuit sous vide. La valeur de l'énergie d'activation est voisine de celle admise pour l'autodiffusion du cuivre.

A basse température, les courbes de pénétration ne suivent pas rigoureusement la loi en « erfc » et seul l'ordre de grandeur du coefficient de diffusion peut être évalué. Cette anomalie disparaît quand la diffusion

s'effectue dans des échantillons préalablement saturés en soufre non radioactif. Il est alors possible de connaître le coefficient de diffusion avec précision (*fig.* 2).

Dans ce dernier cas, la manipulation s'effectue en deux stades :

1° Saturation en présence d'un mélange H_2-H_2S non radioactif;

2° Diffusion en présence d'un mélange H_2-H_2S radioactif.

Ces deux mélanges étant définis par la même valeur du rapport pH_2S/pH_2, la diffusion s'effectue à concentration constante.

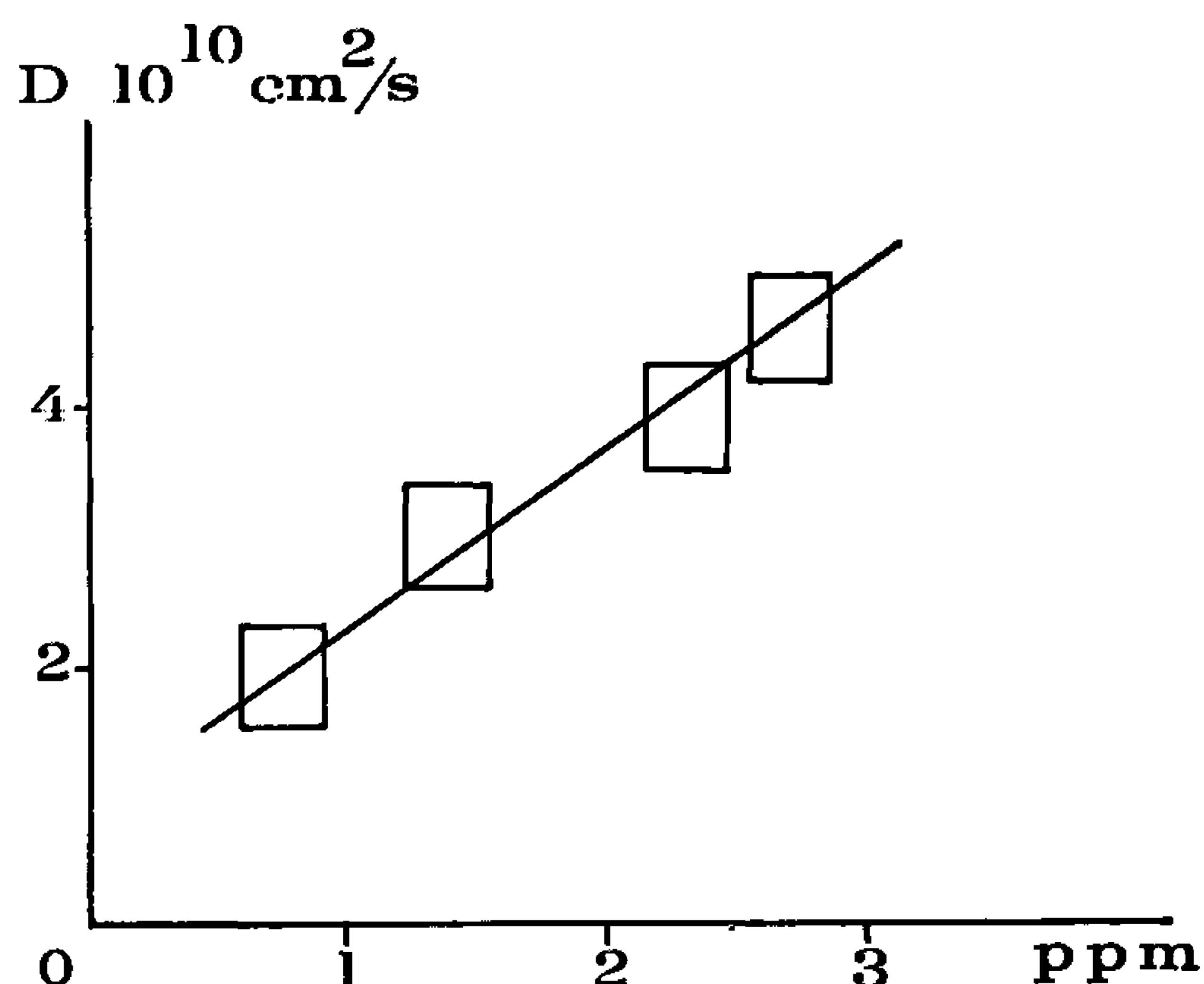


Fig. 3. — Valeurs de D en fonction de la concentration en soufre à 700°C.

Pour étudier l'influence de la concentration sur le coefficient de diffusion du soufre, nous avons fait varier la valeur de ce rapport de façon à modifier la solubilité du soufre. Sur la figure 3, sont représentées les variations de D en fonction de la concentration à 700°C. On voit que le coefficient de diffusion augmente avec la concentration. Il est remarquable de constater une nette influence de la concentration sur le coefficient de diffusion pour des teneurs en soufre aussi faibles (1 à 3.10^{-6}).

Les deux faits importants qui se dégagent de cette étude sont, d'une part la valeur de l'énergie d'activation de diffusion du soufre dans le cuivre voisine de celle d'autodiffusion du cuivre, et d'autre part, l'influence de la concentration à basse température. Ceci nous permet de suggérer que la diffusion du soufre dans le réseau du cuivre s'effectue par un mécanisme lacunaire s'accompagnant à basse température d'une forte interaction entre lacunes et impuretés.

(*) Séance du 17 avril 1967.

(1) J. Le Héricy, *Thèse*, Paris, 1965.

(2) J. Oudar, *Métaux et Corrosion Industries*, 424, 1960, p. 466; *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 91.

(3) J. Oudar, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 259.

(4) J. Le Héricy, *Ann. Chim.* 1, 1966, p. 129.

(*Laboratoire de Métallurgie, Faculté des Sciences de Marseille, traverse de la Barasse, Marseille, 13e, Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation de l'acide β-(benzofuryl-3) propionique.* Note (*) de M. **François Boyer**, présentée par M. Georges Champetier.

Au cours d'un travail entrepris dans le but de remplacer un atome d'azote hétérocyclique par un atome d'oxygène dans certains alcaloïdes dérivés du pyrrole, nous avons constaté avec surprise que l'acide β-(benzofuryl-3) propionique [form. (I)] n'est pas décrit dans la littérature. Or l'acide correspondant, dérivé de l'indole, est parfaitement connu et a déjà été précisément utilisé dans la synthèse d'un certain nombre d'alcaloïdes [(1), (2), (3)]. La présente Note a pour but de décrire une préparation de l'acide (I) qui se présente comme une matière première intéressante pour le but recherché.

Il semblait *a priori* que la voie d'accès la plus simple était celle qui consiste à faire une synthèse malonique à partir de la bromométhyl-3 coumarone. Mais tous nos essais pour obtenir ce composé par bromuration de la méthyl-3 coumarone ont été vains par suite d'une transposition allylique conduisant à la bromo-2 méthyl-3 coumarone. Une telle transposition avait déjà été signalée (5).

Par contre, en effectuant sur la méthyl-3 coumarone une bromuration mettant en jeu deux molécules de N-bromosuccinimide, on obtient la bromo-2 bromométhyl-3 coumarone (4). L'atome de brome en position 2 est facilement éliminable par hydrogénation catalytique après réaction du groupement bromométhyle en 3.

Nous avons donc condensé la bromo-2 bromométhyl-3 coumarone avec le malonate d'éthyle sodé dans l'éthanol, ce qui nous conduit au diester de l'acide α-carboxy β-(bromo-2 benzofuryl-3) propionique; liquide jaune pâle, non distillable, qui saponifié à l'état brut par chauffage (7 h) avec de la potasse aqueuse à 10 % fournit l'acide libre correspondant [form. (III)]. L'acide α-carboxy β-(bromo-2 benzofuryl-3) propionique qui ne figure pas jusqu'à présent dans la littérature est un solide blanc fondant à 180° après recristallisation dans l'eau.

Analyse : $C_{12}H_9BrO_5$, calculé %, C 46,0; H 2,8; trouvé %, C 45,71; H 3,01.

Électrotitration : calculé, M = 313; trouvé, M = 315.

Une réduction catalytique, en milieu alcalin, en présence de nickel de Raney, élimine l'atome de brome en position 2 sous forme d'acide bromhydrique et conduit à l'acide α-carboxy β-(benzofuryl-3) propionique [form. (IV)] fondant à 210° (de l'eau et l'alcool).

Analyse : $C_{12}H_{10}O_5$, calculé %, C 61,6; H 4,2; trouvé %, C 61,44; H 4,25.

Électrotitration : calculé, M = 234; trouvé, M = 233,8.

Chauffé, au bain métallique, au-dessus de son point de fusion, l'acide (IV) se décarboxyle spontanément pour donner l'acide β-(benzofuryl-3) propionique cherché [form. (I)]. C'est un solide blanc fondant à 111° (de l'eau).

Analyse : $C_{11}H_{10}O_3$, calculé %, C 69,4; H 5,46; trouvé %, C 69,25; H 5,4.

Électrotitration : calculé, M = 190; trouvé, M = 188.

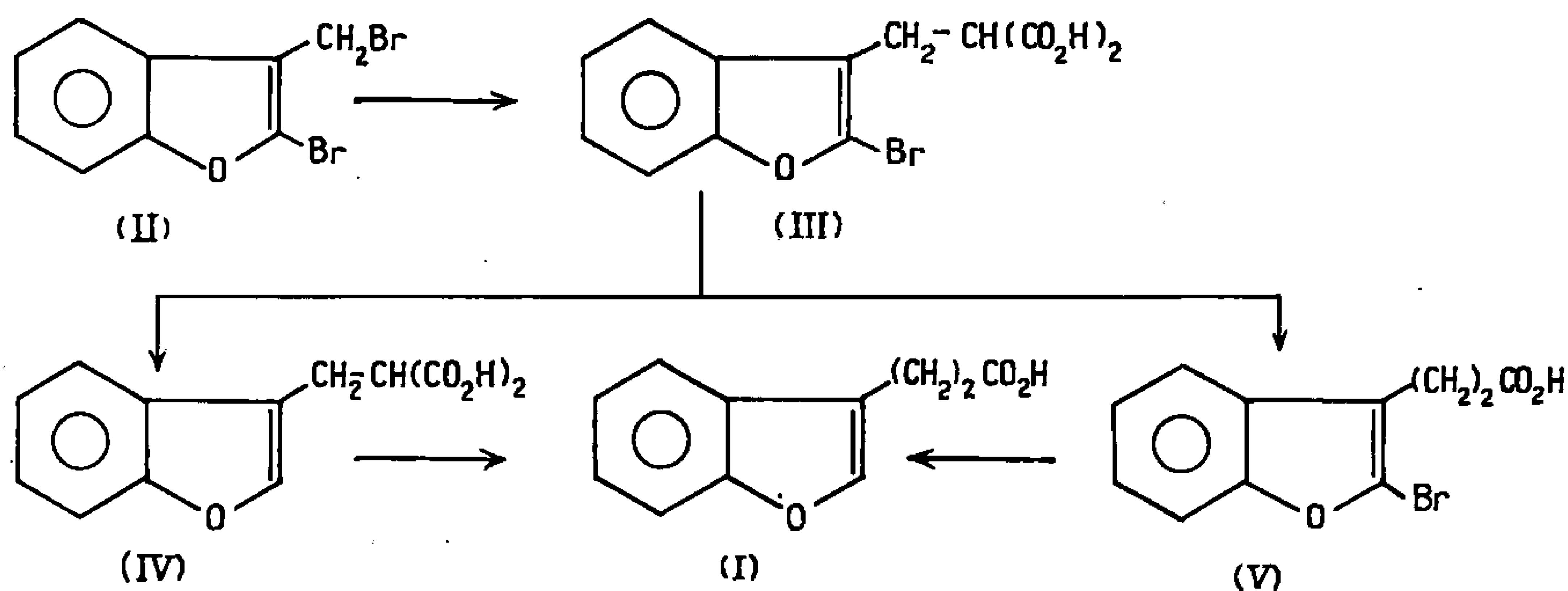
Ce même acide peut être obtenu en effectuant d'abord la décarboxylation du diacide (III) par chauffage dans le glycol ce qui nous fournit l'acide β-(bromo-2 benzofuryl-3) propionique [form. (V)]. Cet acide se présente sous la forme d'un solide blanc fondant à 120° après recristallisation dans l'eau.

Analyse : $C_{11}H_9BrO_3$, calculé %, C 49,07; H 3,34; trouvé %, C 48,81; H 3,5.

Électrotitration : calculé, M = 269; trouvé, M = 267,8.

Cet acide soumis à une hydrogénation catalytique, en présence de nickel de Raney, conduit à l'acide (I) cherché, identique à celui préparé par la méthode précédente.

L'ensemble des réactions conduisant à l'acide β-(benzofuryl-3) propionique peut se résumer dans le schéma suivant :



Nous poursuivons l'étude de ces composés et de leurs dérivés.

(*) Séance du 13 mars 1967.

(1) K. B. Blount et R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 1931, p. 3158.
(2) R. B. Woodward et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 5256.
(3) E. C. Kornefeld, E. J. Fornefeld, G. B. Kline, M. J. Mann, D. E. Morizon R. C. Jones et R. B. Woodward, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 3087.
(4) H. Erlenmeyer et W. Grubenman, *Helv. Chim. Acta*, 30, 1947, p. 297.
(5) N. P. Buu Hoï, *Colloques internationaux du C.N.R.S.* : *Les hétérocycles oxygénés*, Lyon 1955, p. 113.

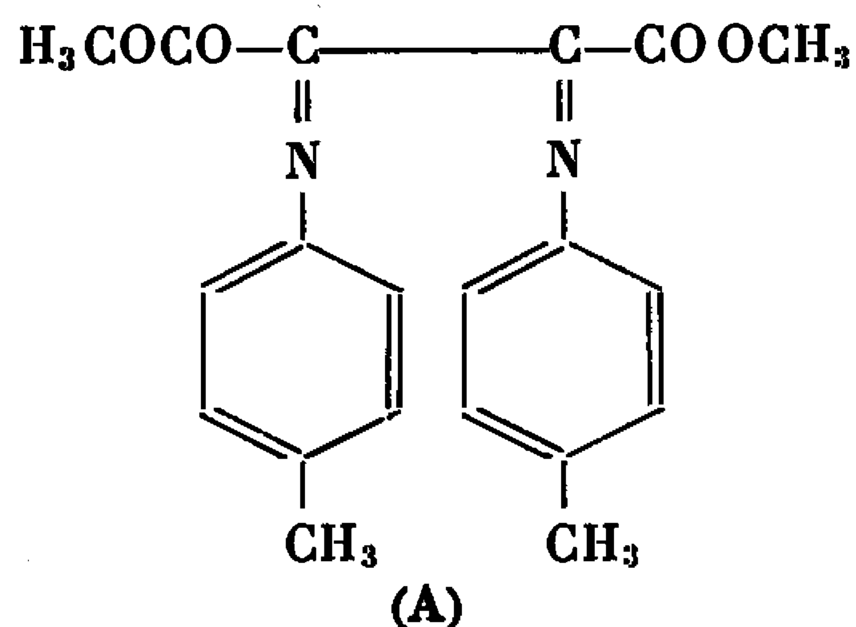
(*Laboratoire de Chimie appliquée, Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Produits de condensation du butanedionedioate de méthyle avec les toluidines et les xylidines en milieu acétique.* Note (*) de M. **André Martinet**, transmise par M. Georges Champetier.

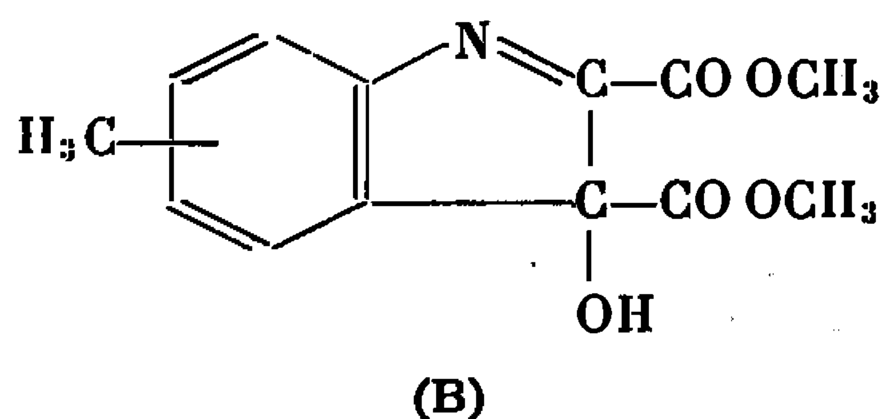
Le butanedionedioate de méthyle, $H_3COCO-CO-CO-COOCH_3$, plus communément appelé dioxosuccinate de méthyle, réagit aisément, à la température ordinaire, avec la plupart des toluidines et xylidines en solution acétique. Il se forme principalement deux types de composés (A) et (B). Suivant l'amine mise en œuvre, on obtient :

— soit uniquement des composés (A) de couleur jaune;
— soit uniquement des composés (B) incolores;
— soit un mélange de ces deux substances.

Composés (A) *de couleur jaune.* — L'analyse élémentaire combinée à la détermination de la masse moléculaire permet de leur attribuer la formule brute $C_{20}H_{20}O_4N_2$ dans le cas des toluidines et $C_{22}H_{24}O_4N_2$ dans le cas des xylidines. Ces formules brutes correspondent à l'addition de deux molécules d'amine sur une molécule de dioxosuccinate avec élimination de deux molécules d'eau. Une telle réaction ne peut conduire qu'à un seul type de composés : les bis-(arylimino) succinates de méthyle [formule (A)].



(A)



(B)

Ceci est en accord avec le mode de formation des imines. De plus, la présence de deux chromophores C=N, en position conjuguée, expliquerait d'une manière satisfaisante la couleur jaune de ces composés (A).

Composés (B) *incolores.* — L'analyse élémentaire, complétée par la détermination de la masse moléculaire, permet de leur attribuer les formules brutes $C_{13}H_{13}O_4N$ ou $C_{14}H_{15}O_4N$, suivant qu'on part de *m*-toluidine ou de xylidines. Ces formules correspondent à l'addition d'une molécule d'amine sur une molécule de dioxosuccinate de méthyle avec élimination d'une molécule d'eau. Ces composés sont susceptibles d'être acétylés et leur spectre infrarouge présente une large bande d'absorption dans la zone 3 200-3 450 cm^{-1}, caractéristique d'un groupement hydroxyle. Ceci nous a conduit à attribuer aux corps (B) la structure de dérivés méthylés

de l'hydroxy-3 H-3 indole dicarboxylate-2.3 de méthyle [formule (B)]. Cette structure est d'ailleurs confirmée par l'étude des propriétés de ces composés.

Dans le tableau ci-dessous sont indiquées les amines avec lesquelles nous avons obtenu les composés (A), les composés (B), ou un mélange des deux. Nous indiquerons également les points de fusion instantanés de ces substances, les rendements et la durée de la condensation.

Amine mise en œuvre.	Diarylimine (A). F_{inst} (°C).	Rdt (%).	Durée de la condensation.	H-3 indole. F_{inst} (°C).	Rdt (%).
o-toluidine	139	65	30 h	–	–
p-toluidine	141	60	48 »	–	–
Diméthyl-2.4 aniline	152	70	6 »	–	–
Diméthyl-2.6 aniline	166	80	48 »	–	–
Diméthyl-2.3 aniline	156	35	30 »	190-191	10 (*)
Diméthyl-2.5 aniline	130	35	20 »	159	30 (*)
Diméthyl-3.4 aniline	152	35	30 »	179-180	10 (*)
m-toluidine	–	–	15 mn (***)	154	15
Diméthyl-3.5 aniline	–	–	2 h (**)	142	50

(*) Rendement calculé après séparation par cristallisation fractionnée.
(**) Condensation effectuée à 60°.
(***) Condensation effectuée à 100°.

Il ressort de ce tableau que :

1° Avec les amines aromatiques comportant des groupes méthyles uniquement en ortho ou para, il se forme le composé (A) et nous n'avons pas trouvé, dans ce cas, le dérivé (B) en étudiant les liqueurs mères de la préparation.

2° Si les groupes méthyles sont uniquement situés en méta, il se forme le dérivé (B) à l'exclusion du produit (A).

3° Enfin s'il existe, à la fois des groupes méthyles en méta et en ortho ou para, on obtient un mélange des deux types de composés (A) et (B) qu'on peut séparer par cristallisation fractionnée.

La formation préférentielle de l'un ou l'autre de ces types de composés, suivant l'amine mise en œuvre, peut s'expliquer de la manière suivante. Lorsqu'on fait agir le dioxosuccinate de méthyle sur une amine aromatique au sein de l'acide acétique anhydre, le premier stade de la réaction consiste vraisemblablement en une attaque électrophile de la base par l'un des carbonyles médians, agissant sous sa forme excitée $^{-}|\underline{\overline{O}} - \underline{\overline{C}}^{+}$. Cette attaque se fera donc au niveau d'atomes à forte concentration électronique. Deux possibilités peuvent *a priori* être envisagées :

— ou bien le carbonyle se fixe sur le doublet non partagé de l'azote;

— ou bien il attaque le noyau aromatique sur un sommet en ortho ou para du groupe NH_2.

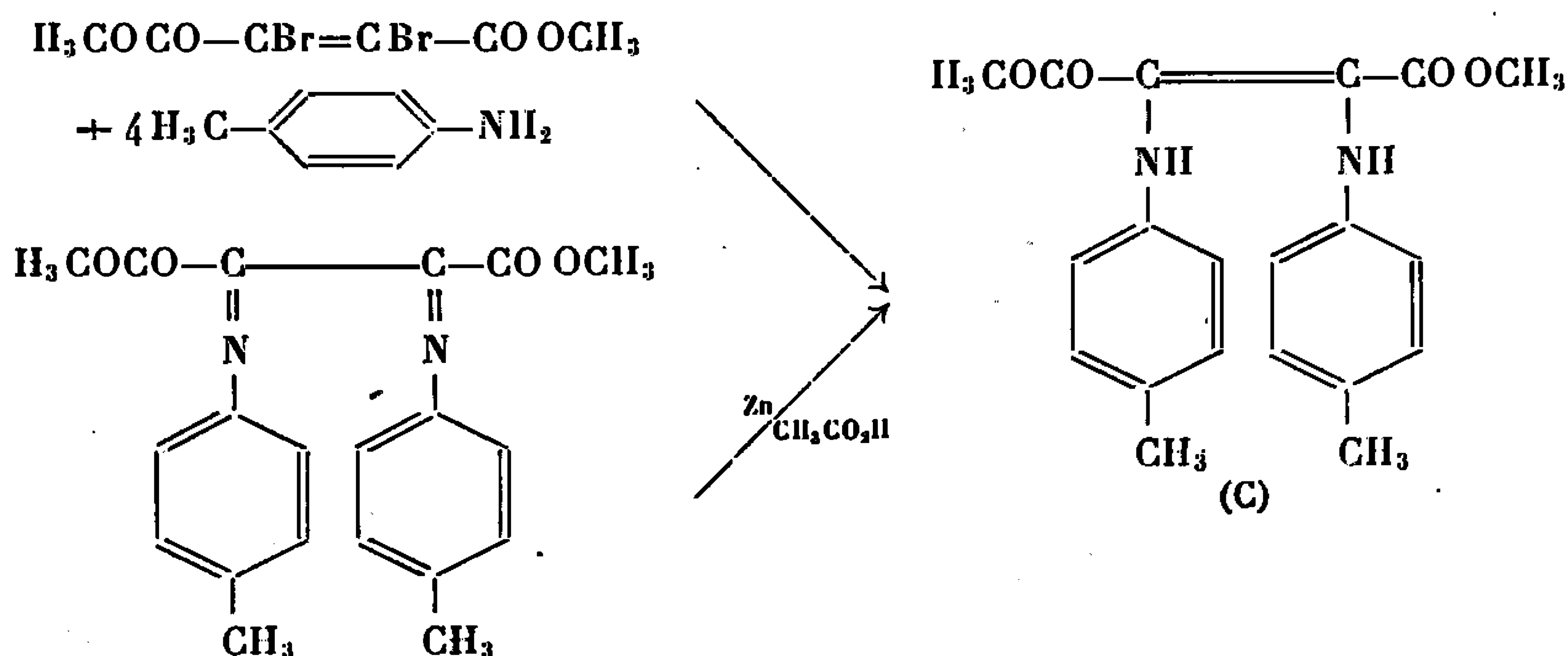
Le premier type de réaction est favorisé par la présence de groupes méthyles en ortho ou para du groupe aminé ce qui renforce, en quelque sorte, la basicité de ce groupe en rendant le doublet non partagé plus disponible. C'est le cas de l'ortho et de la paratoluidine, des diméthyl-2.4 et —2.6 anilines; la réaction évolue vers la formation de diimines.

Le second type de réaction, attaque électrophile du noyau, est, au contraire, favorisé par la présence de groupes méthyles en méta du groupe aminé. Dans ce cas, les sommets situés en ortho ou para de l'azote, doivent avoir une forte concentration électronique par suite des effets concordants, mésomère du groupe aminé et électrorépulsif et d'hyperconjugaison des groupes méthyles. Il se formerait alors une liaison carbone-carbone suivie d'une cyclisation par élimination d'une molécule d'eau entre le groupe aminé et le groupe carbonyle médian restant : c'est probablement ce qui a lieu dans le cas de la *m*-toluidine et de la diméthyl-3.5 aniline, avec formation du dérivé de l'H-3 indole.

Enfin s'il y a, à la fois, des groupes méthyles en méta et en ortho ou para du groupe aminé, il y a formation des deux types de composés; c'est le cas des diméthyl-2.3 -2.5 et -3.4 anilines.

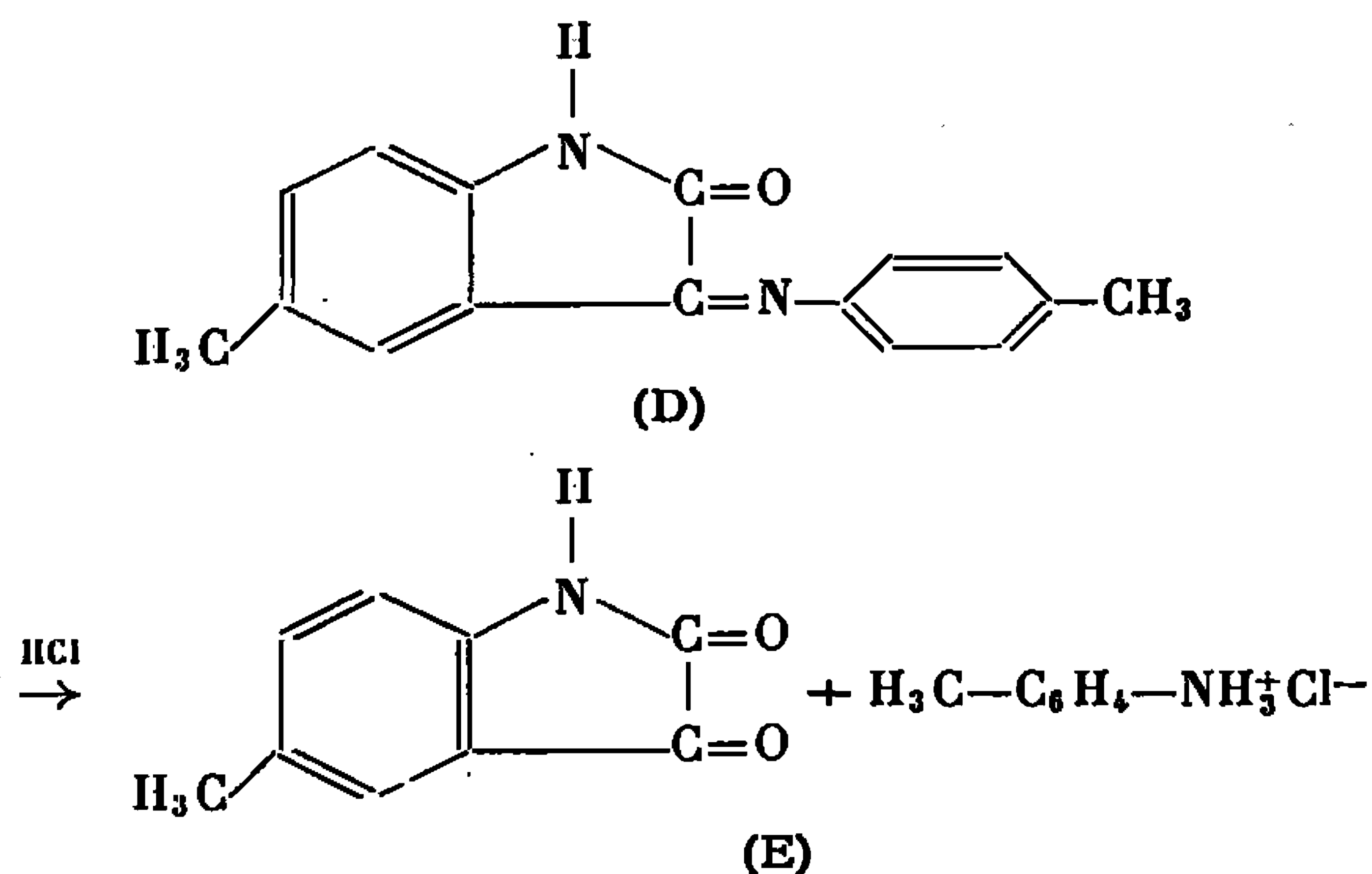
Nous avons indiqué qu'en étudiant les liqueurs mères des préparations avec les amines aromatiques, comportant des groupes méthyles uniquement en ortho ou para, nous n'avons pas trouvé de dérivés de l'H-3 indole, cependant dans le cas de la *p*-toluidine, nous avons pu séparer un mélange de produits cristallisés. De ce mélange nous avons pu isoler trois corps purs.

1° Le bis-(*p*-tolylamino) butènedioate de méthyle [formule (C)] sous forme de plaquettes hexagonales incolores F_{Inst} 192°. La structure de ce composé a été prouvée, d'une part en hydrogénant la diimine correspondante, d'autre part par condensation du dibromomaléate de méthyle avec la *p*-toluidine.



2° La *p*-tolylamino-3 méthyl-5 isatine [formule (D)] sous forme d'aiguilles jaune orangé F_{Inst} 260-261°. Meyer et Duisberg [(1), (2)] indiquent 259°.

Celle-ci a été hydrolysée par l'acide chlorhydrique concentré froid en méthyl-5 isatine [formule (E)], cristaux rouges F_{inst} 185°, Meyer (1) indique 187° et Ostromysslenski (3) 184°.



3° La N, N'-di-*p*-tolyloxamide, sous forme de plaquettes incolores F_{inst} 270°. La structure de ce composé a été démontrée en faisant sa synthèse par condensation de l'oxalate d'éthyle avec la *p*-toluidine en excès [(4), (5)].

Dans les liqueurs de la préparation avec la diméthyl-3.4 aniline on isole également la N, N'-bis-(diméthyl-3.4 phényl) oxamide : aiguilles incolores F_{inst} 196°, dont nous avons également refait la synthèse.

(*) Séance du 24 avril 1967.

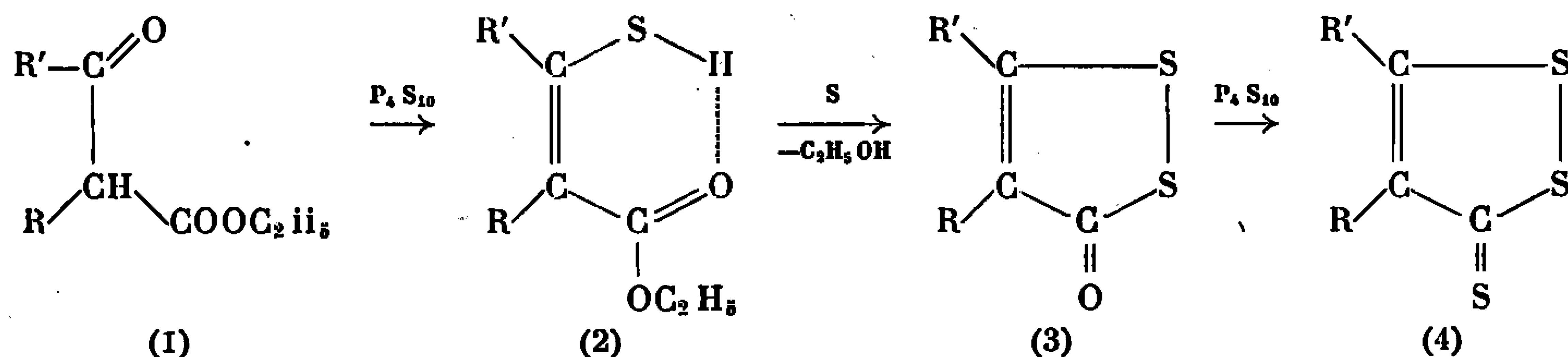
(1) P. J. Meyer, *Chem. Ber.*, 16, 1883, p. 2262.
(2) C. Duisberg, *Chem. Ber.*, 18, 1885, p. 190.
(3) I. Ostromysslenski, *Chem. Ber.*, 41, 1906, p. 3033.
(4) R. Meyer et A. Seeliger, *Chem. Ber.*, 29, 1896, p. 2640.
(5) P. A. Petyunin et V. S. Shklyaev, *Zhur., obsheh. Khim.*, 24, 1954, p. 1078; *Chem. Abstr.*, 49, 1955, p. 8888 d.

(*Institut de Chimie de la Faculté des Sciences, 32, rue Mégevand, Besançon, Doubs.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de dithiole-1.2 thiones-3.* Note (*) de MM. **Pierre Mouchel** et **André Thuillier**, présentée par M. Georges Champetier.

Un certain nombre de dithiole-1.2 thiones-3 ont été préparées par sulfuration, par le pentasulfure de phosphore dans le xylène, d'esters β-thiocétoniques, de thioacétals d'esters β-aldéhydiques et du bis-(méthylthio)-3.3 propénoate d'éthyle.

La sulfuration des esters β-cétoniques ou β-aldéhydiques (1) par le pentasulfure de phosphore, seul ou en présence de soufre, constitue l'une des méthodes générales de préparation des dithiole-1.2 thiones-3 [(7), (8), (9), (10), (11), (15)]. Il a été postulé (15) qu'il se forme d'abord un ester β-thiocétonique (2) qui, sous l'action du soufre, serait transformé en dithiolone (3), cette dernière étant à son tour sulfurée en dithiolethione (4) par le pentasulfure de phosphore. On observe cependant la formation de la dithiolethione (4) même en l'absence de soufre et le mécanisme précédent ne doit pas être le seul à intervenir (11)



Or certains des esters β-thiocétoniques (2) sont aisément accessibles [(13), (14)], et ils ont été utilisés dans une synthèse par étapes des dithiole-1.2 thiones-3 (14). Leur sulfuration directe par le soufre ou le pentasulfure de phosphore n'a cependant pas été effectuée et il nous a semblé intéressant de l'étudier.

Par sulfuration du thiobenzoylacétate d'éthyle par le pentasulfure de phosphore dans le xylène à reflux nous obtenons la phényl-5 dithiole-1.2 thione-3 avec un rendement de 72 %; par contre, par action du soufre dans les mêmes conditions nous n'avons pas pu isoler la dithiolone correspondante; celle-ci n'est obtenue qu'à température plus élevée et avec des rendements assez faibles (4 % en opérant dans le benzoate d'éthyle, 13 % en opérant sans solvant à 260-280°C).

Des dithiolethiones comportant un substituant aliphatique en (5), notamment la méthyl-5 dithiole-1.2 thione-3, sont obtenues de la même

manière, bien qu'avec des rendements moins bons; les produits ainsi préparés sont faciles à purifier. Le tableau I résume les résultats obtenus :

TABLEAU I.

(I) $\xrightarrow[H^+]{H_2S}$ (2) $\xrightarrow[\text{xylène}]{P_4S_{10}}$ (4)

	R.	R'.	Rdt (%).	Rdt (%).
a................	H	C_6H_5	80	72
b................	H	CH_3	81	46
c................	—$(CH_2)_3$—		84	31
d................	H	$(CH_3)_2CH$	72	60

Dans le cas des esters β-aldéhydiques, nous avons remplacé le groupement carbonyle par un groupement thioacétal, et la sulfuration de ces thioacétals (5) [5] conduit aux dithiole-1.2 thiones-3 correspondantes (tableau II) :

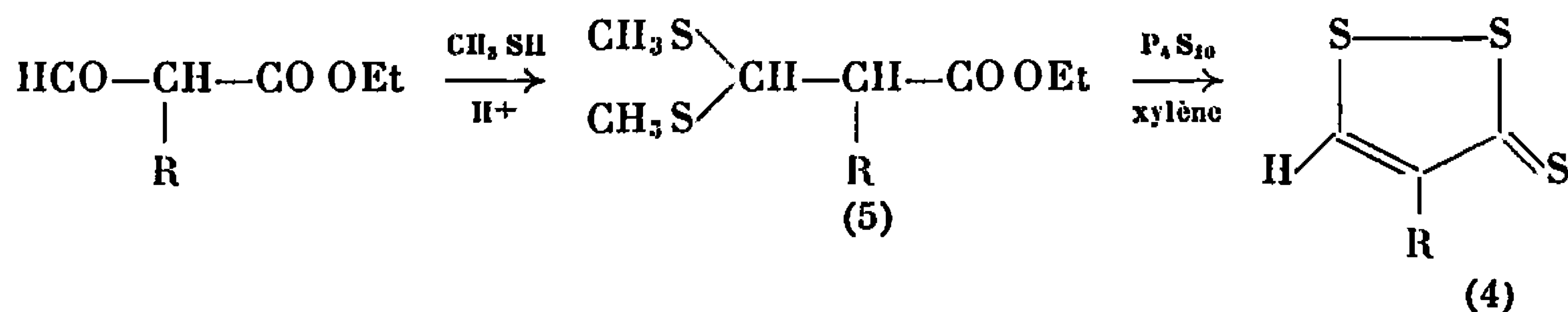


TABLEAU II.

R.		Rdt (%).		Rdt (%).
H..................	(5 *e*)	30	(4 *e*)	39
CH_3................	(5 *f*)	31	(4 *f*)	27
C_6H_5................	(5 *g*)	90	(4 *g*)	36

A l'exception de (4 *d*) les dithiole-1.2 thiones-3 et la phényl-5 dithiole-1.2 one-3 obtenues sont connues.

Isopropyl-5 dithiole-1.2 thione-3 (4 *d*) : liquide rouge, $É_{0,3}$ 103°. — Un échantillon analytique a été préparé par chromatographie en phase vapeur.

Analyse : $C_6H_8S_3$, calculé %, C 40,87; H 4,57; S 54,59; trouvé %, C 40,94; H 4,59; S 54,29.

Spectre de R. M. N. : (CCl_4) : $1,41 . 10^{-6}$ (doublet) et $3,14 . 10^{-6}$ (septuplet), J = 7 c/s : groupement isopropyle; $6,96 . 10^{-6}$: proton en 4 du cycle dithiolique.

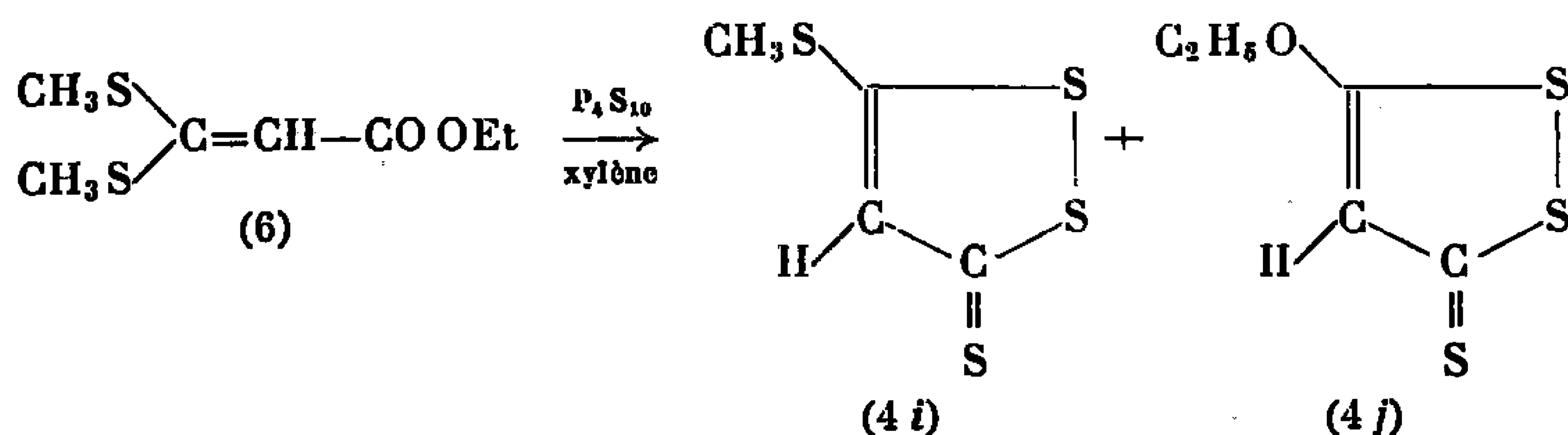
La dithiole-1.2 thione-3 (4 *e*) avait été préparée par une méthode analogue en traitant par un mélange soufre-pentasulfure de phosphore le β, β-diéthoxypropionate d'éthyle [1]. Nous avons utilisé cette méthode pour préparer l'isopropyl-4 dithiole-1.2 thione-3 (4 *h*) à partir du diéthoxy-3.3 isopropyl-2 propionate d'éthyle.

Isopropyl-4 dithiole-1.2 thione-3 (4 *h*) : liquide rouge, $É_{0,2}$ 150-155° (Rdt 38 %). — Un échantillon analytique a été obtenu par chromatographie de phase vapeur.

Analyse : $C_6H_8S_3$, calculé %, C 40,87; H 4,57; trouvé %, C 40,95; H 4,54.

Spectre de R. M. N. : (CCl_4) $1{,}23.10^{-6}$ (doublet), $3{,}23.10^{-6}$ (septuplet), J = 7 c/s : groupement isopropyle; $8{,}13.10^{-6}$ (singulet) : proton en 5 du cycle dithiolique. Ce déplacement vers les champs faibles d'un proton en 5 par rapport à un proton en 4 est bien caractéristique [(3), (7)].

Dans une Note précédente (12), l'un de nous avait montré que la sulfuration des aryl-2 bis-(méthylthio)-3.3 propéonates d'alkyles conduisait à des aryl-4 méthylthio-5 dithiole-1.2 thiones-3. De même la sulfuration du bis-(méthylthio)-3.3 propénoate d'éthyle (6) (6) nous a conduits à la méthylthio-5 dithiole-1.2 thione-3 (4 *i*) avec un rendement de 20 %.



Méthylthio-5 dithiole-1.2 thione-3 (4 *i*). F 168-169°. Cristaux rouges (acétone).

Analyse : $C_4H_4S_4$, calculé %, C 26,64; H 2,23; S 71,12; trouvé %, C 26,86; H 2,16; S 70,67.

Spectre de R. M. N. ($CDCl_3$) : deux singulets à $2{,}68.10^{-6}$ (CH_3S—) et $6{,}98.10^{-6}$ (hydrogène en 4 du cycle dithiolique).

Le spectre de R. M. N. du produit brut de sulfuration indique la présence d'un composé mineur, vraisemblablement l'éthoxy-5 dithiole-1.2 thione-3 (4 *j*) (F 65°).

Spectre de R. M. N. ($CDCl_3$) : $1{,}47.10^{-6}$ (triplet); $3{,}18.10^{-6}$ (quadruplet); J = 7 c/s : groupement éthyle; $7{,}0.10^{-6}$: proton en 4 du cycle dithiolique. Ce composé n'a pas été isolé pur.

N. B. — Les positions des signaux en R. M. N. sont indiquées en parties par million par rapport au tétraméthylsilane en référence interne ($\delta = 0$), les couplages en cycles par seconde (c/s).

(*) Séance du 24 avril 1967.

La Société nationale des Pétroles d'Aquitaine a accordé une bourse de recherches à l'un des auteurs.

(1) J. S. Beer et R. A. Slater, *J. chem. Soc.*, 1964, p. 4069.
(2) B. Bottcher, *Chem. Ber.*, 81, 1948, p. 376.
(3) R. F. C. Brown, I. D. Rae et S. Sternheel, *Austral. J. Chem.*, 18, 1965, p. 1211.

(4) J. Decombe, *Ann. Chim.*, 18, 1932, p. 87.
(5) A. Froling et J. F. Arens, *Rec. Trav. Chim.*, 81, 1962, p. 1009.
(6) P. V. Laakso, *Suomen Kemistil.*, 17, 1944, p. 13.
(7) R. S. Landis, *Chem. Rev.*, 65, 1965, p. 237.
(8) L. Legrand, Y. Mollier et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1953, p. 327.
(9) N. Lozac'h et L. Legrand, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1291.
(10) N. Lozac'h et L. Legrand, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 79.
(11) N. Lozac'h et J. Vialle, *The Chemistry of 1.2-Dithiole Ring* dans *The Chemistry of Organic Sulfur Compounds* (Éd. W. Kharasch), Pergamon Press, Oxford, 1966, p. 257.
(12) M. Marceau et A. Thuillier, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 147.
(13) S. K. Mitra, *J. Indian Chem. Soc.*, 10, 1933, p. 71.
(14) P. Raoul et J. Vialle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1670.
(15) U. S. Schmidt, A. Luttringhaus et H. Trefzger, *Ann. Chem.* 631, 1960, p. 138.

(*Laboratoire de Chimie, Faculté des Sciences, esplanade de la Paix, Caen, Calvados.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur la préparation et l'absorption dans l'ultraviolet moyen de quelques trichloro-2.4.6 phénylhydrazones.* Note (*)

de M. PANOS GRAMMATICAKIS, présentée par M. Georges Champetier.

La trichloration-2.4.6 du phényle des phénylhydrazones des composés carbonylés ne produit pas, en général, un changement de leurs principales relations spectrales qualitatives, mais elle provoque un effet bathochrome faible ou hypsochrome important suivant que le composé carbonylé est, spectralement, aliphatique ou aromatique.

Au cours de recherches chimiques et physiques sur les arylhydrazones des composés carbonylés ([1]), j'ai été conduit à étudier l'absorption dans l'ultraviolet moyen et le visible des halogéno-, alkyl- et aryl-phénylhydrazones du type (A).

(A) 

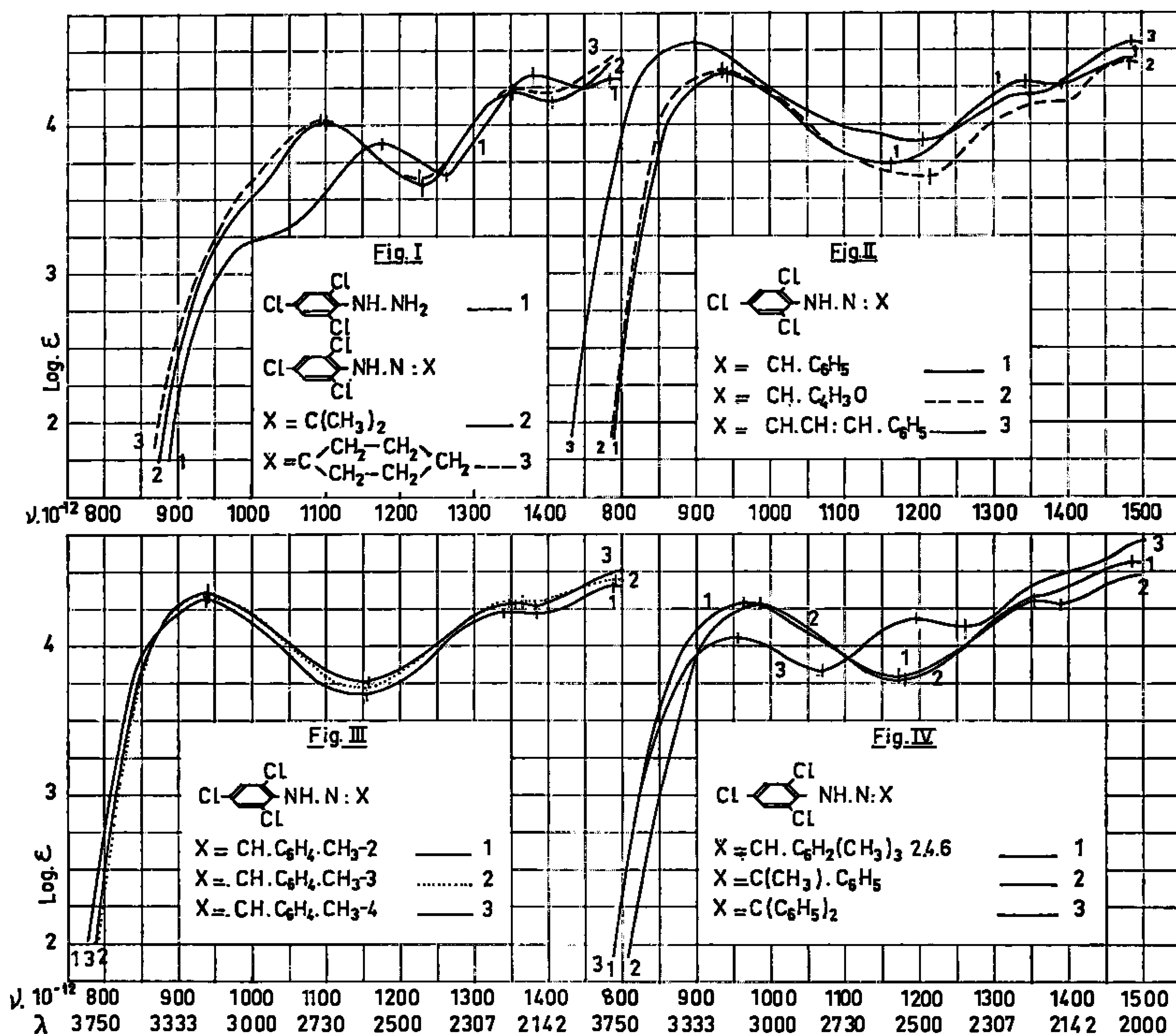
[où R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6 et R_7 = H, halogène, alkyle, aryle ou groupements spectralement apparentés (hétérocycles, etc)].

La présente Note contient quelques résultats concernant la préparation et l'absorption ([5]) de la *trichloro*-2.4.6 *phénylhydrazine* ([2]) (143°); ([6]) aig. cotonneuses dans le benzène) et des *trichloro*-2.4.6 *phénylhydrazones* de : *acétone* ([2]) (61°), ([7]) *cyclohexanone* (73°), *crotonaldéhyde* (56°; aig. dans l'alc. dilué), *furfuraldéhyde* (76°), *cinnamaldéhyde* (107°; aig. jaûnatres), *benzaldéhyde* (92°) et ses dérivés : *méthyl*-2- (107°), *méthyl*-3- (83°), *méthyl*-4- (111°), *triméthyl*-2.4.6 (124°; aig. cotonneuses dans l'alc.), *hydroxy*-2- (103°; prismes), *hydroxy*-3- (79°, 81°; aig. dans le benzène + éther de pétrole), *hydroxy*-4- (149°), *méthoxy*-4- (75°), *nitro*-2- ([3]) (167°; aig. cotonneuses jaune citron dans l'alc.), *nitro*-3- ([3]) (161°; aig. rouges dans l'alc.; la solution alcoolique est jeune verdâtre) et *nitro*-4- ([3]) *benzaldéhyde* (213°; aig. cotonneuses jaune citron dans l'alc.), *acétophénone* (76°) et *benzophénone* ([4]) (107°).

Les trichloro-2.4.6 phénylhydrazones ont été préparées par traitement, suivant les méthodes usuelles ([1]) des composés carbonylés avec la trichloro-2.4.6 phénylhydrazine en solution alcoolique et à chaud. Elles sont, en général, instables surtout celles des composés carbonylés aliphatiques et alicycliques et, plus particulièrement, celle du crotonaldéhyde (isomérisation en azoïque).

La comparaison de l'absorption de la trichloro-2.4.6 phénylhydrazine et des trichloro-2.4.6 phénylhydrazones avec celle des composés non

chlorés correspondants ([1]) montre que la trichloration-2.4.6 de ceux-ci ne produit pas, en général, un changement de leurs principales relations spectrales qualitatives (*fig.* I, II, III, IV, V et VI). Mais, tandis que cette trichloration des phénylhydrazones des composés carbonylés aromatiques et aromatoïdes se traduit, comme pour les benzoylhydrazones correspondantes, par un effet *hypsochrome* ([8]) ($60 \leqq \Delta\nu \leqq 90$), la trichloration



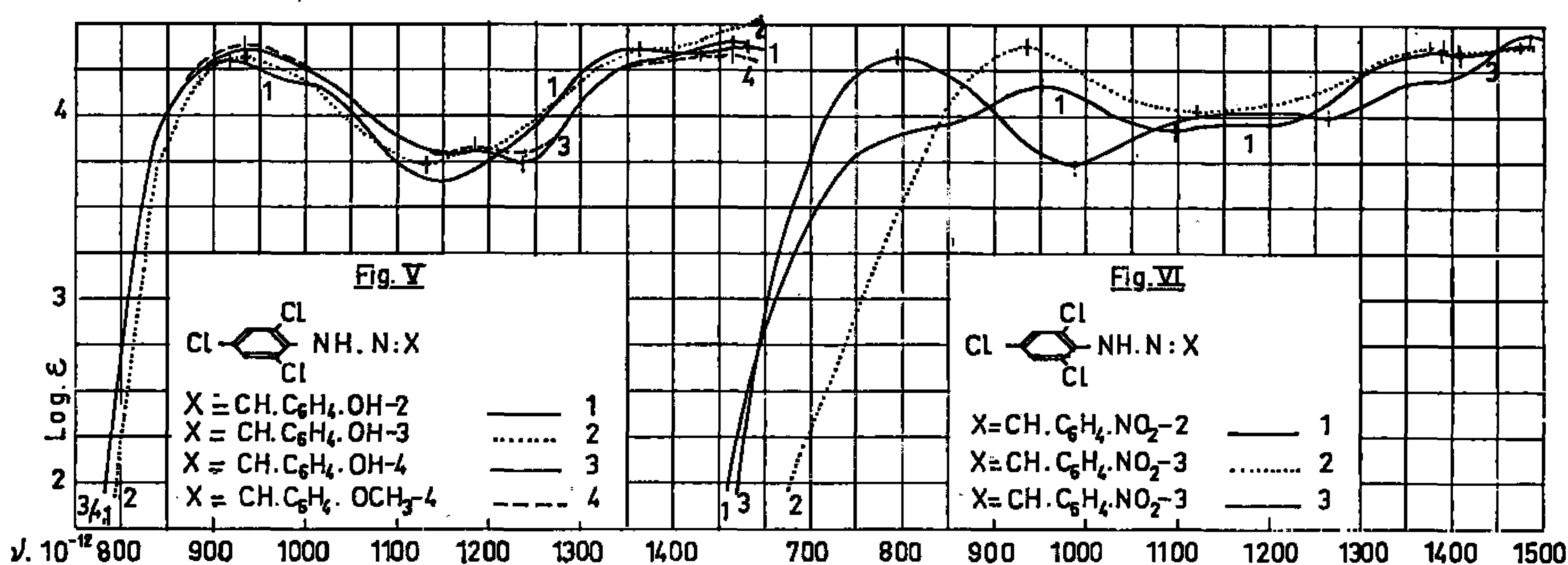
des phénylhydrazones des composés carbonylés aliphatiques et alicycliques saturés produit, contrairement à ce qu'on observe pour les benzoylhydrazones correspondantes, un effet *bathochrome* ($-5 \leqq \Delta\nu \leqq -15$). La différence précédente entre les trichloro-2.4.6 phénylhydrazones et les trichloro-2.4.6 benzoylhydrazones des composés carbonylés aliphatiques et alicycliques est en accord avec ce qu'on constate sur le comportement spectral du phényle des composés phénylés envers les substitutions nucléaires et surtout envers les substitutions à effet d'hypoconjugaison; ce comportement est, en général, différent suivant que le phényle est fixé sur le carbone ou sur l'azote des composés en question. Plus spécialement on constate que :

1° La trichloration-2.4.6 de la phénylhydrazine, comme celle de l'aniline, est accompagnée par un déplacement important de ses bandes

d'absorption A ($\Delta\nu = -90$) et B vers le visible. Ce déplacement est faible pour la trichloration-2.4.6 des phénylhydrazones des composés carbonylés aliphatiques et alicycliques saturés (*fig.* I).

2° La trichloration de la phénylhydrazone du benzaldéhyde se traduit par un déplacement de ses bandes principales A et B vers les grandes fréquences avec disparition apparente de l'inflexion (950-1030) (*fig.* II).

3° Les variations du spectre de la trichloro-2.4.6 phénylhydrazone du benzaldéhyde qui accompagnent la substitution aux hydrogènes du benzaldéhyde ($C_6H_5.CH=$) des différents groupements transparents (CH_3), auxochromes (OH) ou absorbants (NO_2, C_6H_5) sont, en général, analogues à celles observées pour les autres dérivés fonctionnels du benzaldéhyde (*fig.* II, III, IV, V et VI). Toutefois il est à noter que, tandis que la méthy-



lation-2 et la méthylation-4 du $C_6H_5.CH$ de la trichloro-2.4.6 phénylhydrazone du benzaldéhyde produisent un effet *bathochrome* faible, la triméthylation-2.4.6 du même groupement provoque un effet *hypsochrome* inférieur à celui de la méthylation du CH du $C_6H_5.CH$; ceci est en accord avec ce qu'on observe pour la phénylhydrazone du benzaldéhyde, mais en désaccord avec ce qu'on constate pour sa benzoylhydrazone. Rappelons que le passage de la phényloxime du benzaldéhyde à la phényloxime du triméthyl-2.4.6 benzaldéhyde s'accompagne également d'un fort effet hypso- et hypo- chrome.

4° Le passage de la phénylhydrazone du trichloro-2.4.6 benzaldéhyde à la trichloro-2.4.6 phénylhydrazone du benzaldéhyde se traduit par un très fort effet hypsochrome ($\simeq 110$) en accord avec la remarque précédente sur le comportement spectral différent de l'aryle suivant qu'il est fixé sur le carbone ou sur l'azote d'un composé organique. Ceci peut être rattaché, dans une description phénoménologique des relations spectrochimiques, aux différences entre les indices spectraux de conjugaison correspondants.

5° Les remarques précédentes sont, en général, valables pour les trialkyl-2.4.6 phénylhydrazones étudiées (recherches inédites).

Je poursuis ces recherches en vue d'étudier le domaine de validité des relations précédentes dans le cas d'autres composés azométhiniques (aniles, N-phényloximes, etc.).

(*) Séance du 24 avril 1967.

([1]) P. Grammaticakis, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1941, p. 427; 1946, p. 438; 1948, p. 979; 1951, p. 965; 1954, p. 1372 et 1381.

([2]) Voloček et Rys, *Collect. Tr. Chim. Tsecosl.*, 1, p. 346.

([3]) Chattaway et Clemo, *J. Chem. Soc.*, 123, 1923, p. 3053.

([4]) Humphrey, Humble et Evans, *J. Chem. Soc.*, 127, 1925, p. 1306.

([5]) Les mesures d'absorption des substances étudiées ont été effectuées sur leurs solutions dans l'alcool à 95 % et aux concentrations N/3 000, N/30 000, N/1000 et N/10 000.

([6]) Le premier nombre entre parenthèses indique le point de fusion lent et le second, s'il existe, le point de fusion instantané sur le bloc Maquenne.

([7]) Toutes les substances étudiées, purifiées par cristallisation dans l'alcool dilué et dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, se présentent sous forme d'aiguilles *incolores*, sauf mention explicite du contraire. Leur analyse élémentaire (C, H, O, N, Cl) est en accord avec leur formule élémentaire.

([8]) L'effet spectral étudié est limité à celui sur les bandes « benzéniques » principales A, sauf mention explicite du contraire. La signification des nombres entre parenthèses est celle indiquée précédemment (*Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1559).

(*Laboratoire de Chimie organique I de la Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des organomagnésiens et des organocadmiens sur les époxydes.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Deniau**, Mme **Erica Henry-Basch** et M. **Pierre Fréon**, présentée par M. Henri Normant.

L'action des organomagnésiens et cadmiens a été étudiée sur l'oxyde de styrène, avec ou sans la présence d'halogénures. Les résultats s'expliquent en fonction des différences de réactivité de ces divers composés et précisent leurs possibilités d'utilisation en synthèse.

A la suite des travaux de Kollonitsch (1) et de ceux menés dans notre laboratoire (2) mettant en évidence la réactivité non négligeable des cadmiens usuels vis-à-vis des groupements carbonylés, nous avons été amenés à envisager les possibilités réactionnelles des organocadmiens sur les époxydes.

L'action des organomagnésiens sur ces composés a déjà donné lieu à de très nombreux travaux. Rappelons notamment qu'elle conduit à des mélanges d'alcools et d'halohydrines et que les résultats sont généralement plus simples dans le cas de l'oxyde de styrène. Notre choix s'est donc porté sur ce dernier composé.

Avec les organomagnésiens, la littérature rapporte déjà, dans ce cas, plusieurs évolutions découlant de deux modes réactionnels :

— l'un dans lequel l'attaque nucléophile est consécutive à l'isomérisation de l'oxyde de styrène en phénylacétaldéhyde (3).

— l'autre dans lequel l'attaque nucléophile et l'ouverture du cycle époxydique s'effectuent soit sur le carbone secondaire (et c'est l'évolution préférentielle avec la plupart des réactifs nucléophiles) soit sur le carbone primaire.

Signalons enfin que les halogénures de magnésium peuvent réagir sur l'oxyde de styrène (4) en donnant : soit le phénylacétaldéhyde, soit l'halohydrine où l'halogène est benzylique.

Dans le présent travail, nous avons opposé, dans les mêmes conditions opératoires, l'oxyde de styrène aux organomagnésiens et cadmiens des types suivants :

1° organomagnésien de Grignard;

2° dialcoyl-magnésium;

3° organocadmien usuel ($2\,RMgX + CdX_2$);

4° dialcoyl-cadmium;

5° dialcoyl-cadmium additionné de $MgBr_2$,

en vue de comparer leurs réactivités.

L'oxyde de styrène en solution à 10 % dans l'éther est introduit à froid, dans ces différents organométalliques placés dans un bain de glace. En fin

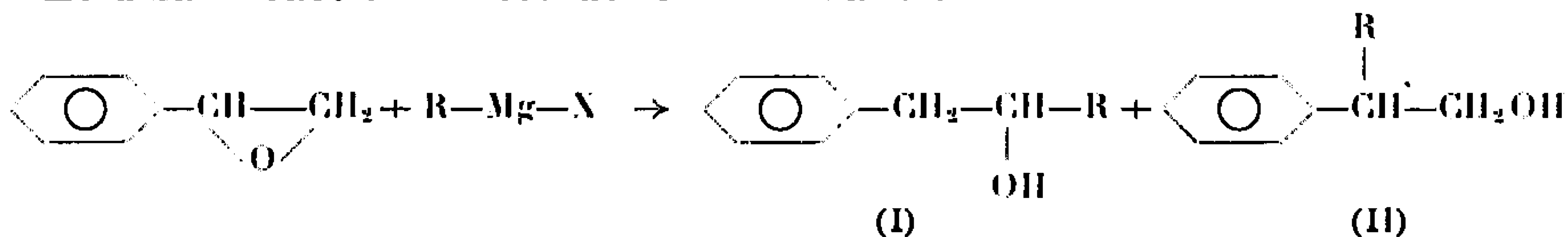
d'introduction on maintient le mélange réactionnel au reflux de l'éther pendant 1 h. Après refroidissement, on hydrolyse sur la glace, puis on termine avec l'acide sulfurique 10 %.

Suivant ce mode opératoire commun, nous avons constaté les réactions suivantes pour les différents organométalliques ci-dessus.

1° *Organomagnésiens de Grignard.* — Nous avons isolé dans ce cas, avec un rendement global de 63 à 75 % un mélange, en proportions voisines, de l'alcool secondaire d'isomérisation (I) habituellement signalé ([5]) et de l'alcool primaire (II).

Nous avons séparé ces alcools isomères par chromatographie en phase gazeuse.

Le bilan réactionnel est donc le suivant :

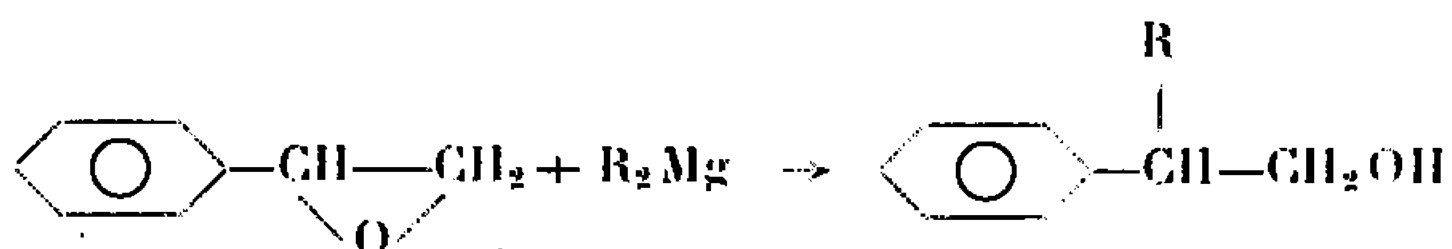


R.......	Me.	Et.	Bu.	Ph.
Rdt global (%)...........	75	74	63	72

A notre connaissance, la production de deux alcools isomères par action du réactif de Grignard dans le cas de l'oxyde de styrène, n'est pas rapporté dans la littérature.

Cependant, des résultats analogues aux nôtres ont été déjà signalés lors de l'action du magnésien de Grignard sur d'autres époxydes et notamment sur le 3.4-époxy-1-butène ([5]).

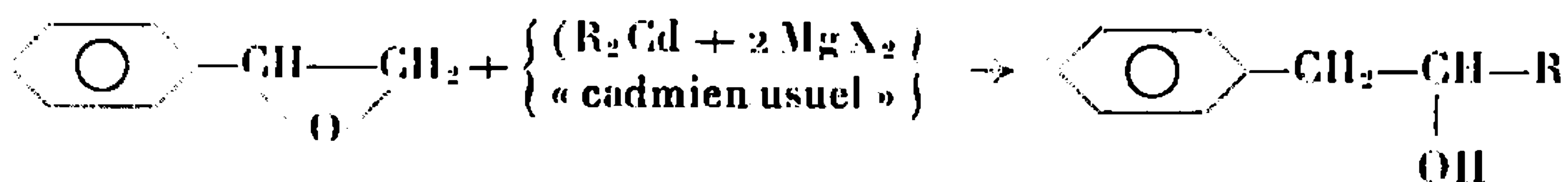
2° *Dialcoyl-magnésium.* — Avec ces réactifs, on obtient uniquement l'alcool primaire selon



R.......	Me.	Et.	Bu.
Rdt global (%)...........	62	75	70

Un résultat analogue a déjà été signalé avec le diméthylmagnésium ([6]).

3° *Organocadmiens usuels.* — Ces organométalliques, moins nucléophiles que les magnésiens, ne réagissent que sur l'aldéhyde d'isomérisation conduisant uniquement à l'alcool secondaire avec des rendements de 55 à 68 % :



R.......	Me.	Et.	Bu.	Ph.
Rdt global (%)...........	60	68	55	67

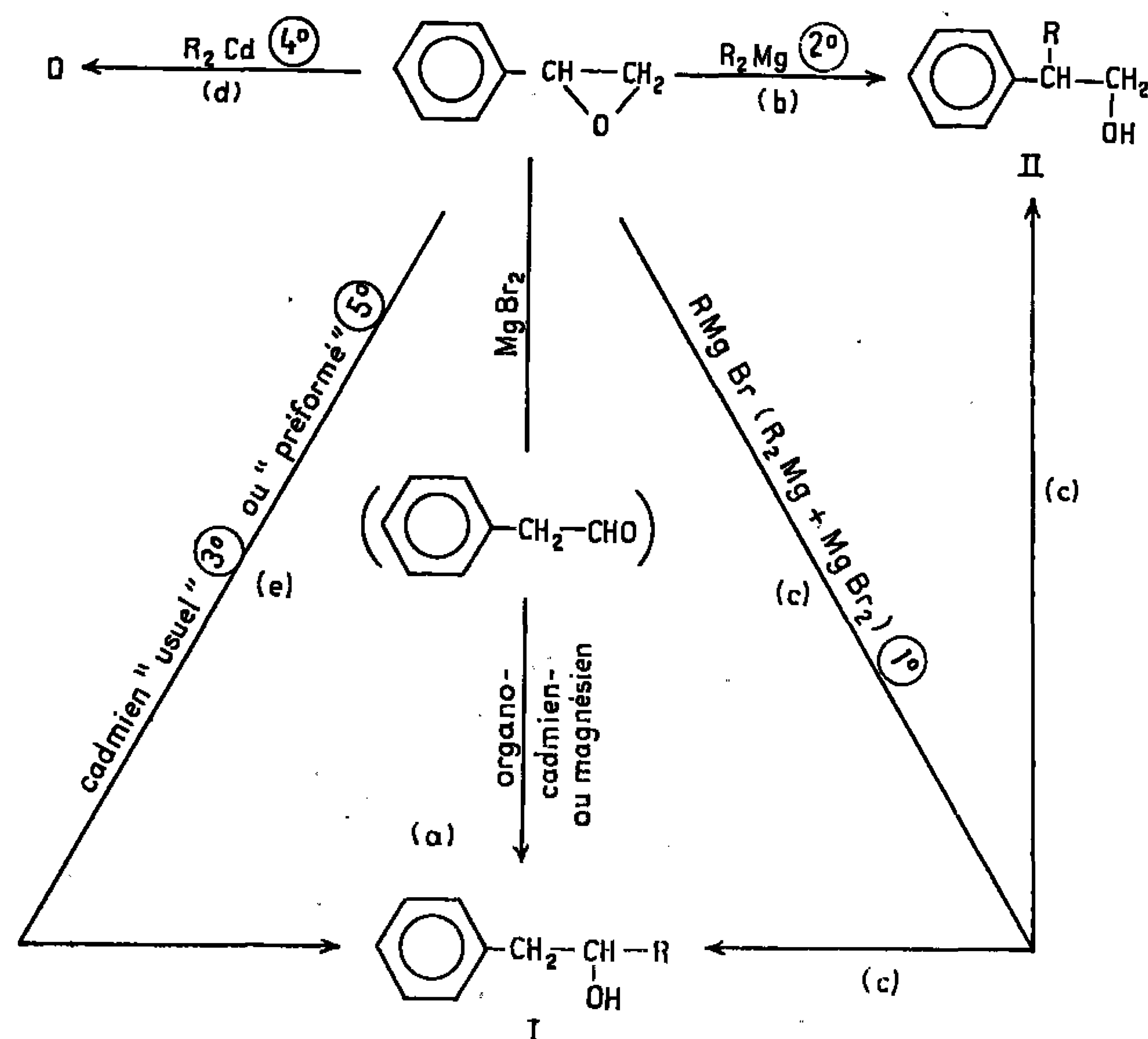
4° *Dialcoyl-cadmium.* — Ces organocadmiens débarrassés des halogénures redonnent la majeure partie de l'oxyde de styrène inattaqué, même si l'on augmente la concentration et la température.

5° *Dialcoyl--cadmium* additionné de $MgBr_2$.

Nous avons retrouvé les mêmes résultats qu'avec les cadmiens usuels (3°).

Ainsi que nous l'avons déjà signalé ([7]) ces réactifs possèdent la même réactivité vis-à-vis de l'oxyde de styrène que les organocadmiens usuels.

On peut rassembler ces réactions par le tableau :



En résumé, ce tableau fait ressortir que :

a. L'alcool (I) résultant de l'isomérisation ne s'obtient que si MgX_2 est présent; celui-ci étant l'acide de Lewis le plus fort du milieu réactionnel, il entraîne l'isomérisation par catalyse acide, permettant à l'organométallique, par l'intermédiaire de l'aldéhyde, de conduire à l'alcool (I).

b. Un magnésien R_2Mg conduit exclusivement à l'alcool (II), agissant ainsi essentiellement comme réactif nucléophile, attaquant l'époxyde sans qu'il s'isomérise.

c. Un magnésien de Grignard, conduisant au mélange des alcools (I) et (II), se comporte comme renfermant MgX_2 et MgR_2.

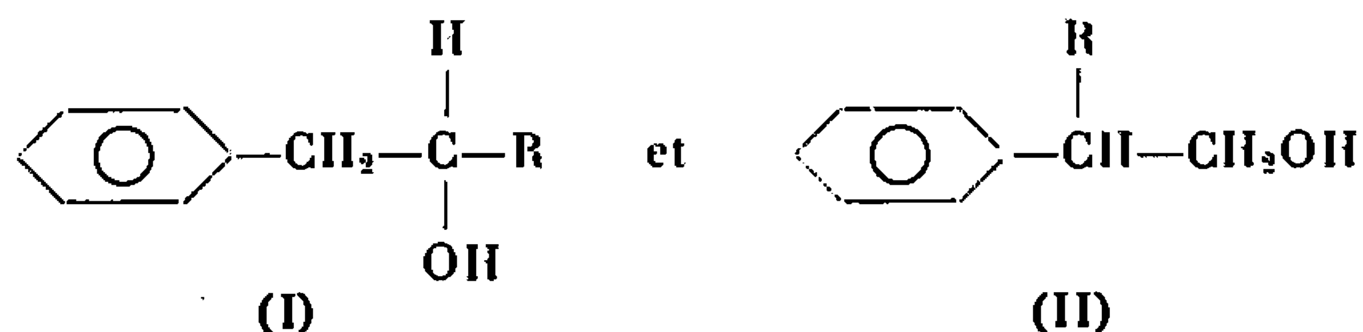
d. Un dialcoyl-cadmium pur n'est ni acide de Lewis assez fort, ni assez nucléophile pour donner quoi que ce soit.

e. Un cadmien usuel ou préformé, renfermant R_2Cd et MgX_2 reste insuffisamment nucléophile pour donner l'alcool (II). Il ne peut réagir que grâce à la présence de MgX_2 qui :

1° provoque l'isomérisation en aldéhyde;

2° contribue à rendre l'organocadmien réactif vis-à-vis de l'aldéhyde d'isomérisation, puisqu'on sait que les cadmiens ne réagissent pratiquement sur les aldéhydes qu'en présence d'halogénures.

En conclusion : Tandis que l'action d'un réactif de Grignard aliphatique sur l'oxyde de styrène conduit à un mélange des alcools



difficilement séparables, on peut, au contraire, utiliser dans un but synthétique, soit les organocadmiens usuels en vue de l'obtention des alcools du type (I), soit R_2Mg pour préparer les alcools du type (II), qui sont alors obtenus à l'état pur avec de bons rendements.

La réactivité des organocadmiens vis-à-vis d'autres époxydes (notamment l'oxyde de propylène) conduit à des résultats voisins, et son étude se poursuit actuellement dans notre laboratoire.

(*) Séance du 20 mars 1967.

(¹) KOLLONITSCH, *Nature*, 188, 1960, p. 140.

(²) Mme E. HENRY-BASCH, P. FRÉON et coll., *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 927-929; Mme E. HENRY-BASCH et coll., *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 598; Mme E. HENRY-BASCH et J. MICHEL, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5809.

(³) TIFFENEAU et FOURNEAU, *Comptes rendus*, 146, 1908, p. 697.

(⁴) TIFFENEAU et TCHOUBAR, *Comptes rendus*, 207, 1938, p. 918.

(⁵) R. W. FREEDMAN et E. I. BECKER, *J. Org. Chem.*, 16, 1951, p. 1701-1711.

(⁶) CALVIN GOLUMBIC et D. COTTLE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 996-1000.

(⁷) F. HUET et Mme HENRY-BASCH, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1328.

(*Laboratoire de Synthèse organique, Faculté des Sciences*, Bâtiment 411, *Orsay*, *Essonne*.)

ERRATUMS

—

(*Comptes rendus* du 4 janvier 1967.)

Note présentée le 28 novembre 1966, de M. *Jacques Bolard*, Sur la configuration absolue des acides-alcools :

Page 73, 21e ligne, *au lieu de* $[Co(NH_3)_4(Ac)]_2ClO_4$, *lire* $[Co(NH_3)_4(Ac)_2]\ ClO_4$.

ERRATUMS

—

(*Comptes rendus* du 13 février 1967.)

Note présentée le 23 janvier 1967, de M. *René Diament*, Diagrammes X du bromite de lithium anhydre et hydraté et étude de la pyrolyse ménagée du bromite de lithium anhydre :

Page 591, tableau I, dernière colonne, 3e ligne, *au lieu de* 100, *lire* 5; 4e ligne, *au lieu de* 5, *lire* 100.



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude en régime transitoire d'une réaction d'électrode avec diffusion linéaire finie des réactifs.* Note (*) de Mlle **Odile Duprié La Tour**, MM. **Maurice Bonnemay**, **Guy Bronoël**, **Eugène Levart** et **Arthur Anthony Pilla**, transmise par M. Georges Champetier.

L'étude de la cinétique d'une réaction d'électrode est souvent effectuée en identifiant chacun des processus impliqués à des éléments électriques capacitifs, résistifs ou inductifs dont l'ensemble compose un circuit électrique équivalent au système électrochimique étudié (1). En effet, la forme de ce circuit renseignera sur les étapes probables de la réaction d'électrode sans que des hypothèses soient formulées quant à la vitesse de chaque processus (2). En définitive, la connaissance de la valeur de chaque paramètre composant le circuit électrique permet de calculer les constantes cinétiques des processus impliqués puisqu'on peut établir des relations explicites entre les grandeurs électriques et les grandeurs physicochimiques.

Dans le cas des études à l'aide d'un signal alternatif, on procède à une analyse point par point en fréquence et l'on obtient des valeurs correspondantes de l'impédance. Il s'agit ensuite à partir des valeurs numériques de l'impédance, de retrouver la forme du circuit équivalent, ce qui est généralement une opération longue et délicate (3).

En régime transitoire, les propriétés en fréquence de l'électrode se trouvent englobées dans une seule information qui est la courbe de réponse du système à l'impulsion. Quel que soit le mode d'exploitation des courbes obtenues, on rencontre les mêmes difficultés que dans les études en régime alternatif, en ce qui concerne l'établissement d'un circuit équivalent. Or, ces difficultés sont, pour une grande part, inhérentes au fait que, contrairement aux processus interfaciaux qui ont des circuits équivalents constitués au plus de deux composants [(4), (5)], les processus volumiques introduisent dans le circuit d'ensemble des réseaux composés en toute rigueur d'une infinité de mailles. Tels sont les cas de la diffusion semi-infinie et des réactions chimiques homogènes. Alors que ces dernières sont souvent absentes de la réaction globale d'électrode, les processus de diffusion peuvent être rarement négligés surtout lorsqu'il s'agit de systèmes où les réactions interfaciales sont rapides.

Par ailleurs, il est bien connu que les méthodes expérimentales dites de zéro, comme celle du pont à courant alternatif, sont plus précises que

les méthodes directes consistant à déterminer la courbe de réponse d'un système à une impulsion. Actuellement, il n'existe pas à notre connaissance de « méthode de zéro » couplée à une méthode impulsionnelle. En effet, en régime transitoire, pour annuler à tout moment la réponse, il est nécessaire d'opposer au système étudié un circuit équivalent comprenant, dans le cas de la diffusion semi-infinie des espèces, des lignes de transmission qui sont d'une réalisation difficile.

Afin, d'une part, de rendre possible l'utilisation d'une méthode de zéro dans les études en régime transitoire et, d'autre part, de simplifier le mode d'obtention des circuits équivalents dans les méthodes utilisant un courant alternatif, on a été amené à préconiser des conditions opératoires telles que, tout au moins dans un large domaine de fréquence, les processus impliqués puissent tous être représentés par des circuits électriques simples. Pour cela, on a analysé dans ce qui suit le cas du transport des espèces actives dans des conditions de diffusion linéaire finie par opposition aux conditions classiques de diffusion semi-infinie. L'idée d'utiliser une couche de diffusion finie est classique dans les études en régime stationnaire [6] et a commencé à être exploitée en régime transitoire [[7] à [11]].

Pour établir l'impédance caractéristique de la diffusion linéaire finie [12], on analyse une réaction d'électrode où la diffusion contrôle entièrement la cinétique; $\mathrm{Ox}(x, t) \rightarrow \mathrm{Ox}(0, t) + n\bar{e} = \mathrm{Red}(0, t) \rightarrow \mathrm{Red}(x, t)$, les espèces Ox et Red sont supposées diffuser dans le même milieu.

Si l'on maintient à une distance δ de l'interface ($x = 0$) des concentrations c_i^0 constantes, la résolution des équations différentielles décrivant la diffusion des espèces i (Ox et Red) à l'aide de la transformation de Laplace donne

$$(1) \qquad \frac{\bar{c}_i(0, s)}{c_i^0} = -\frac{\bar{\mathrm{I}}_{\mathrm{F}}(s)}{n\mathrm{F}c_i^0\,\mathrm{D}_i^{\frac{1}{2}}s^{\frac{1}{2}}\coth\left(\dfrac{\delta s^{\frac{1}{2}}}{\mathrm{D}_i^{\frac{1}{2}}}\right)} + \frac{1}{s},$$

où $\bar{\mathrm{I}}_{\mathrm{F}}(s)$ représente le courant faradique transformé.

Comme, par ailleurs, on peut définir la surtension correspondante à l'aide de l'équation de Nernst linéarisée pour les faibles surtensions, il est possible d'écrire l'impédance caractéristique de la diffusion :

$$(2) \qquad \mathrm{Z}_d^i(s) = \frac{\mathrm{RT}}{n^2\mathrm{F}^2}\,\frac{1}{c_i^0\,\mathrm{D}_i^{\frac{1}{2}}s^{\frac{1}{2}}\coth\left(\dfrac{\delta s^{\frac{1}{2}}}{\mathrm{D}_i^{\frac{1}{2}}}\right)}.$$

Cette expression caractérise d'une façon générale la diffusion quel que soit le processus d'interface qui pourrait lui être associé. Cependant, des formes plus simples de Z_d^i peuvent être obtenues si l'on effectue certaines approximations sur $\coth(\delta s^{1/2}/\mathrm{D}_i^{1/2})$. Ainsi lorsque $\coth(\delta s^{1/2}/\mathrm{D}_i^{1/2}) \approx 1$, condition réalisée pour les temps d'observation les plus courts ou pour une

couche de diffusion d'épaisseur δ très grande, on obtient l'expression particulière suivante :

$$Z_d^i = \frac{RT}{n^2 F^2 c_i^0 D_i^{\frac{1}{2}} s^{\frac{1}{2}}} = \frac{\lambda_i}{s^{\frac{1}{2}}} \tag{3}$$

qui est celle de l'impédance d'une ligne de transmission RC semi-infinie. Ce résultat est en accord avec la phénoménologie de la diffusion qui implique que, dans les instants initiaux, le comportement d'un système à couche de dimension finie se différencie très peu d'un système à couche de dimension infinie.

Lorsque coth $\delta s^{1/2}/D^{1/2} = D_i^{1/2}/\delta s^{1/2} + s^{1/2}\delta/3 D_i^{1/2}$, approximation valable quand l'épaisseur de la couche de diffusion est relativement faible, l'impédance de diffusion s'écrit

$$Z_d^i = \frac{3 RT}{n^2 F^2 \delta c_i^0 \left(s + \frac{3 D_i}{\delta^2}\right)}. \tag{4}$$

Il est alors remarquable que cette dernière expression représente l'impédance d'un circuit RC parallèle. Dans ces conditions, les grandeurs électriques C_{D_i} et R_{D_i} respectivement capacité et résistance équivalentes de diffusion de l'espèce sont liées aux constantes physicochimiques correspondantes selon

$$C_{D_i} = \frac{n^2 F^2 \delta c_i^0}{3 RT}, \qquad R_{D_i} = \frac{RT \delta}{n^2 F^2 c_i^0 D_i}. \tag{5}$$

Les conditions dans lesquelles $Z_d^i(s)$ peut prendre la forme approchée définie par l'équation (4) sont d'autant mieux réalisées que, pour une épaisseur δ donnée, les temps d'observation sont plus proches de l'état stationnaire. De plus, cette approximation est utilisable à partir d'un temps d'autant plus petit que l'épaisseur δ est faible et la constante D_i grande. Enfin, le domaine de validité en temps, de cette approximation, dépendra de la cinétique des processus interfaciaux éventuellement couplés avec la diffusion.

Pour un système électrochimique donné, les concentrations et les coefficients de diffusion étant imposés, il s'agira donc de réaliser un dispositif expérimental où l'épaisseur de la couche de diffusion est connue avec précision et a une valeur telle que l'impédance de diffusion prenne, avec une bonne approximation, dans un domaine très étendu de temps, la forme simple définie par l'équation (4).

En régime transitoire, il est intéressant de corriger directement du terme de diffusion la courbe de réponse afin de n'enregistrer que l'information propre aux autres processus. Pour cela on pourra utiliser un montage de compensation comprenant en opposition sur la cellule électrolytique un circuit parallèle $R_{D_i}C_{D_i}$ par espèce diffusante. On réalisera des épaisseurs variables de la couche de diffusion pour ajuster la constante de temps

du phénomène d'apport afin d'étendre au maximum le domaine d'étude en fréquence des processus associés.

En l'absence de réactions chimiques homogènes, les composants des circuits équivalents aux autres processus impliqués comprennent généralement un à deux éléments résistifs ou capacitifs. Il devient alors possible d'incorporer dans la branche comprenant déjà C_{D_i} et R_{D_i} un circuit électrique dont la forme sera définie à partir d'hypothèses relatives au mécanisme réactionnel étudié. Si, pour un circuit relativement simple, la compensation ne peut être obtenue, on devra réviser les hypothèses admises sur le mécanisme réactionnel.

En définitive, on voit que la réalisation de conditions expérimentales particulières, portant essentiellement sur le mode de transport des espèces actives, simplifie considérablement l'étude des systèmes électrochimiques. Ainsi la simplification obtenue dans l'étude d'un système résulte non pas du mode d'analyse utilisé mais de la modification apportée au circuit équivalent caractéristique de ce système. En effet, son étude par les méthodes de relaxation devient plus aisée grâce à la possibilité de constituer le circuit équivalent à la réaction globale d'électrode avec un petit nombre d'éléments électriques simples. Il devient alors possible de concevoir des montages impulsionnels de compensation où la détermination des éléments constitutifs de l'impédance électrochimique, s'effectue à partir d'une seule information, avec une précision qui rejoint celle obtenue dans les méthodes de pont à courant alternatif.

(*) Séance du 10 avril 1967.

(1) P. DELAHAY, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engeneering*, vol. 1, Ed. Interscience, New York, 1961, p. 265.

(2) A. A. PILLA, *Thèse*, Paris, 1966.

(3) A. M. BATICLE et F. PERDU, *J. Electroanal. Chem.*, 12, 1966, p. 15.

(4) H. GERISCHER, *Z. Physik Chem.*, 201, 1952, p. 55.

(5) K. J. VETTER, *Elektrochemische Kinetik*, Springer-Verlag, 1961, p. 265.

(6) V. G. LEVICH, *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice Hall, New Jersey, 1962, p. 95.

(7) R. OSTERYOUNG et F. ANSON, *Anal. Chem.*, 36, 1964, p. 975.

(8) L. B. ANDERSON et C. N. REILLEY, *J. Electroanal. Chem.*, 12, 1966.

(9) D. SCHUHMANN, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 624.

(10) P. DROSSBACH, *Electrochem. Acta*, 11, 1966, p. 667.

(11) I. EPELBOIN, M. KEDDAM et J. C. LESTRADE, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1110.

(12) M. BONNEMAY et coll., 17e *Réunion C.I.T.C.E.*, Tokyo, septembre 1966.

(O. D. T., M. B., E. L., G. B. :
Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,
1, place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine;
A. A. P. : *U. S. Army Laboratories,*
Fort Monmouth N. J., U. S. A.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude de l'oxydation d'alliages fer-carbone.* Note (*)
de MM. JACK MANENC, MILAN BOJIC et JACQUES BÉNARD, présentée par M. Georges Chaudron.

Des échantillons d'alliages fer-carbone, de 0,1 à 0,65 % de carbone, préparés à partir de fer électrolytique, ont été oxydés dans l'air entre 740 et 900°C. L'étude par métallographie et par analyse spectrographique montre que l'oxydation s'accompagne d'un enrichissement superficiel important du métal en carbone. Des micrographies apportent la preuve directe de cette carburation consécutive à l'oxydation sélective du fer et montrent que la décarburation se produit localement aux endroits où des défauts conduisent à une fissuration de l'oxyde et plus particulièrement sur les parties anguleuses des échantillons.

L'oxydation des aciers s'accompagne généralement d'une décarburation superficielle [1]. Cependant, certains auteurs ont montré que le départ du carbone ne se produit pas dès le début de l'oxydation. Stout et Aho [2], puis Engell [3] ont trouvé par microanalyse que la concentration du carbone

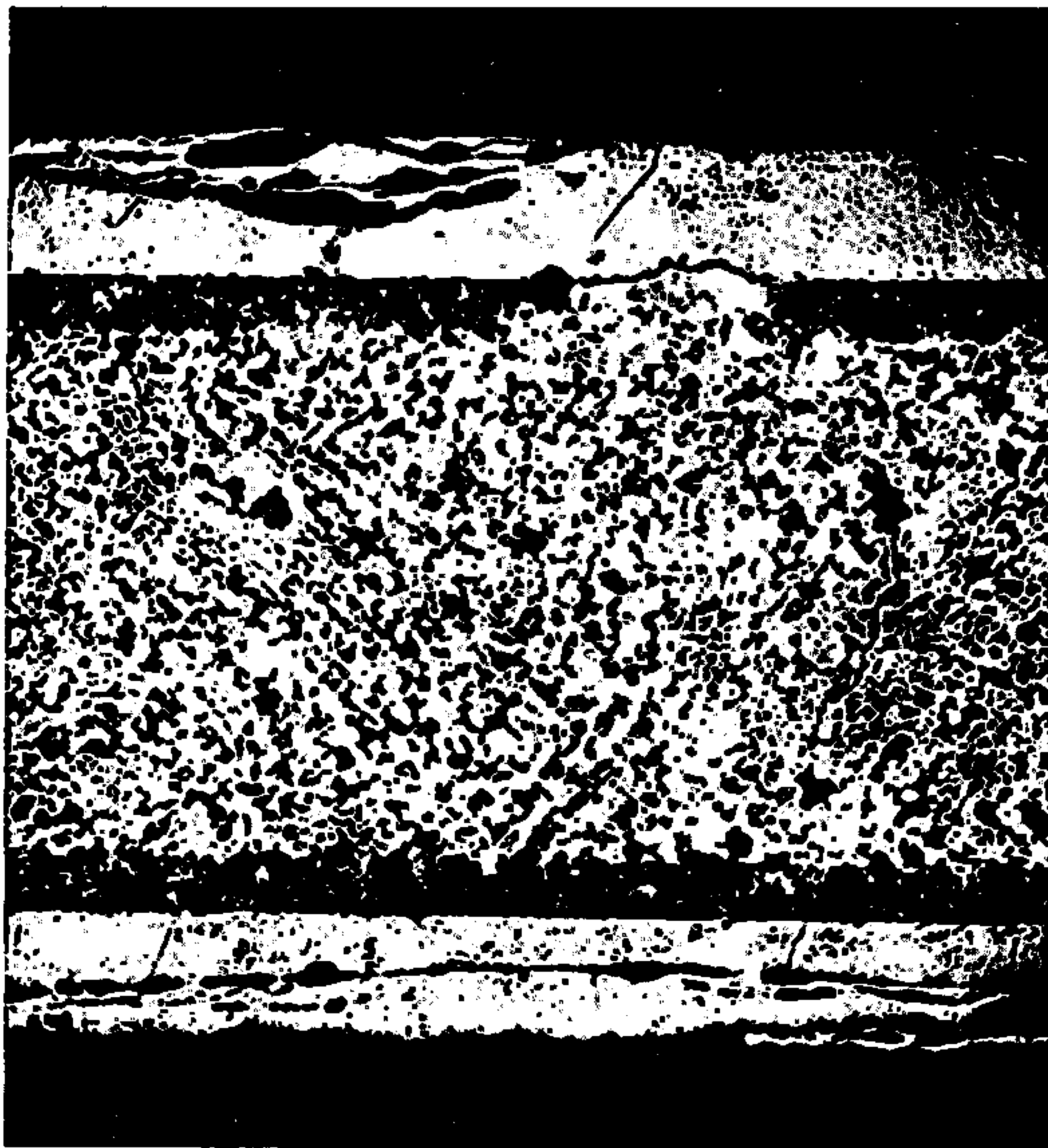


Fig. 1. — Coupe transversale d'un échantillon oxydé dans l'air pendant 48 h à 750°C. (G × 23.)

en surface peut être, après exposition de courte durée dans l'oxygène et ceci en l'absence de produits carbonés, plus élevée qu'au centre du métal.

Ces expériences n'avaient pas permis, toutefois, de déterminer dans quelles conditions le carbone s'échappait vers l'atmosphère : diffusion de cet élément à travers la pellicule à la faveur d'une légère dissolution dans l'oxyde ou par l'entremise de pores et de fissures. C'est pour déterminer le mécanisme fondamental de la décarburation que nous avons repris

l'étude de ces phénomènes par métallographie et par spectrographie sous vide, méthodes qui permettent de mesurer la concentration du carbone en fonction de la profondeur sous la couche d'oxyde.

Des lingots d'alliages fer-carbone à 0,10, 0,28, 0,55 et 0,65 % de carbone ont été préparés à partir de fer électrolytique. Des plaquettes de 20×20×3 mm ont été découpées, leurs faces polies mécaniquement puis dégraissées. Elles ont été ensuite exposées à l'air dans un four pendant des temps croissants à différentes températures et refroidies dans l'air en dehors du four. On les a alors sciées en deux parties, l'une servant à l'analyse spectrographique, l'autre à l'examen métallographique.

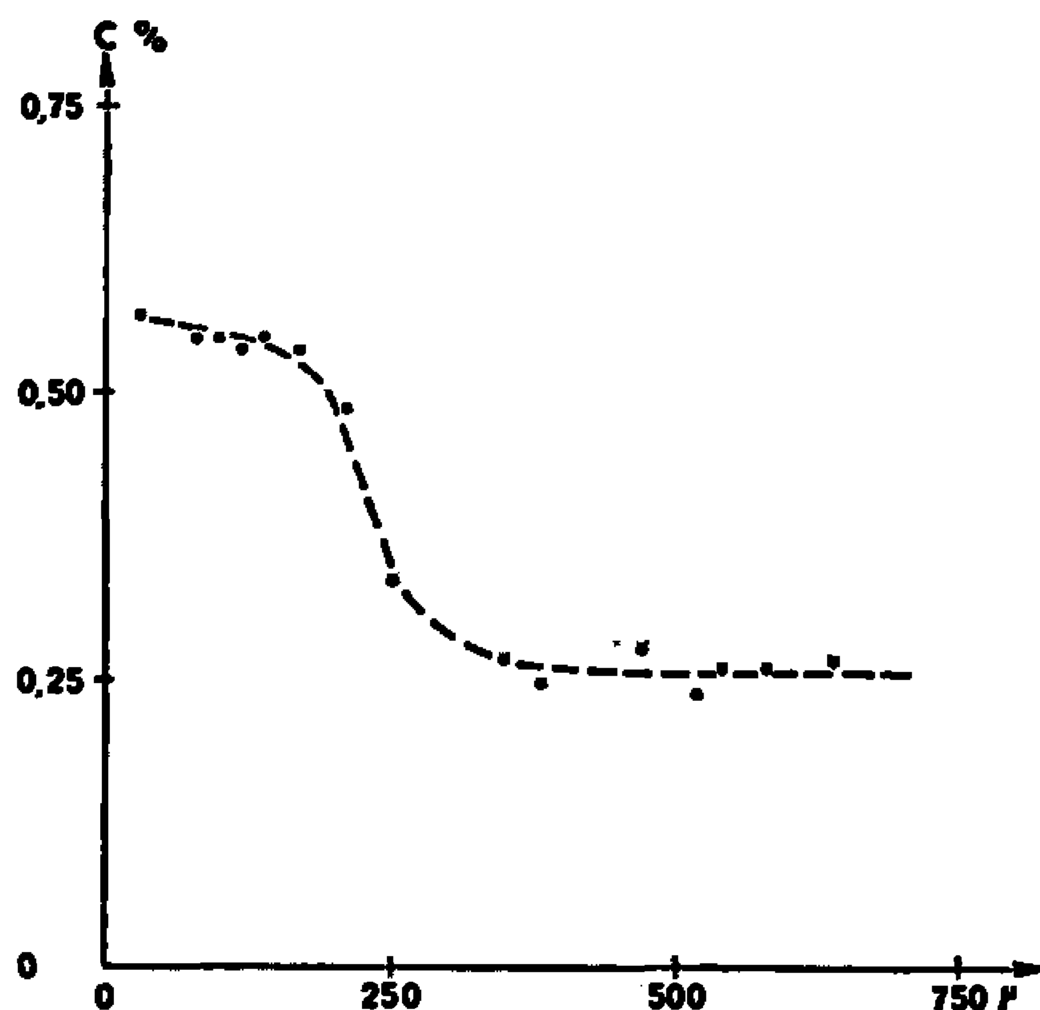


Fig. 2. — Concentration du carbone en fonction de la distance à l'interface métal-oxyde; analyse spectrographique.

Les échantillons oxydés quelques heures entre 740 et 900°C sont couverts d'une couche d'oxyde adhérente et ne présentent pas de décarburation importante. Bien au contraire le métal situé au voisinage immédiat de l'interface métal-oxyde est enrichi en carbone. Ceci est mis très aisément en évidence pour les alliages qui contiennent une quantité de carbone comprise entre 0,1 et 0,4 % de carbone traités dans l'air à 750°C par exemple. En effet, à cette température de tels alliages sont composés d'un mélange de fer α et de fer γ. Chacune de ces phases dissout du carbone : la phase α, 0,017 %; la phase γ, 0,65 % environ. Durant l'oxydation, le carbone contenu dans le métal transformé en oxyde est rejeté dans la matrice où sa concentration augmente localement. Pour satisfaire aux conditions de l'équilibre ce carbone contribue à former une certaine quantité d'austénite dont la proportion augmente.

Au bout d'un temps suffisant et qui dépend de la concentration de l'alliage, un liséré continu de phase γ est formé sous l'oxyde et son extension se poursuit en fonction du temps par le déplacement d'un front qui englobe les zones d'austénites préexistantes. Il semble naturel d'admettre que dans

ce liséré d'austénite un gradient de concentration du carbone existe. Après le refroidissement, l'austénite est transformée en ferrite proeutectoïde et en perlite, celle-ci apparaissant plus foncée.

La figure 1 montre l'exemple d'un échantillon oxydé pendant 48 h à 750°C. L'oxyde est adhérent et le liséré sombre qui le borde correspond à la zone enrichie, composée de phase γ à haute température. La figure 2 représente la variation de la concentration du carbone en fonction de la profondeur, mesurée à partir de l'interface métal-oxyde. On voit que

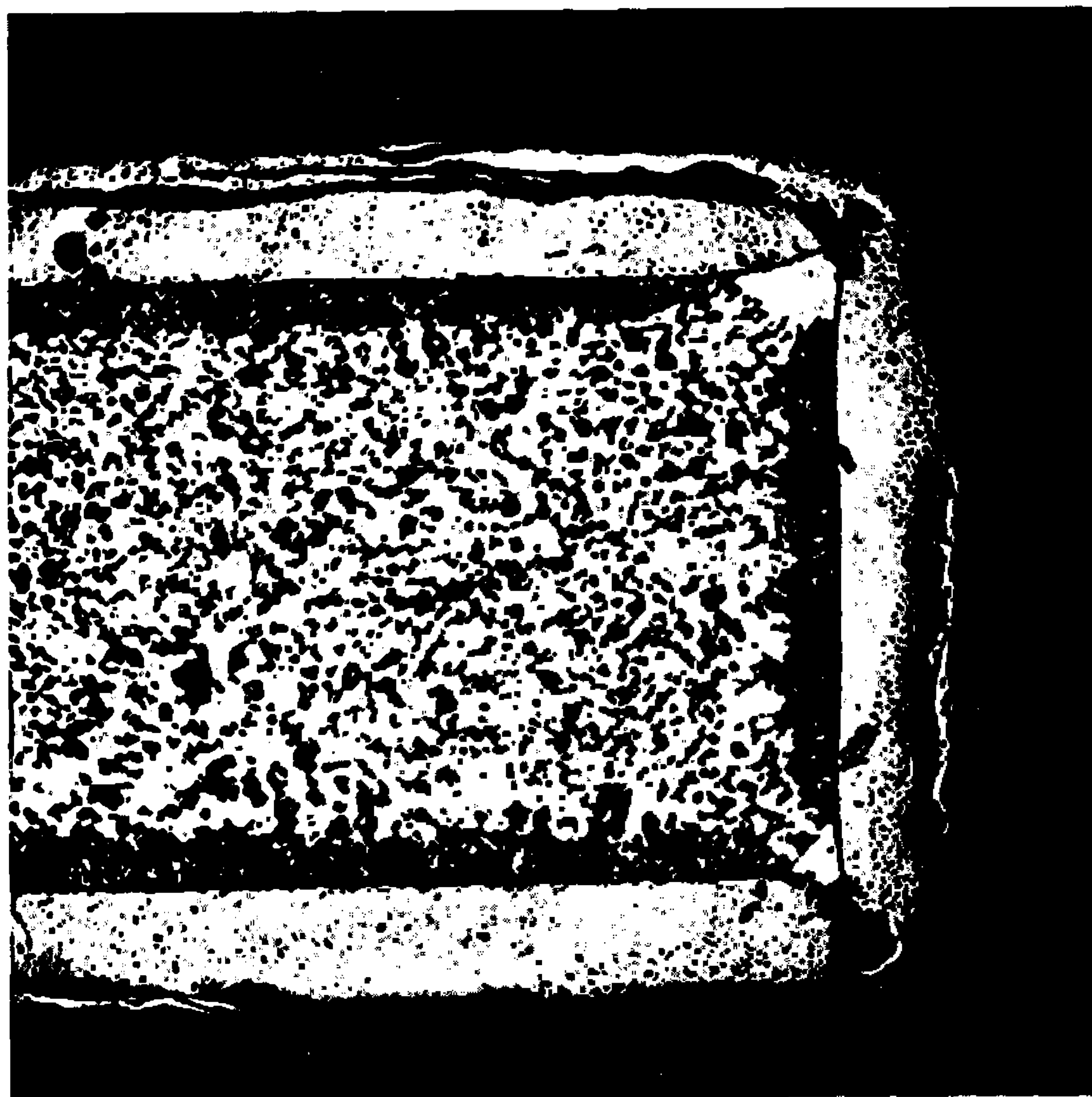


Fig. 3. — Coupe transversale d'un échantillon oxydé dans l'air pendant 48 h à 750°C. — Bord. (G × 23.)

l'enrichissement après 48 h est marqué sur une épaisseur de 200 μ environ, en accord avec l'épaisseur du liséré de perlite observé sur la figure 1.

La mesure n'est pas encore assez précise pour pouvoir affirmer que tout le carbone est resté dans le métal. Cependant, il est vraisemblable que le carbone est peu soluble dans l'oxyde et que, par conséquent, sa diffusion n'y est pas rapide ([5]).

La décarburation se produit localement partout où des défauts conduisent à une fissuration et plus particulièrement sur les parties anguleuses de l'échantillon comme le montre la figure 3. Cette figure représente la coupe d'une plaquette au voisinage d'un bord et perpendiculaire au grand axe. On reconnaît l'aspect classique des arêtes effilées à cause d'une oxydation ralentie. Le ralentissement semble avoir pour origine des décollements dus au manque de plasticité de la calamine, ne lui permettant pas de combler, par une déformation, les vides créés par le départ du fer.

Le carbone situé au voisinage de ces zones peut entrer en contact direct avec l'oxygène de l'atmosphère et s'échapper ainsi sous forme de CO ou de CO_2. Dans tous les échantillons étudiés, oxydés au-dessus de 730°C, nous avons constaté que la décarburation se produit à partir des bords et se propage ensuite le long de l'interface métal-oxyde comme le montre la figure 4.

Ainsi ces résultats préliminaires apportent une preuve directe de l'enrichissement superficiel du métal en carbone, consécutif à l'oxydation.

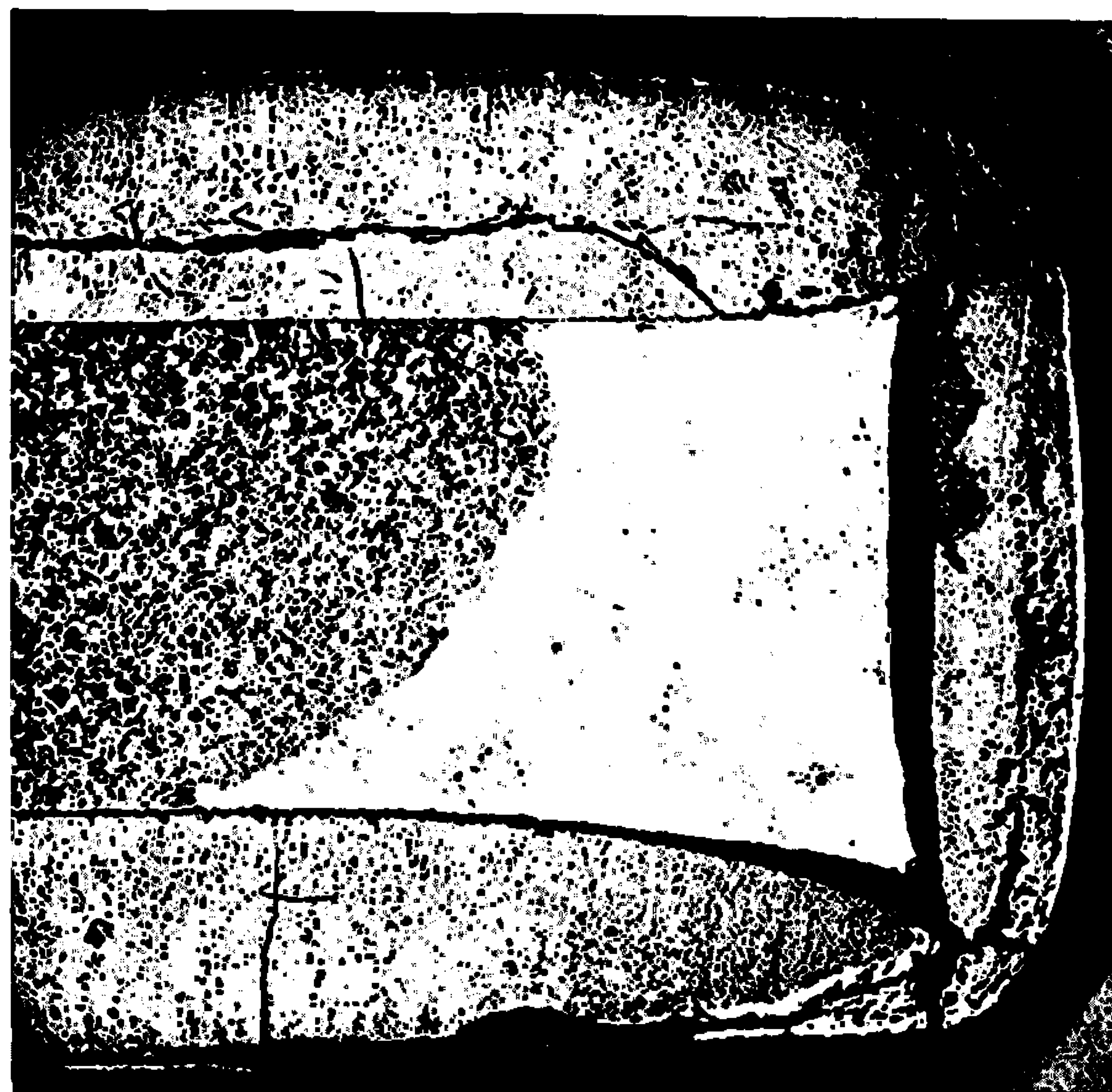


Fig. 4. — Coupe transversale d'un échantillon oxydé dans l'air pendant 64 h à 800°C. — Bord. (G × 23.)

Ils semblent indiquer aussi que la décarburation se produit localement lorsque des fissures apparaissent dans l'oxyde. Ceci n'avait pas pu être déduit des expériences effectuées jusqu'à présent à la thermobalance, puisque la quantité de carbone oxydée était considérée comme provenant de toute la surface de l'échantillon.

Le carbone se comporte comme certains éléments d'alliage moins oxydables que le fer, le nickel par exemple [(6), (7)].

(*) Séance du 24 avril 1967.

(1) K. Sachs et J. Brown, *J.I.S.I.*, 1958, p. 169; K. Hauffe, *Korrosion*, n° 18, 1966, p. 27.

(2) R. D. Stout et T. Aho, *Controlled Atmospheres A.S.M.*, Cleveland, Ohio (U.S.A.), 1942, p. 159.

(3) K. Bohnenkampf et H. J. Engell, *Arch. Eisenh.* 33, n° 6, 1962, p. 359.

(4) K. Langer et H. Trenkler, *Berg. und Hutt. Man.*, 110, n° 9, 1965, p. 291.

(5) A. J. Engell, *Z. Elect.*, 63, n° 7, 1959, p. 835.

(6) J. Bénard et J. Moreau, *Rev. Mét.*, 47, n° 4, 1950, p. 317.

(7) J. Maldy, *Thèse*, Paris, 1965, série A, n° 4510, n° d'ordre 5357.

(*Irsid*, 185, *rue du Président-Roosevelt, Saint-Germain-en-Laye, Yvelines.*)

MÉTALLURGIE PHYSIQUE. — *Évolution de la structure antiphase des alliages fer-aluminium en fonction de leur teneur en aluminium* [1]. Note [*], de MM. PAUL MORGAND et JEAN-MARIE GJURASEVIC, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons analysé par microscopie électronique en transmission la structure antiphase d'alliages fer-aluminium à des teneurs en aluminium comprises entre 21,3 et 44 atomes %.

Dans le domaine DO_3, il existe une structure antiphase < 100 > dont la taille décroît à mesure qu'on s'éloigne de Fe_3Al. Les antiphases de glissement sont d'abord du type $\pm 1/2$ < 111 > puis du type < 100 > lorsque la teneur en aluminium augmente.

La structure antiphase thermique $\pm 1/2$ < 111 > n'existe qu'en dessous de Fe_3Al.

Dans une Note précédente, nous avons décrit et analysé la structure antiphase de l'alliage Fe_3Al [2]. Le but de ce travail a été d'étudier l'évolution de cette structure antiphase pour des solutions d'ordre DO_3 hypostœchiométriques et hyperstœchiométriques ainsi que pour des solutions d'ordre B_2.

Dans le tableau I, nous avons porté les différentes teneurs en aluminium des alliages étudiés. Ces alliages ont été élaborés par fusion sous vide au Service de Recherches de Métallurgie physique et chimique du C. E. A. [3].

TABLEAU I.

Composition en atomes d'aluminium pour-cent des alliages étudiés.

21,3	31,7
23,9	33
24,8	38,2
28,6	40
30,5	44

Le traitement standard donné à nos échantillons a consisté en un recuit de 2 h à 750°C suivi d'un refroidissement à 30°/h. En outre les alliages contenant 21,3, 30,5, 31,7 et 33 at. % d'aluminium ont également subi un refroidissement à 1°/h de 600 à 370°C.

1. ALLIAGES HYPOSTŒCHIOMÉTRIQUES. — Contrairement à l'alliage Fe_3Al, le composé à 23,9 at. % d'aluminium possède les deux types de parois d'antiphases thermiques.

La micrographie n° 1 représente un tel échantillon observé en fond noir sur une tache $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$: toutes les antiphases sont révélées. Si l'on passe

en fond noir sur une tache 111 ou 100, seul le grand domaine qui correspond à une translation ⟨100⟩ reste visible (micrographie n° 2). La taille de ces domaines antiphases a été mesurée par la méthode des intersections et figure dans le tableau II.

TABLEAU II.

Alliages étudiés.	Composition at. % Al.	Taille (Å) des domaines d'antiphases thermiques. $\pm\frac{1}{2}\langle 111\rangle$.	Taille (Å) des domaines d'antiphases thermiques. ⟨100⟩.	Type de parois d'antiphase de glissement.
FAB 164......	21,3	?	?	?
LT 71........	23,9	9.10^2	$2,4.10^3$	$\pm\frac{1}{2}\langle 111\rangle$
FAB 165......	24,8	(*)	5,6 »	90 % $\pm\frac{1}{2}\langle 111\rangle$; 10 % ⟨100⟩
LT 13........	28,6	(*)	1,8 »	⟨100⟩
LT 85........	30,5	(*)	0,7 »	»
LT 86........	31,7	(*)	0,3 »	»
LT 67........	33	(*)	?	?
FAB 173......	38,2	(*)	–	(**)

(*) Taille des grains.
(**) Plus d'antiphase de glissement.

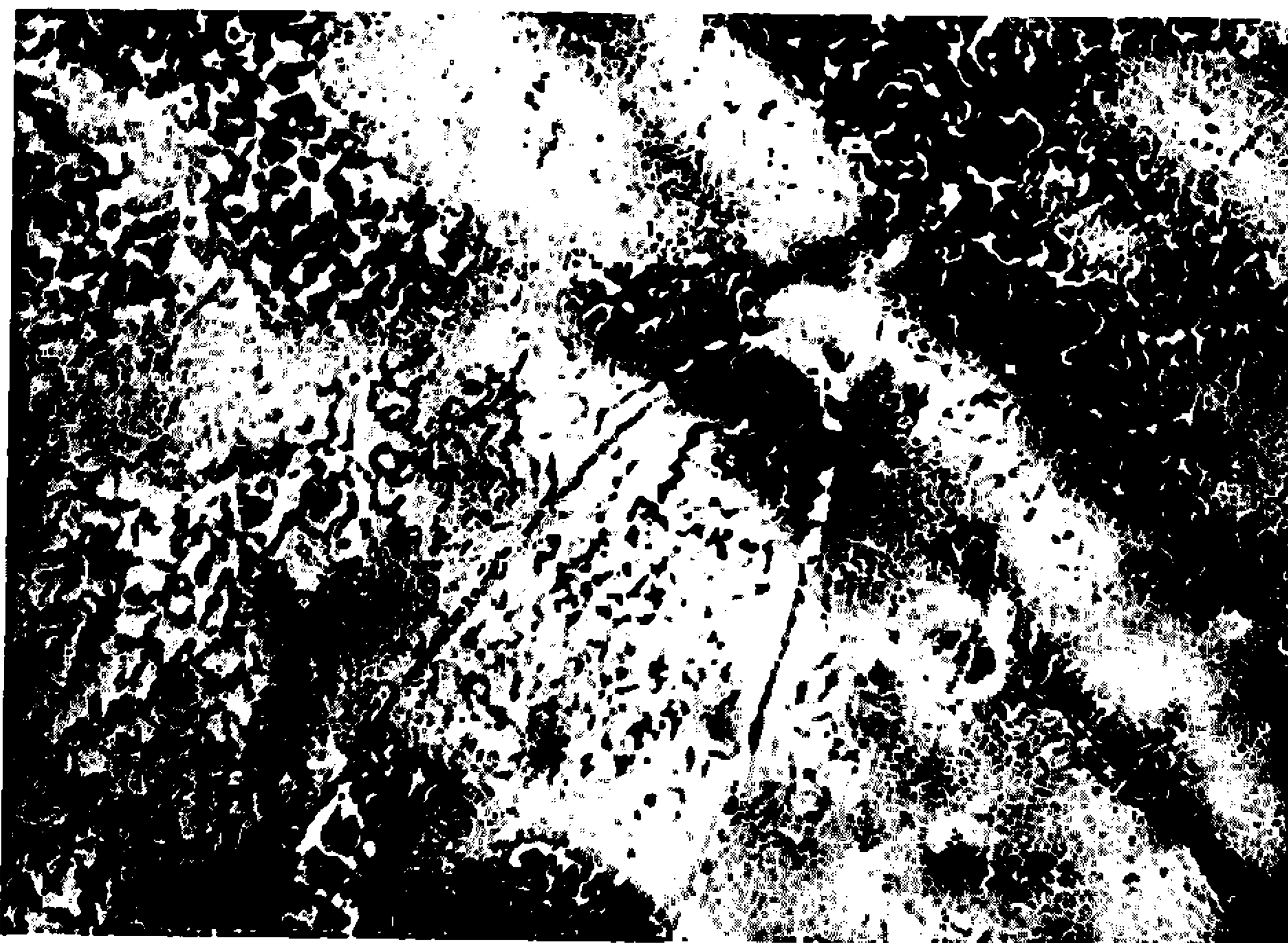
L'alliage à 21,3 at. % d'aluminium observé en fond noir sur une tache RS I ou RS II apparaît finement ponctué en clair et sombre. Un refroidissement à 1°/h au lieu de 30°/h ne provoque aucun grossissement appréciable de cette structure (micrographie n° 3). Il peut s'agir là, soit d'une structure antiphase très petite comportant tous les types de domaines, soit plutôt d'une structure biphasée, composée de cristallites cohérents, les uns d'ordre DO_3, les autres désordonnés [4].

2. ALLIAGES HYPERSTŒCHIOMÉTRIQUES. — Les alliages contenant 28,6, 30,5 et 31,7 at. % d'aluminium possèdent une structure antiphase thermique composée exclusivement de parois ⟨100⟩ comme Fe_3Al. La micrographie n° 4 représente un échantillon à 30,5 at. % d'aluminium refroidi à 1°/h et observé en fond noir sur une tache $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$.

EXPLICATION DES PLANCHES.

Micrographie 1. — Fer — 23,9 at. % d'aluminium refroidi à 30°/h, fond noir sur tache $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$. (G × 10 600.)

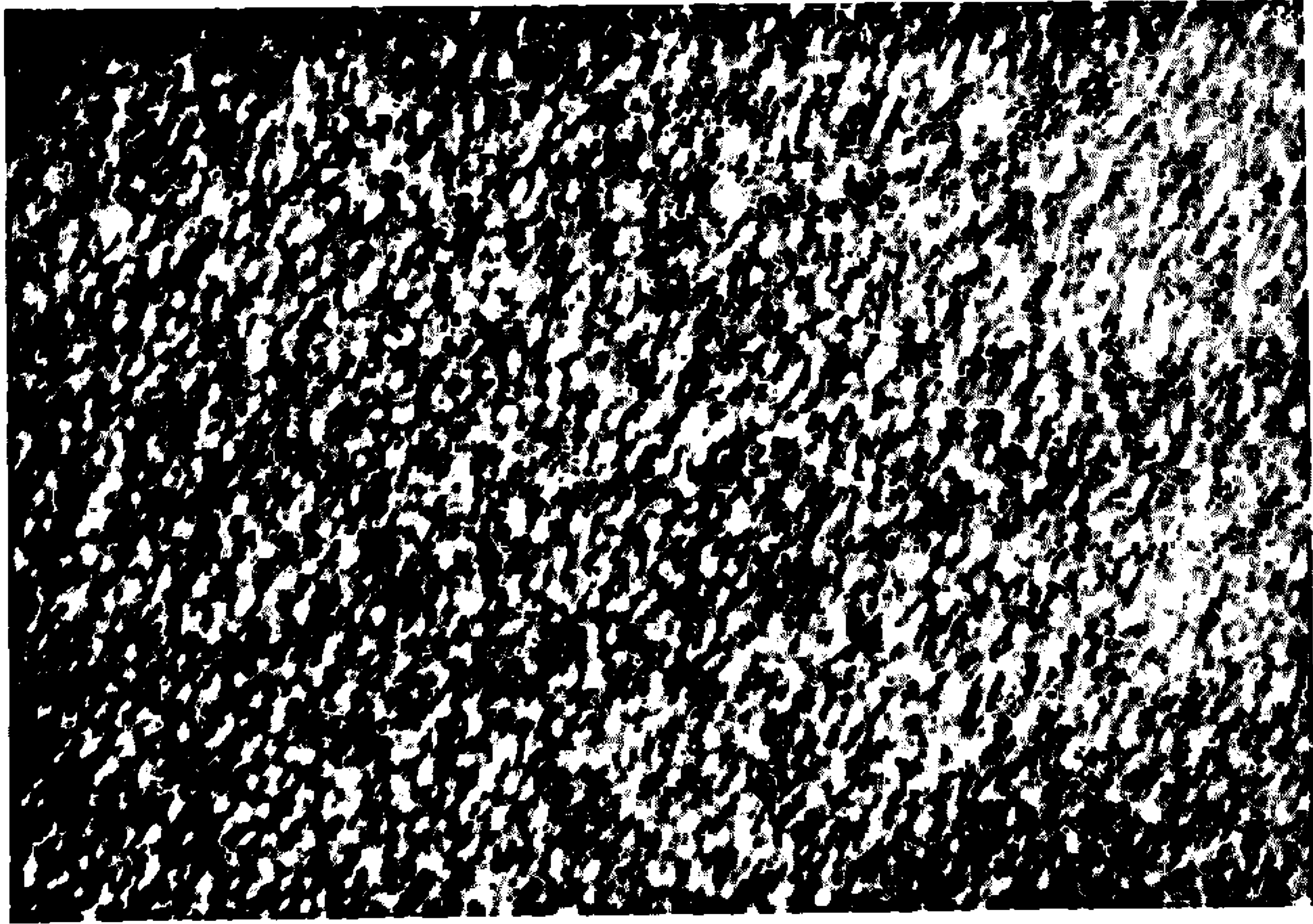
Micrographie 2. — Même plage que la précédente. Fond noir sur tache 111. (G × 10 600.)



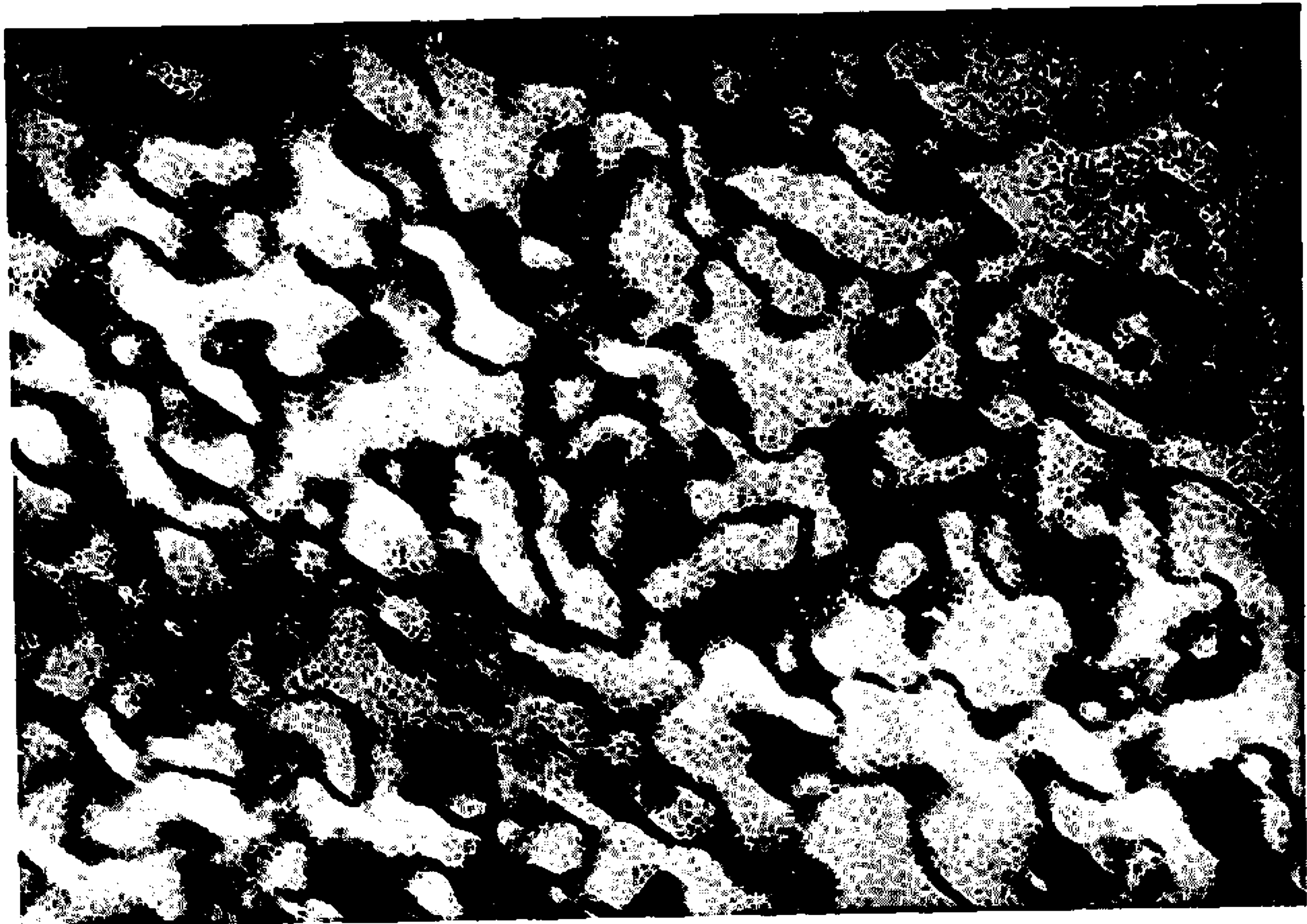
1



2



3



4

Micrographie 3. — Fer — 21,3 at. % d'aluminium refroidi à 1°/h, fond noir sur tache $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$. (G × 82 000.)

Micrographie 4. — Fer — 30,5 at. % d'aluminium refroidi à 1°/h, fond noir sur tache $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$. (G × 81 000.)

La taille des domaines est portée dans le tableau II. Elle diminue lorsque la teneur en aluminium augmente.

Après déformation l'alliage contenant 28,6 at. % d'aluminium renferme des antiphases de glissement rectilignes. Contrairement à Fe_3Al, ces antiphases de glissement sont du type $\langle 100 \rangle$. Le changement dans la nature des antiphases de glissement coïncide avec la chute de limite élastique observée entre 23,9 et 28,6 at. % d'aluminium (5).

L'alliage à 33 at. % d'aluminium observé en fond noir sur une tache $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ se présente finement ponctué clair et sombre. Son apparence est analogue à celle de la micrographie n° 3. En fond noir sur 111 ou 100 par contre le ponctué disparaît. Un refroidissement à 1°/h n'a pu faire grossir la structure de façon appréciable. Là aussi, il peut s'agir soit d'une très fine structure antiphase thermique du type $\langle 100 \rangle$, soit d'un système biphasé composé de cristallites d'ordre DO_3 cohérents avec des cristallites d'ordre B_2.

Remarquons que les diagrammes Fe-Al les plus récents déterminés par rayons X [(6), (7), (8)] placent les alliages à 30,5 et 31,7 at. % dans la zone biphasée DO_3-B_2. Or, même après un refroidissement à 1°/h nous n'avons décelé qu'une seule phase d'ordre DO_3.

3. Alliages d'ordre B_2. — Dans les alliages chargés à 38 at. % d'aluminium et au-delà, l'ordre B_2 subsiste mais l'ordre DO_3 a disparu. $\langle 100 \rangle$ devient un vecteur de translation réticulaire du réseau. En conséquence, seules les antiphases correspondant à une translation $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$ peuvent encore exister. En fait, aucune antiphase n'a été décelée qu'elle soit thermique ou de glissement : Les domaines $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$ ont les dimensions du grain et la déformation se produit soit à l'aide de dislocations de vecteur de Burgers $\langle 100 \rangle$ soit à l'aide de superdislocations (9).

Conclusion. — La taille et le type des parois d'antiphase que nous avons rencontrées ont été portés dans le tableau II : les antiphases $\pm\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$ dont l'énergie augmente jusqu'à la composition Fe-Al n'existent aux vitesses de refroidissement utilisées que pour de faibles teneurs en aluminium. La structure antiphase thermique $\langle 100 \rangle$ atteint son maximum de taille avec l'alliage Fe_3Al ce qui s'explique par un degré d'ordre et une température critique maximale à cette composition.

La nature monophasée ou biphasée des alliages contenant 21,3 et 33 at. % d'aluminium n'a pu être élucidée. Ces alliages se situent aux frontières

du domaine DO_3. Une prochaine Note sera consacrée au passage phase désordonnée-phase DO_3 et phase DO_3-phase B_2.

(*) Séance du 20 mars 1967.

(1) Travail exécuté au Département de Métallurgie, laboratoires du Centre d'Études nucléaires de Grenoble.

(2) P. Morgand et J. M. Gjurasevic, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1492.
(3) G. Cabane, P. Mouturat, P. Pépin, J. Petit, G. Sainfort et M. Salesse, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3360.
(4) G. Lutjering et H. Warlimont, *Act. Met.*, 12, 1964, p. 1460.
(5) P. Mouturat, J. Moinet, M. Romeggio, G. Sainfort et G. Cabane, *J. Nucl. Mat.*, 19, 1966, p. 234.
(6) A. Taylor et R. M. Jones, *J. Phys. Chem. Solids*, 6, 1958, p. 16.
(7) F. Luil et H. Ebel, *Arch. Eisenhuttennes*, 32, 1961, p. 483.
(8) L. Rimlinger, A. Pianelli et R. Faivre, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 148.
(9) G. Sainfort, P. Mouturat et P. Pépin, 7e *Colloque Met. Spec.* (C. E. N./S., édité par P. U. F., 1963,) p. 137.

(*Laboratoires du Centre d'Études Nucléaires de Grenoble,*
Département de Métallurgie,
B. P. n° 269, *Grenoble, Isère.*)

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude des produits de pyrogénation de l'imidazole periodé* [(1), (2)]. Note de M. **Jacques Parrod**, Mme **Monique Picot** et M. **André Kohler** (3), présentée par M. Georges Champetier.

La pyrogénation du « tétraiodo-imidazole » de Pauly a été suivie à des températures variant entre 150 et 700°C. En 4 h, l'iode est complètement éliminé à partir de 450°C, tandis que le rapport du carbone à l'azote varie peu. Un appareil spécialement conçu a été utilisé pour déterminer sous pression la résistivité des poudres obtenues. Cette résistivité passe de 10^9 à 10^3 Ω.cm, lorsque la température de pyrogénation croit entre les limites indiquées plus haut.

Parmi les substances organiques possédant une conductivité relativement élevée, figurent les produits de pyrogénation. Si l'on met à part les noirs de carbone, leur étude ne fait cependant que commencer.

C'est aux produits de pyrogénation de noyaux periodés, homo- ou hétéro-cycliques que nous nous sommes attachés; leur décomposition a lieu, en effet, à température peu élevée et se traduit globalement par la seule élimination progressive de l'iode.

Les résidus ont donc de grandes chances d'être constitués, au moins partiellement, par les noyaux non modifiés, mais liés entre eux dans l'espace de façon désordonnée. A température plus élevée, des réarrangements dans la distribution des liaisons se produisent sans doute.

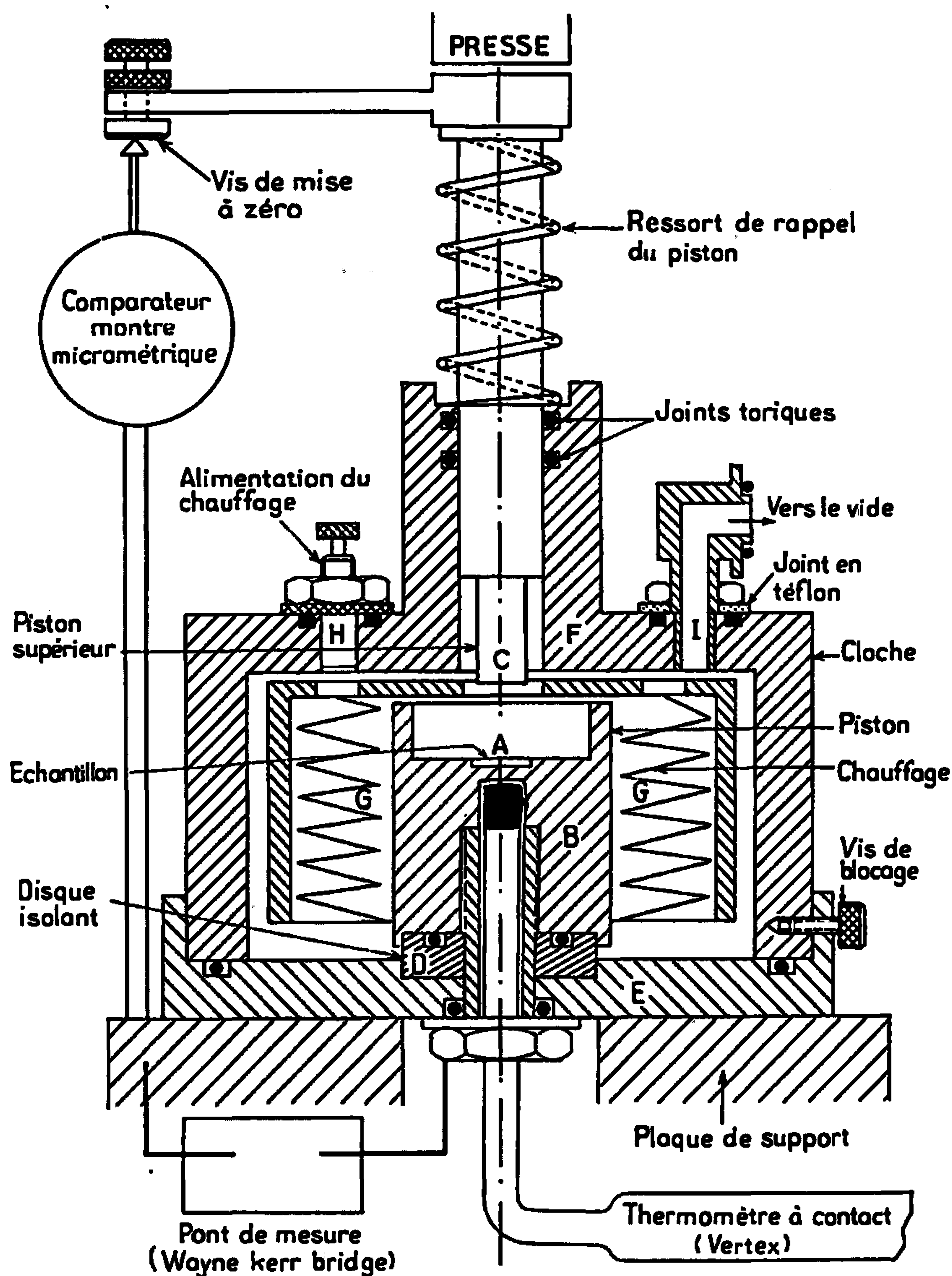
Les premiers travaux sur ces décompositions sont dus à M. Pauly (4).

Très récemment, R. M. Neill et coll. (5) ont fait une étude détaillée des produits de pyrolyse du tétraiodopyrrole entre 120 et 500°C et montré que leur résistivité atteint seulement 20 à 200 Ω.cm.

Nous nous proposons de résumer ici les résultats obtenus à partir du tétraiodo-imidazole préparé selon le procédé de Pauly (6). Pour déterminer la résistivité des poudres pyrogénées, il a été nécessaire de construire une presse spéciale dont nous donnons la description. En effet, le procédé habituel consiste à fabriquer par compression des pastilles qu'on manipule ensuite à loisir. Nos poudres ne se laissant pas agglomérer il a fallu effectuer les mesures sous pression.

Pyrogénation du « tétraiodo - imidazole ». — Selon H. Pauly et Waltzinger (4), le tétraiodo-imidazole, chauffé à 160°C perd trois de ses atomes d'iode; le quatrième s'élimine progressivement lorsqu'on passe de 160 à 420°C.

La substance est placée dans une nacelle de platine, elle-même introduite dans un tube de quartz chauffé au moyen d'un four, et constamment balayé par un courant d'argon purifié par passage sur une colonne de



Cellule de mesure des conductivités des poudres.

cuivre et une autre de pastilles de potasse. L'iode libéré est recueilli et dosé. Lorsque l'opération est terminée, on fait glisser la nacelle et son contenu dans une ampoule soudée au tube, qu'on détache en la scellant. La décomposition est brutale à partir de 170°C et se traduit par l'élimination de 75 % de l'iode combiné.

Elle ne s'arrête pas là mais se poursuit ensuite beaucoup plus lentement. La même allure du phénomène de pyrolyse s'observe à 180°C, et un peu moins nettement à 155°C. On ne se trouve donc pas devant une donnée parfaitement invariante vis-à-vis des conditions expérimentales, mais il en ressort cependant que l'un des atomes d'iode s'élimine plus lentement que les autres.

Les produits obtenus sont des poudres amorphes, de couleur brun noir, insolubles dans tous les solvants. Elles contiennent encore de l'iode après un chauffage prolongé, lorsque la température ne dépasse pas 500 à 600°C. Elles absorbent l'oxygène de l'air et la vapeur d'eau.

Description de la presse. — La poudre est placée dans un logement cylindrique (A) de diamètre 24 mm, profond de 1,5 mm, pratiqué dans un bloc (B) d'acier. Elle est comprimée par un piston en acier inoxydable (C) d'un diamètre de 12 mm nettement plus petit que celui du logement.

On pourrait craindre que le disque de poudre comprimé ait des bords irréguliers, et que le fait qu'une fraction échappe à la compression n'aggrave l'incertitude des mesures, en participant à la conduction du courant. Il n'en est rien; nous avions commencé par placer la poudre au fond d'un cylindre isolant dans lequel coulissait le piston, sans qu'il en résulte aucun avantage.

Le bloc (B) repose, par l'intermédiaire d'un disque isolant (D) sur la pièce inférieure d'un bâti (E) lui-même posé sur un socle. La pièce supérieure du bâti (F) porte un cylindre dans lequel coulisse le piston C.

Le chauffage de l'échantillon est assuré par des résistances (G) placées à l'intérieur d'un cylindre de porcelaine; celui-ci, qui n'est autre qu'un entonnoir de Büchner, dont la douille a été sciée, fait office d'écran pour la cloche, et rayonne la chaleur sur le bloc porte-échantillon.

La température de l'échantillon est connue et maintenue constante grâce à un thermomètre à contact dont le réservoir pénètre à l'intérieur de (B), jusqu'au voisinage de (A).

Des trous, (H, I) pratiqués dans (F) portent l'alimentation du chauffage ainsi qu'une tubulure reliée à une trompe à mercure.

Il est nécessaire de connaître l'épaisseur de l'échantillon comprimé. Pour cela un comparateur micrométrique est monté sur une tige rigide, elle-même fixée au socle. Il entre en contact avec une surface plane, solidaire du piston (C).

La mesure est faite en tenant compte de la compressibilité de l'acier; il suffit pour cela, le logement étant vide de poudre, de mettre le comparateur au zéro pour une valeur de la pression qui sera celle de l'expérience.

Mesures de résistivité. — Les mesures de résistivité en fonction de la température ont été effectuées, dans l'appareil décrit plus haut, sous des pressions allant jusqu'à 400 bars.

L'appareillage électrique comprend un pont de Wayne-Kerr, alimenté par un courant alternatif de fréquence 1592 c/s.

Pour obtenir des résultats reproductibles, il est nécessaire d'effectuer au moins un cycle préliminaire de compression suivie de décompression. Alors, à partir de 250 à 300 bars, les valeurs de la résistivité continuent à décroître un peu, en tendant semble-t-il vers une limite.

Les chiffres obtenus à la température ordinaire sont portés sur le tableau ci-dessous. Nous y avons joint les énergies d'activation. Pour les produits préparés à température basse, elles prennent deux valeurs distinctes qui se confondent progressivement en une seule, lorsque la température de pyrogénation s'élève. Dans le premier cas, c'est la valeur la plus grande qui est indiquée.

Température de pyrogénation (°C).	Résistivités en Ω.cm à 20°C.			Énergies d'activation (eV).
	50 bars.	150 bars.	300 bars.	
180	$1,2.10^9$	$7,3.10^8$	$8,6.10^8$	–
220	$1,3.10^9$	$5,3.10^8$	$1,8.10^8$	0,30
250	$2,5.10^8$	$1\ .10^8$	$5,4.10^7$	0,275
280	$3,1.10^8$	$1,1.10^8$	$4,8.10^7$	0,285
350	$7,8.10^7$	$2\ .10^7$	$7,9.10^6$	0,41
400	$2,2.10^7$	$1,2.10^7$	$6,8.10^6$	0,36
450	$3,5.10^7$	$1,8.10^7$	$1,2.10^7$	0,365
500	$6,7.10^7$	$3,1.10^7$	$1,6.10^9$	0,33
550	$3,2.10^7$	$2,1.10^7$	$1,4.10^7$	–
600	$1,4.10^6$	$9,1.10^5$	$6,2.10^5$	0,27
650	$1,1.10^5$	$6,4.10^3$	$4,8.10^3$	0,28
700	$3,3.10^3$	$1,6.10^3$	$1\ .10^3$	0,215

On voit que la résistivité décroît considérablement lorsque la température de pyrogénation s'élève, avec un palier très net entre 400 et 550°C. Les données expérimentales sont encore insuffisantes pour donner de celui-ci une explication solide; il est probable que de 150 à 450°C, la chute de la résistivité est due au départ de l'iode, puis à partir de 550°C, un réarrangement des liaisons doit se produire, entraînant une nouvelle décroissance brutale.

(1) Document retiré du pli cacheté n° 14.898 déposé le 16 mai 1966, ouvert à la demande des auteurs le 23 janvier 1967.

(2) Ce travail a bénéficié de subventions du C. E. A. et de la D. G. R. S. T.

(3) Avec la collaboration technique de M. Robert Eichler.

(4) H. PAULY et E. WALTZINGER, *Chem. Ber.*, 46, 1913, p. 312.

(5) R. MC NEILL, R. DIVAK, J. H. WARDLAU et D. E. WEISS, *Austr. J. Chem.*, 16, 1963, p. 1056; B. A. BOLTO et D. E. WEISS, *Ibid.*, 16, 1963, p. 1076.

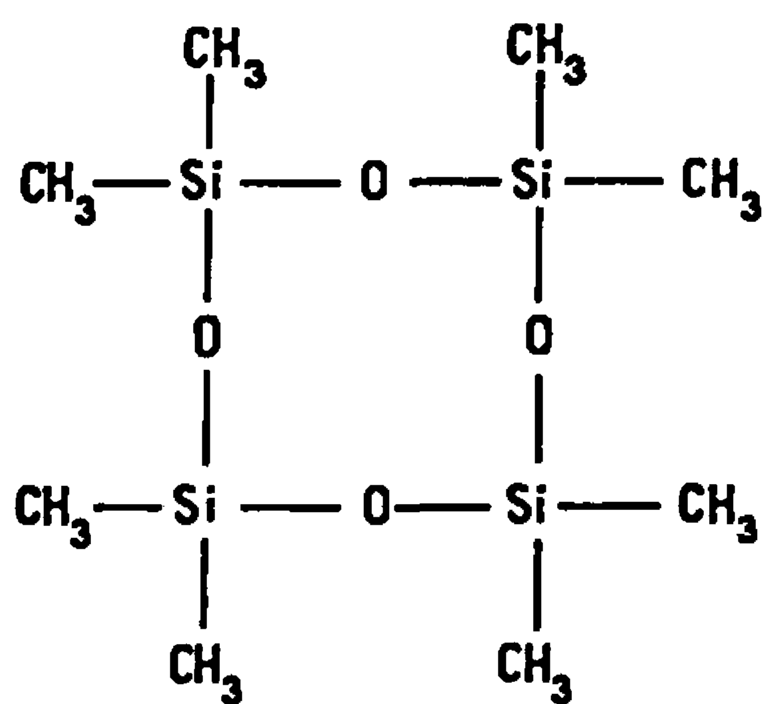
(6) H. PAULY, *Chem. Ber.*, 3, 1910, p. 2252.

(Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.)

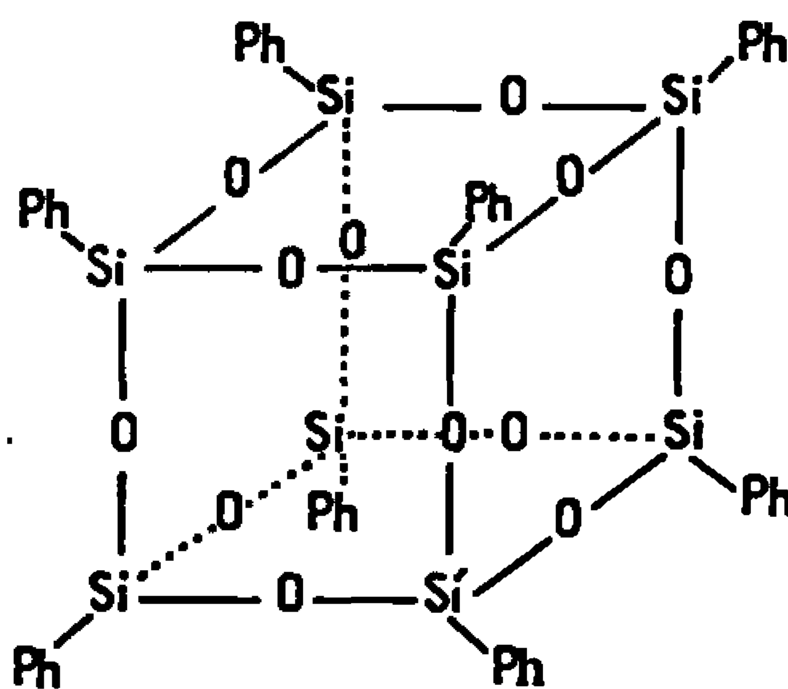
CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude cinétique de la polymérisation de l'octaphénylsilsesquioxane.* Note (*) de MM. **Alain Guyot** et **Robert Cuidard**, transmise par M. Marcel Prettre.

La polymérisation de l'octaphénylsilsesquioxane (phényl-T_8) catalysée par la potasse est une réaction équilibrée, comme celle de l'octaméthylcyclosiloxane (méthyl-D_4); mais sa cinétique est sensiblement différente, probablement parce que la dissociation des ions silanolates est beaucoup plus importante en l'absence de solvant polaire.

Brown [1] a récemment décrit la préparation de hauts polymères cyclolinéaires du phénylsiloxane, par équilibration, à haute température et en solution concentrée, des produits d'hydrolyse du phényltrichlorosilane, en présence de catalyseurs basiques. Ces conditions sont assez semblables à celles qui sont utilisées pour la préparation des silicones commerciaux à partir des produits d'hydrolyse de dichlorosilanes; mais les mêmes produits peuvent être obtenus en polymérisant, au moyen d'un cata-



I



II

lyseur basique, les intermédiaires cycliques tels que l'octaméthylcyclosiloxane (méthyl-D_4) (I). Plusieurs études de cette polymérisation ont été publiées [(2) à (4)], qui ont permis de mettre en évidence le caractère anionique de ces réactions, par ailleurs équilibrées. Pour les polyphénylsiloxanes cyclolinéaires, le monomère correspondant, l'octaphénylhexacyclosiloxane ou phényl-T_8 (II), possède une structure en cage. L'objet de la présente Note est de décrire les résultats d'une étude cinétique préliminaire de la polymérisation du phényl-T_8 en solution, qui sont sensiblement différents de ceux qui ont été publiés à propos de la polymérisation du méthyl-D_4.

Le phényl-T_8, préparé selon Brown [5], est purifié par plusieurs recristallisations successives de l'orthodichlorobenzène bidistillé, dans lequel il est soluble à raison de 6,9 et 0,06 g pour 100 ml respectivement à 180 et 25°C. La potasse a été choisie comme catalyseur car les bases quaternaires thermolabiles [4] ne peuvent être utilisées au-dessus de 130°C et les

phénylsilanolates ne sont pas stables et laissent déposer le composé phényl-T_4 $(OK)_4$ insoluble en milieu organique. Plusieurs essais de polymérisation ont été effectués en mettant en œuvre un mélange de 15,2 g de phényl-T_8 et 312 g d'*o*-dichlorobenzène porté à l'ébullition (180°C) et

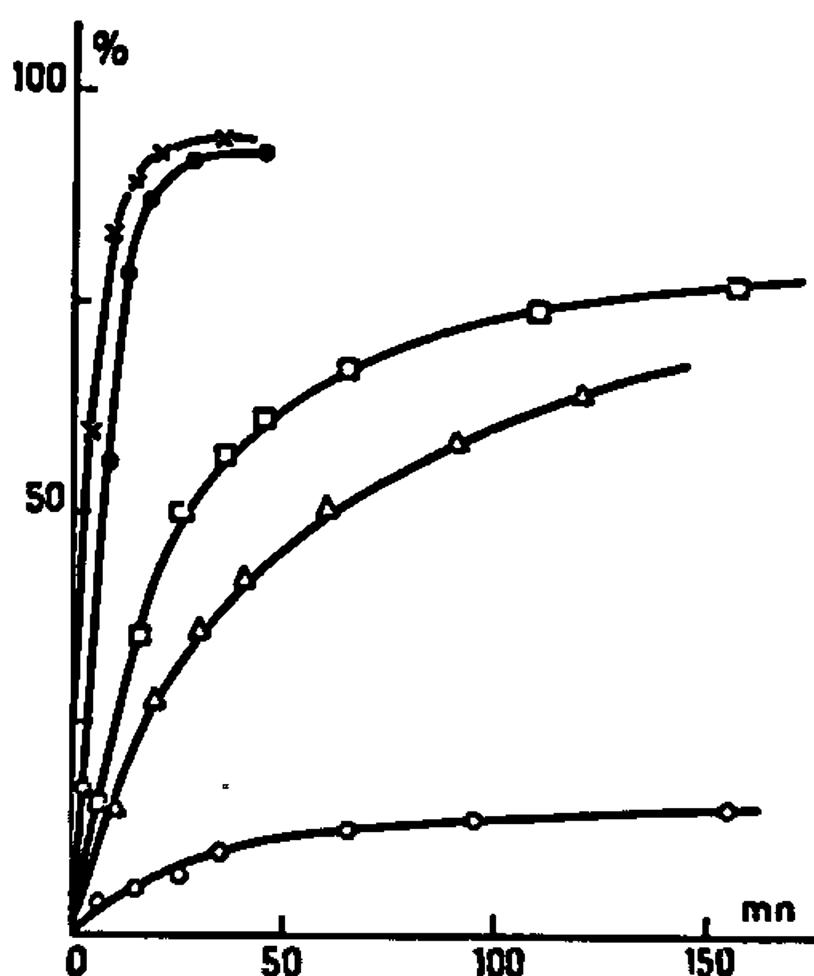


Fig. 1.
Conversion % du phényl-T_8 en fonction du temps pour les concentrations en KOH
○ : $2{,}50.10^{-3}$; □ : $5{,}04.10^{-3}$;
▽ : $3{,}75.10^{-3}$; ● : $7{,}4.10^{-3}$;
× : $10{,}4.10^{-3}$ mole/kg.

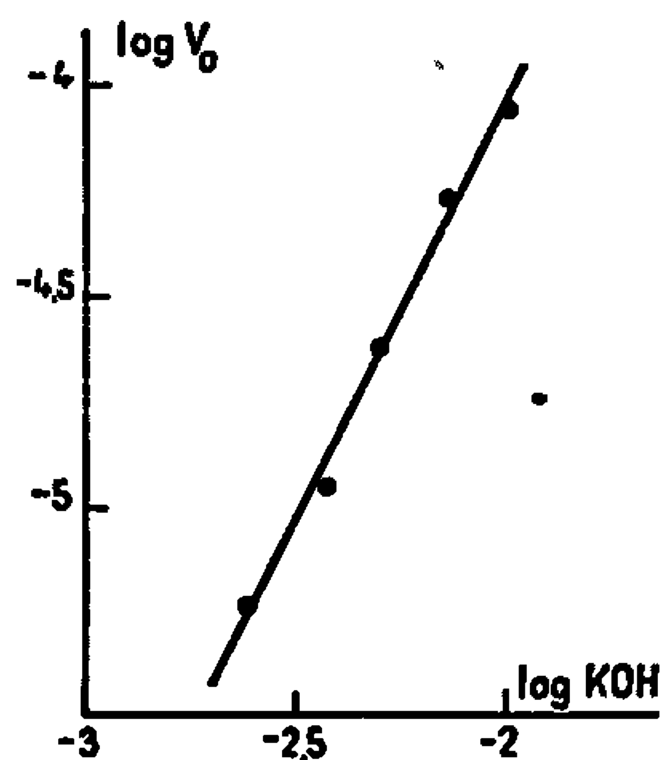


Fig. 2.
Vitesse initiale en fonction de la concentration en catalyseur (mole/kg).

des quantités variables de potasse. Des prélèvements de 20 g environ sont effectués à intervalles de temps convenable; après refroidissement rapide, la potasse est neutralisée par une goutte d'acide acétique et le phényl-T_8 non transformé, qui précipite lentement à froid, est lavé, filtré, séché et pesé. Les résultats sont illustrés par la figure 1 ou sont portés, en

fonction du temps, les pourcentages de phényl-T_8 transformé en produits solubles à température ordinaire, pour différentes quantités de catalyseurs.

Il apparaît que la conversion n'est jamais totale; tout comme dans le cas du méthyl-D_4, la polymérisation est équilibrée par la réaction inverse; nous avons vérifié que le traitement d'un polyphénylsiloxane de masse moléculaire 250 000 par la potasse dans les conditions de température et de concentration utilisées en polymérisation du phényl-T_8 conduit à la formation d'une quantité de ce produit analogue à la quantité résiduelle à l'équilibre. Les produits de polymérisation obtenus à la limite ne sont pas totalement précipités par le méthanol; le rendement en polymère précipité par rapport au monomère transformé est voisin de 75 %; la masse moléculaire de ce polymère (ébulliomètre) varie entre 2 000 et 3 000. Ainsi, les conditions utilisées ne permettent pas la formation de hauts polymères et ne doivent pas être éloignées des conditions limites (concentration, température) au-delà desquelles la polymérisation n'est plus possible. Mais la concentration limite est ici beaucoup plus faible que celle observée avec le méthyl-D_4 [22 % ([4])]; toutefois, il est évident qu'elle dépend de la concentration en catalyseur alors que, pour les monomères D, elle ne dépend en principe que de la température ([4]).

La figure 2 montre que la vitesse initiale de transformation du T_8 est proportionnelle au carré de la concentration en catalyseur, et non à sa racine carrée comme c'est le cas avec le méthyl-D_4 : l'interprétation donnée alors par Grubb et Osthoff ([2]) ainsi que par Morton ([3]) consistait à admettre que les silanolates alcalins sont très peu dissociés et que seuls les ions libres silyloxy sont responsables de la catalyse de polymérisation. Récemment Lee et Johanson ([8]) ont montré que ces ions libres ne représentaient que 0,25 % des ions silanolates; mais leur teneur dépend du milieu solvant et peut être fortement augmentée par l'emploi d'un solvant polaire tel que le diméthylsulfoxide (DMSO). Cooper et Elliott ([7]) ont observé que l'addition de 0,5 % de DMSO multiplie la vitesse de polymérisation par un facteur compris entre 100 et 1000; ils expliquent que cet effet est dû à ce que la solvatation du cation par le DMSO déplace l'équilibre de dissociation. Dans le cas du phényl-T_8, le remplacement de 10 % de l'*o*-dichlorobenzène par le DMSO ou par l'hexaméthylphosphortriamide ne multiplie la vitesse initiale que par des facteurs égaux à 3,4 et 2,6 respectivement. Il semble donc que la dissociation des ions silanolates de phényl-T_8 est importante même en milieu non polaire, soit parce que la température est élevée, soit plutôt du fait de la structure même des composés en jeu. La concentration en ions libres est alors approximativement proportionnelle à la concentration en catalyseur et l'ordre 2 implique que la transformation d'une molécule de phényl-T_8 exige son attaque simultanée par deux ions, ce qui a pour effet de permettre le déploiement de la molécule.

Même si l'on tient compte de la réaction inverse, il est certain que la polymérisation du phényl-T_8 n'admet pas, comme celle du méthyl-D_4, l'ordre 1 par rapport au monomère; une loi d'ordre 2 paraît s'appliquer seulement dans un intervalle limité de concentrations en catalyseur. Il est alors possible que l'équilibre de dissociation se modifie au cours du processus de transformation du monomère parce que la conformation relative des cycles siloxaniques passe progressivement de la structure *cis*-syn-*cis* (monomère en cage) à la structure *cis*-anti-*cis* (polymère cyclo-linéaire).

Le présent travail a bénéficié de l'aide de la Délégation générale à la recherche scientifique et technique.

(*) Séance du 17 avril 1967.

(1) J. F. Brown, L. H. Vogt, A. Katchman, J. W. Eustance, K. M. Kiser et K. W. Krantz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 6194.
(2) W. T. Grubb et R. C. Osthoff, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 1405.
(3) M. Morton, M. A. Deisz et E. E. Bostick, *J. Polymer Sc.*, Part A, 2, 1964, p. 513.
(4) M. Morton et E. E. Bostick, *J. Polymer Sc.*, Part A, 2, 1964, p. 523.
(5) A. R. Gilbert et S. W. Kantor, *J. Polymer Sc.*, 40, 1959, p. 35.
(6) M. Kucera, *Collect. Czechoslov. Chem.*, Comm., 25, 1960, p. 547.
(7) G. D. Cooper et J. R. Elliott, *J. Polymer Sc.*, Part A 1, 4, 1966, p. 603.
(8) C. L. Lee et O. K. Johanson, *J. Polymer Sc.*, Part A 1, 4, 1966, p. 3013.
(9) J. F. Brown, L. H. Vogt et P. I. Prescott, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 1120.

(*Institut de Recherches sur la Catalyse, C.N.R.S.,*
39, *boulevard du Onze-Novembre* 1918, *Villeurbanne, Rhône.*)

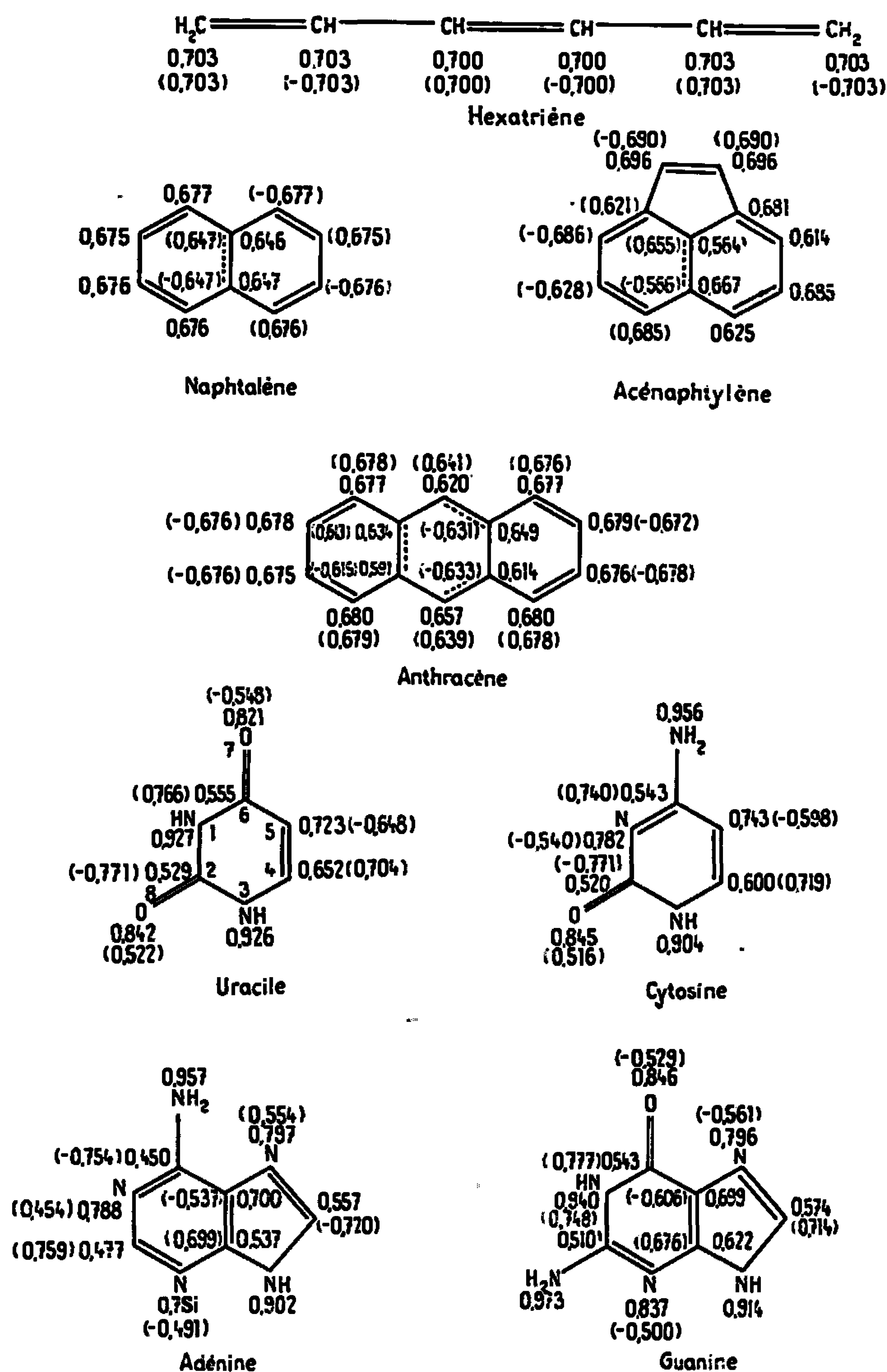
CHIMIE THÉORIQUE. — *Orbitales localisées pour les électrons π dans les molécules organiques conjuguées.* Note (*) de MM. **Simon Diner**, **Pierre Claverie** et **Jean-Paul Malrieu**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'invariance d'un déterminant de Slater à couches complètes par transformation unitaire des orbitales qui le constituent, ainsi que celle de la matrice densité du premier ordre associée, est un fait fondamental mis en évidence par les créateurs de la méthode du champ self-consistant de Hartree-Fock. On définit ainsi dans l'espace dont les orbitales atomiques constituent une base, deux sous-espaces complémentaires : le sous-espace SCF dont les éléments sont les orbitales SCF occupées, et le sous-espace orthogonal contenant les orbitales SCF virtuelles. Ce fait n'est couramment mis à profit que pour isoler parmi toutes les orbitales SCF, les orbitales dites canoniques, fonctions propres de l'opérateur monoélectronique de Hartree-Fock. Cependant, Lennard-Jones et Hall ([1]) ont montré, qu'en présence d'une symétrie, il existait des orbitales SCF, dites orbitales équivalentes, essentiellement localisées sur les liaisons chimiques. L'absence d'un critère général unique de localisation pour des systèmes sans symétrie et l'effort consacré à la recherche des orbitales canoniques SCF de molécules les plus diverses, semblent avoir empêché le progrès du problème de la localisation pendant au moins dix ans. L'intérêt des orbitales localisées réside non pas tant dans leur caractère pictural d'une certaine réalité chimique, que dans la commodité qu'elles présentent pour l'étude d'un système moléculaire par la théorie des perturbations. Ceci est évident pour l'étude de l'effet du remplacement d'un atome ou d'un groupement fonctionnel par un autre. Mais c'est sans doute dans l'étude de la corrélation par perturbation que les orbitales localisées prennent tout leur intérêt. Il semble bien en effet que la plus grande part des effets de corrélation puisse être obtenue par sommation d'effets résultant « d'excitations localisées ». C'est dans cet esprit que Foster et Boys ([2]) ont défini des orbitales exclusives, qui maximisent les distances des centroïdes des orbitales occupées, et des orbitales oscillantes qui sont des orbitales excitées localisées dans des régions correspondant aux orbitales exclusives. Ces orbitales exclusives minimisent ([3]) :

$$I = \sum_i^{occ} \langle \varphi_i \varphi_i | r_{12}^2 | \varphi_i \varphi_i \rangle.$$

Reprenant une remarque de Lennard-Jones et Hall, Edmiston et Ruedenberg [([4]), ([5])] définissent des orbitales localisées qui maximisent l'autorépulsion

$$D = \sum_i^{occ} \langle \varphi_i \varphi_i | r_{12}^{-1} | \varphi_i \varphi_i \rangle.$$



Orbitales localisées pour les électrons π.

[Les calculs sont faits dans l'approximation de Pariser-Parr avec une paramétrisation ordinaire. Les bases puriques et pyrimidiques sont analysées avec les mêmes paramètres que ceux utilisés dans ([4]). Les légers défauts de symétrie présents dans le naphtalène et l'anthracène sont dus à la limitation à 10^{-4} eV, pour des raisons de durée du calcul, du test de convergence].

Ils ont appliqué leur analyse aux petites molécules, en particulier diatomiques, dont les fonctions d'onde SCF ont été calculées durant les dernières années, en se limitant aux orbitales occupées dans l'état fondamental. Nous avons étendu ce type d'analyse aux orbitales moléculaires SCF des électrons π des molécules conjuguées, obtenues dans le cadre d'une méthode semi-empirique du type Pariser-Parr. De plus, nous avons localisé indépendamment et selon le même critère les orbitales SCF occupées et les orbitales SCF virtuelles.

En pratique, la localisation est obtenue par un processus itératif de rotation des orbitales moléculaires deux par deux dans un ordre cyclique donné. On ne retient que les rotations qui augmentent l'énergie totale d'autorépulsion D. La convergence de ce processus peut s'avérer fort lente et il serait souhaitable de disposer d'un jeu d'orbitales de départ pré-localisées.

Les résultats obtenus sont reproduits sur quelques exemples typiques dans la figure. Les orbitales localisées obtenues sont en général localisées sur des liaisons chimiques ou des atomes, fournissant de la molécule une description par doubles liaisons ou paires d'électrons localisées. Nous avons fait figurer en face de chaque atome le coefficient de son orbitale atomique dans l'orbitale moléculaire localisée en partie sur cet atome. Entre parenthèses figurent les coefficients correspondants pour les orbitales moléculaires localisées virtuelles. Les doubles liaisons localisées ainsi définies sont explicitement portées sur les formules chimiques.

Des résultats ainsi présentés on peut tirer les conclusions suivantes :

1° Les orbitales moléculaires localisées occupées dans l'état fondamental, fournissent pour le système d'électrons π une image essentiellement en accord avec une formule de Kékulé.

La délocalisation électronique est reflétée par la probabilité de présence de chaque électron sur les deux atomes liés dans chaque orbitale localisée.

Ainsi l'hexatriène présente une délocalisation pratiquement négligeable, fait complètement masqué dans les orbitales SCF canoniques. Dans le naphtalène la délocalisation est très nette, plus marquée cependant pour la liaison centrale 9-10 que pour les liaisons périphériques.

2° Lorsque plusieurs formules de Kékulé sont possibles, comme pour le naphtalène ou l'anthracène, on constate qu'on obtient des doubles liaisons nettement localisées sur les liaisons présentant les indices de liaison les plus élevés, et des doubles liaisons moins localisées sur les liaisons restantes. Il ne semble pas qu'il y ait plusieurs ensembles d'orbitales localisées distincts comme le suggère Ruedenberg ([7]), sauf dans des cas comme le benzène ou des noyaux benzéniques inclus dans des molécules complexes (exemple : cycle central de l'anthracène où l'on peut obtenir plusieurs localisations équivalentes selon les conditions initiales choisies).

3° Lorsqu'une paire ou une double liaison sont localisées sur un hétéroatome, la localisation est suffisamment forte pour que l'orbitale correspondante porte pratiquement toute la charge effectivement localisée sur cet atome, c'est-à-dire la charge obtenue dans la matrice densité. Ainsi par exemple :

		Charge dans l'orbitale localisée.	Charge atomique.
Uracile	NH (1)	1,72	1,73
	NH (3)	1,72	1,73
	O (7)	1,35	1,38
	O (8)	1,42	1,45

4° Les orbitales localisées virtuelles ne fournissent pas des orbitales propres à la représentation directe d'un état excité. Il suffit pour s'en convaincre de remarquer que l'orbitale localisée virtuelle correspondant à une double liaison localisée porte sur les atomes extrêmes des charges dont le rapport est inverse de celui des charges présentes dans l'état fondamental. Une telle inversion est contraire à l'image fournie par la matrice densité; elle rend par contre, en fait, les orbitales localisées virtuelles propres à la représentation de l'effet de corrélation électronique.

(*) Séance du 3 avril 1967.

(1) J.-E. Lennard-Jones, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A, 198, 1949, p. 1 et 14; G. G. Hall et J. E. Lennard-Jones, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A, 202, 1950, p. 155.

(2) J. M. Foster et S. F. Boys, *Rev. Mod. Phys.*, 32, 1960, p. 300.

(3) S. F. Boys, in *Quantum theory of atoms, molecules and the solid state*, 1966 (édité par P. O. Löwdin), Academic Press, New-York, p. 253.

(4) C. Edmiston et K. Ruedenberg, *Rev. Mod. Phys.*, 34, 1963, p. 457; *J. Chem. Phys.*, 43, 1963, p. 597.

(5) C. Edmiston et K. Ruedenberg, in *Quantum theory of atoms, molecules and the solid state*, 1966 (édité par P. O. Löwdin), Academic Press, New York, p. 263.

(6) H. Berthod, C. Giessner-Prettre et A. Pullman, *Theoret. Chim. Acta*, 5, 1966, p. 53.

(7) K. Ruedenberg, in *Modern Quantum Chemistry*, 1965, Academic Press, New York, 1, p. 85.

(Laboratoire de Biochimie théorique associé au C. N. R. S., (Institut de Biologie physicochimique, 13, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les phosphates ammoniacométalliques*



$M^{II}NH_4PO_4, xH_2O$.

Note (*) de MM. **Jean-Jacques Étienne** et **André Boullé**, présentée par M. Georges Chaudron.

Étude d'ensemble relative aux phosphates $M^{II}NH_4PO_4, xH_2O$ ($x = 6$, 1 ou 0). Préparation de nouveaux composés de cette famille. Étude de leur évolution, soit à l'ambiante, soit par chauffage. Au cours de leur pyrolyse les composés $M^{II}HPO_4$ ne sont pas décelés, mais il apparaît des produits amorphes de composition complexe précédant la formation des diphosphates cristallisés $M^{II}_2P_2O_7$. Mise en évidence de nouvelles variétés cristallines de diphosphates (M^{II} = Cu, Zn).

Les phosphates ammoniacométalliques $M^{II}NH_4PO_4, xH_2O$ par suite de leur importance en chimie analytique ont fait l'objet de nombreux travaux mais l'étude de leur pyrolyse n'a jamais été approfondie; on admet, en général [(1) à (4)], l'existence d'une étape intermédiaire correspondant aux phosphates acides $M^{II}HPO_4$ selon la réaction



(1) $$M^{II}NH_4PO_4, xH_2O \rightarrow M^{II}HPO_4 + NH_3\nearrow + xH_2O\nearrow$$

suivie à plus haute température de la réaction



(2) $$2M^{II}HPO_4 \rightarrow M^{II}_2P_2O_7 + H_2O\nearrow.$$

Nous avons déjà signalé [(5) à (7)], dans le cas où M^{II} = Be, Mg, Mn, Co, que l'eau et l'ammoniac se dégagent simultanément durant toute l'évolution thermique et que les diphosphates $M^{II}_2P_2O_7$ résultent non de la réaction (2) mais de la cristallisation de produits amorphes de composition complexe.

Les phosphates $M^{II}NH_4PO_4, xH_2O$ peuvent être obtenus sous trois formes : $x = 6$, $x = 1$, $x = 0$, soit directement par double décomposition [en général : $M^{II}Cl_2 + (NH_4)_2HPO_4$] à des températures comprises entre l'ambiante et 100°, soit pour $x = 1$ et $x = 0$ par évolution thermique limitée à l'air, respectivement des hexa- et des monohydrates.

Les hexahydrates connus correspondent à M^{II} = Mg, Co, Ni; ils sont précipités facilement à la température ordinaire; ils sont isomorphes.

Les monohydrates se forment à la température ambiante si M^{II} = Mn, Cd, Cu; entre 80 et 100°C si M^{II} = Mg, Fe, Co, Ni; le sel de cuivre mis à part ils sont isomorphes; ils peuvent résulter également du chauffage aux environs de 100°C en creuset fermé des hexahydrates (M^{II} = Mg, Co).

Quant aux phosphates anhydres, leur formation est observée au cours du chauffage des monohydrates à l'air ou mieux en courant de NH_3 car la déshydratation provoque toujours un faible départ d'ammoniac (8). Nous avons ainsi préparé deux variétés de $CoNH_4PO_4$:

1° l'une dite de basse température (b. t.) à 180°;

2° l'autre désignée par (I) à 260°.

De même, deux variétés (A) et (B) de $CuNH_4PO_4$ ont été obtenues à partir du monohydrate : (A) de 150 à 180° lors de l'évolution à l'air (ATG, 150°/h), (B) par chauffage isotherme à 205°, en courant de NH_3. Par contre, les sels anhydres correspondant à M'' = Mg, Mn, Ni ne s'obtiennent pas aussi facilement dans les conditions précédentes. Un cas particulier est celui de M'' = Zn; l'hexa- et le monohydrate n'ont jamais été préparés. La variété (I) connue de $ZnNH_4PO_4$ résulte d'une précipitation réalisée à 50°C; en opérant au voisinage de 100°, nous avons préparé une nouvelle variété (II) caractérisée par son diagramme X. Par ailleurs, la transformation (I) → (II) est aisée à 100°.

Signalons que $CoNH_4PO_4$ (I) est isomorphe de $ZnNH_4PO_4$ (I).

L'évolution des différents phosphates hydratés ou anhydres a été suivie, soit à la température ordinaire, soit par chauffages isothermes ou suivant une loi linéaire (ATG, 150°/h).

Les hexahydrates, par simple vieillissement, à l'ambiante (plus rapidement sous vide ou en présence de P_2O_5) perdent tous de l'eau et de l'ammoniac et donnent des produits amorphes qui cristallisent à l'état de $M''_2P_2O_7$ à haute température : 685° pour Mg, 610° pour Co, 740° pour Ni. Ces diphosphates apparaissent à des températures moins élevées lors du chauffage des hexahydrates non vieillis. Dans tous les cas, au début de l'évolution il y a effondrement du réseau cristallin de $M''NH_4PO_4, 6H_2O$ par suite du départ d'eau et d'un peu d'ammoniac.

Rappelons que le chauffage en creuset fermé conduit aux monohydrates pour M'' = Mg, Co.

Les monohydrates $M''NH_4PO_4, H_2O$ ont des comportements différents suivant le métal M'' :

— si M'' = Mg, Mn, Ni, il y a formation directe, comme ci-dessus, de produits amorphes observables dans de larges intervalles de température (Mg : 225-650°, Mn : 250-420°, Ni : 325-700°); l'allure de la pyrolyse peut varier légèrement pour un même sel suivant qu'il a été obtenu par précipitation ou par chauffage de l'hexahydrate;

— si M'' = Co, Cu, il se forme d'abord du phosphate anhydre : variétés (I) et (A) respectivement pour Co et Cu.

La différence d'évolution des sels de cobalt et de nickel est à noter.

Les phosphates anhydres $M''NH_4PO_4$ donnent toujours par pyrolyse des produits amorphes. Ainsi par chauffage de $CoNH_4PO_4$ [variété (I)], tel qu'il apparaît lors de l'A. T. G. (150°/h) du monohydrate, une phase amorphe est observée de 390 à 415°C.

Lorsque $CoNH_4PO_4$ (I) et (b. t.), provenant de chauffages isothermes du monohydrate, sont soumis à des chauffages prolongés (respectivement 300°, 15 jours et 180°, 24 jours) une tendance à l'organisation se manifeste. Sur les diagrammes X des produits obtenus quelques raies floues sont visibles, observables seules dans certains cas; elles décèlent la présence d'un composé intermédiaire mal cristallisé qui n'a pu être

isolé; par maintien des produits précédents à des températures plus élevées, toute organisation cristalline disparaît entre 400 et 415°C.

Dans le cas de $ZnNH_4PO_4$ (I) et de $CuNH_4PO_4$ (A) et (B) les diagrammes X indiquent également la formation de composés intermédiaires qui ne subsistent plus lorsque le diphosphate $M^{II}_2P_2O_7$ est mis en évidence par ses raies caractéristiques.

Des produits amorphes apparaissent donc lors de l'évolution thermique des phosphates ammoniacométalliques. Les domaines de température dans lesquels ils sont susceptibles d'exister sont déterminés non seulement par l'analyse radiocristallographique mais aussi par l'analyse chromatographique qui révèle la présence d'anions mono, di, triphosphoriques et souvent d'anions plus condensés. Nous admettrons que les résidus de pyrolyse contiennent une phase amorphe toutes les fois où leurs chromatogrammes indiquent l'existence d'anions polyphosphoriques. En effet, nos observations sont à rapprocher de celles faites par Van Wazer ([9]) dans l'étude des phases liquides homogènes provenant, soit du chauffage de H_3PO_4, soit de la fusion de monophosphates acides de sodium, phases qui sont des mélanges respectivement d'acides polyphosphoriques ou de polyphosphates de sodium. Ces mélanges, d'après la théorie de la réorganisation établie par Van Wazer, résultent des possibilités de coupures de chaînes et de recombinaison des éléments de chaîne suivant un autre schéma; ils sont le siège d'équilibres entre les divers types de tétraèdres PO_4 constitutifs des différentes chaînes tels qu'on les envisage habituellement ([9]). Bien qu'elle ne conduise pas à des phases liquides homogènes mais à des poudres amorphes de composition complexe (et variables avec les conditions de chauffage) la thermolyse des phosphates ammoniacométalliques peut s'interpréter par l'existence de phénomènes de réorganisation.

Les diphosphates cristallisés $M^{II}_2P_2O_7$ constituent le terme ultime de l'évolution thermique des phosphates $M^{II}NH_4PO_4$, xH_2O, après élimination des dernières traces d'eau et d'ammoniac; la réorganisation des anions polyphosphoriques, lorsque la température croît, se termine par la cristallisation des phases amorphes à l'état de diphosphate, mais il convient de rappeler que l'anion $(P_2O_7)^{4-}$ est en général présent dans ces phases, dès les basses températures. Nous avons observé l'existence de variétés de basse température pour $M^{II}_2P_2O_7$ lorsque $M^{II} = Cu$, Zn ([8]).

Les diphosphates peuvent aussi être préparés directement par précipitation ($M^{II}Cl_2 + Na_4P_2O_7$) à froid sous forme d'hydrates mal définis et mal cristallisés après séchage à l'ambiante sous vide; des chauffages modérés en vue d'améliorer la cristallisation entraînent une légère hydrolyse. La pyrolyse provoque la formation de phases amorphes contenant différents anions polyphosphoriques; ainsi avec $Co_2P_2O_7$, 5,5 (?) H_2O, rose, une phase amorphe est observée de 475 à 570°C, puis $Co_2P_2O_7$ cristallise; quant à $Cu_2P_2O_7$, 4 (?) H^2O, blanc verdâtre, il devient amorphe par chauffage à 320°, ensuite $Cu_2P_2O_7$ [variété (II)] de haute température cristallise dès 400°,

alors qu'à partir de $CuNH_4PO_4, H_2O$ on obtient à 410°, $Cu_2P_2O_7$ [variété (I)], puis à 630° on observe la transformation : (I) → (II).

Les diphosphates proviennent également de la pyrolyse des phosphates acides :



$$2M^{II}HPO_4 \rightarrow M^{II}_2P_2O_7 + H_2O\nearrow.$$

Nous avons constaté, en particulier, que la décomposition des phosphates : $BeHPO_4, H_2O$, $MgHPO_4, 3H_2O$, $CaHPO_4, 2H_2O$, $CoHPO_4$, 1,5 H_2O donne lieu à la formation de phases amorphes dans des domaines de température dont l'étendue est parfois variable avec l'origine du produit (cas du cobalt).

En conclusion, l'évolution thermique des phosphates ammoniaco-métalliques $M^{II}NH_4PO_4, xH_2O$ ne se déroule pas selon les processus simples habituellement admis. Le dégagement d'eau et d'ammoniac se poursuit jusqu'à la transformation totale en diphosphate, ce qui exclut l'existence d'une étape intermédiaire correspondant aux composés $M^{II}HPO_4$.

La formation de phases amorphes, de composition complexe (présence d'anions polyphosphoriques) et variable avec la température, précédant le passage au diphosphate cristallisé final, est un phénomène très général; il a été observé également lors de la pyrolyse des phosphates acides $M^{II}HPO_4$ et des diphosphates $M^{II}_2P_2O_7, xH_2O$, c'est-à-dire pour tous les composés étudiés caractérisés par le rapport $M^{II}O/P_2O_5 = 2$.

(*) Séance du 24 avril 1967.

(1) H. Basset et W. Bedwell, *J. Chem. Soc.*, 1933, p. 854-882.

(2) S. J. Kiehl et H. B. Hardt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 605-618.

(3) L. Erdey, G. Liptay, S. Gal et F. Paulik, *Period. polytechn. Chem. Engng. Hongr.*, 5, 1961, p. 209-217.

(4) C. Duval, *Inorganic Thermogravimetric Analysis*, Elsevier Publ., Amsterdam, 1953 et 1963.

(5) A. L. Boullé et A. de Sallier Dupin, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 122.

(6) J. J. Étienne, A. de Sallier Dupin et A. L. Boullé, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 172.

(7) J. J. Étienne et A. L. Boullé, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3977.

(8) J. J. Étienne, *Thèse*, Paris, 1967.

(9) J. R. Van Wazer, *Phosphorus and its Compounds*, vol. I; Interscience Publishers, 1958.

(Laboratoire de Chimie de l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 60, boulevard Saint-Michel, Paris, 6e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les oxycarbures de lanthanides.* Note (*) de M. François Leprince-Ringuet, présentée par M. Georges Chaudron.

Les oxycarbures de cérium précédemment mis en évidence au cours de la réduction de l'oxyde de cérium par le carbone font partie de toute une série de composés nouveaux, les oxycarbures de lanthanides. Leurs structures et leur stabilité varient d'un bout à l'autre de la série.

Dans deux publications précédentes [(1), (2)], nous avions mis en évidence l'existence de phases nouvelles, les oxycarbures de cérium, lors de la réduction de l'oxyde de cérium CeO_2 par le carbone :

1° Une phase A, de formule approximative CeCO stable à toute température.

2° Une phase B, plus riche en carbone que la phase A et stable à basse température ($t < 1200°C$).

L'étude de la réduction par le carbone des oxydes de lanthanides Ln_2O_3 a permis la préparation d'oxycarbures analogues pour toute la série des lanthanides. Nous nous sommes proposé de décrire la structure et la stabilité de ces phases.

Les échantillons sont préparés par chauffage à haute température de mélanges comprimés d'oxydes Ln_2O_3 et de carbone en proportions convenables. Les échantillons sont préchauffés à 1600°C sous argon puis fondus au four à image sous argon à 2 000°C environ.

L'étude de leur stabilité à plus basse température est effectuée par recuits prolongés des produits fondus, soit en ampoules de silice scellées sous vide jusqu'à 1000°C, soit au four haute fréquence avec susceptor de zirconium sous argon purifié au-dessus de 1000°C.

L'analyse radiocristallographique est effectuée en chambre sous vide pour éviter l'hydrolyse de l'échantillon.

TABLEAU I.

	a (Å).	b (Å).	c (Å).	β.	V (Å³).
LaCO........	7,70	5,97	7,34	109°12′	318,7
CeCO.........	7,622	5,901	7,266	109 12	308,64
NdCO........	7,54	5,82	7,15	108 53	296,9
SmCO........	7,47	5,75	7,06	109 01	286,7
GdCO........	7,40	5,65	7,01	108 57	277,2

I. Les phases A, LnCO (ou $Ln_2C_2O_2$) se forment au cours de la réduction des oxydes des premiers éléments de la série jusqu'au dysprosium. L'existence de la phase A initialement mise en évidence dans la réduction de CeO_2 a été confirmée ultérieurement dans le système Nd-O-C (3).

Pour les déterminations de structure, nous avons étudié plus spécialement les oxycarbures LaCO, CeCO, NdCO, SmCO et GdCO. Les diagrammes

obtenus peuvent être interprétés en admettant l'existence d'une maille monoclinique dont les paramètres sont indiqués dans le tableau I.

On constate que les paramètres *a*, *b*, *c*, diminuent régulièrement à mesure que le rayon ionique de l'élément Ln diminue. Comme l'oxycarbure A du cérium, tous ces composés sont hydrolysables à l'humidité atmosphérique.

Leurs températures de fusion sont voisines, comprises entre 1700 et 1900°C. Tous sont stables de la température ordinaire à la température de fusion.

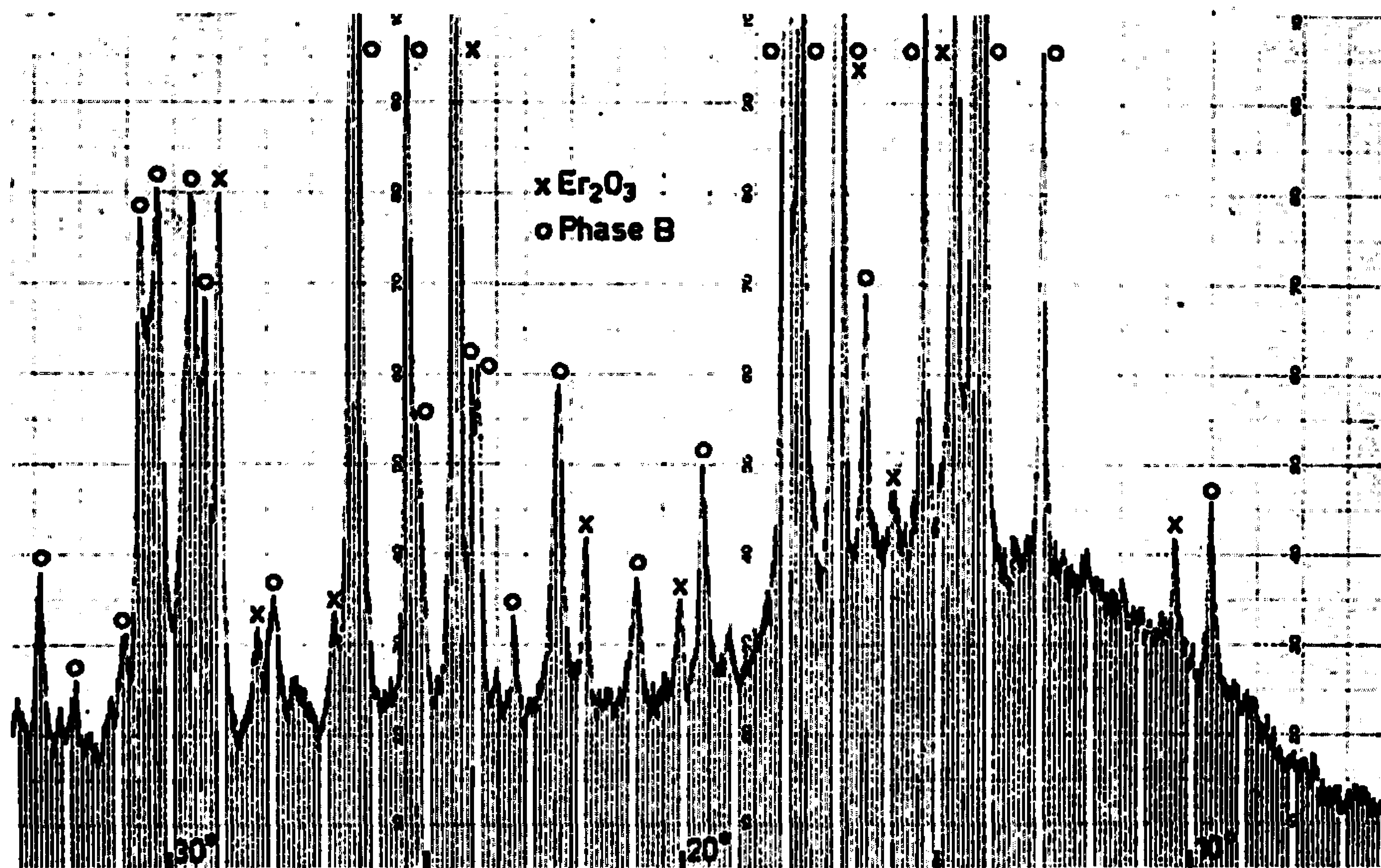


Diagramme de Debye-Scherrer de la phase B en présence d'oxyde d'erbium. (Rayonnement monochromatique λK_{α_1} Cu.)

II. Les phases B sont obtenues par recuits à basse température d'échantillons fondus. Elles sont plus riches en carbone que les phases A, leur composition LnC_xO_y est mal connue ($x \simeq 1,5$ et $y \simeq 0,5$). Il est extrêmement difficile de les obtenir à l'état pur (*figure*).

Ces oxycarbures B existent pour toute la série des lanthanides et leur domaine de stabilité varie suivant la position de l'élément dans la série.

Ils se décomposent au chauffage pour donner un mélange $LnCO + LnC_2$ dans le cas des lanthanides légers. Pour les derniers éléments de la série, la décomposition des oxycarbures B donne naissance à des phases nouvelles dont l'étude est en cours.

L'étude radiocristallographique a été effectuée pour les composés du lanthane, cérium, néodyme, samarium, gadolinium et erbium. Le diagramme peut être interprété en admettant l'existence d'une maille monoclinique dont les paramètres sont indiqués dans le tableau II.

TABLEAU II.

	a (Å).	b (Å).	c (Å).	β.	V (Å³).	Température de décomposition (°C).
LaC_xO_y	8,6	4,97	14,8	109°55′	593,6	1050
CeC_xO_y	8,527	4,881	14,46	109 39	566,7	1200
NdC_xO_y	8,387	4,818	14,24	109 11	543,6	1300
SmC_xO_y	8,279	4,751	14,12	109 04	524,7	1350
GdC_xO_y	8,198	4,704	14,02	108 53	511,6	1450
ErC_xO_y	7,986	4,599	13,65	108 08	476,5	–

Comme dans le cas des phases A, on constate que les paramètres a, b, c, des phases B diminuent régulièrement à mesure que le rayon ionique de l'élément Ln diminue.

On remarquera que le paramètre c_B et le volume de la maille V_B sont sensiblement doubles du paramètre c_A et du volume de la maille V_A.

La stabilité thermique des oxycarbures B est d'autant plus grande que le numéro atomique de l'élément Ln est plus élevé.

Ces oxycarbures sont également hydrolysables à l'air humide.

L'étude des phases nouvelles rencontrées au cours de leurs décompositions à haute température fera l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 24 avril 1967.

(¹) F. LEPRINCE-RINGUET et R. COLLONGUES, Commiss. Hautes Temp. du C. N. R. S., Paris, 21 novembre 1963.

(²) F. LEPRINCE-RINGUET, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1473.

(³) A. DUANE BUTHERUS, RALPH B. LEONARD, GERALD L. BUCHEL et H. A. EICK, *Inorg. Chem.*, 5, 1966, p. 1567-1571.

(Centre d'Études de Chimie métallurgique du C. N. R. S., 15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le domaine d'existence des bronzes molybdène-lanthane à* 1200°C. Note (*) de M. **Philippe-Henri Hubert**, présentée par M. Georges Champetier.

Eu faisant varier d'une part les proportions Mo/La et d'autre part, le degré d'oxydation du molybdène, on a délimité le domaine où se forment, à 1200°C, les bronzes molybdène-lanthane. Ceux-ci cristallisent généralement dans le système cubique à faces centrées sauf pour un domaine relativement restreint correspondant aux teneurs faibles en molybdène où apparaissent des phases quadratiques.

Une de nos Notes antérieures signalant l'existence de bronzes molybdène-lanthane cubiques et quadratiques fournissait quelques indications sur leurs modes d'obtention et leur domaine d'homogénéité [1]. Nous rendant compte que certaines phases obtenues à des températures inférieures à 950°C pouvaient être considérées comme métastables, puisqu'elles se transformaient en phases cubiques stables à plus haute température sous haut vide, nous avons examiné l'ensemble du système Mo-La-O à 1200°C et tenté de fixer, à cette température, les limites exprimées en fonction du degré d'oxydation du molybdène et du rapport Mo/La des phases cubiques et quadratiques que nous avons qualifiées de « bronzes ».

Des techniques opératoires dont nous avions déjà exposé le principe [1], nous n'avons conservé que les deux voies suivantes :

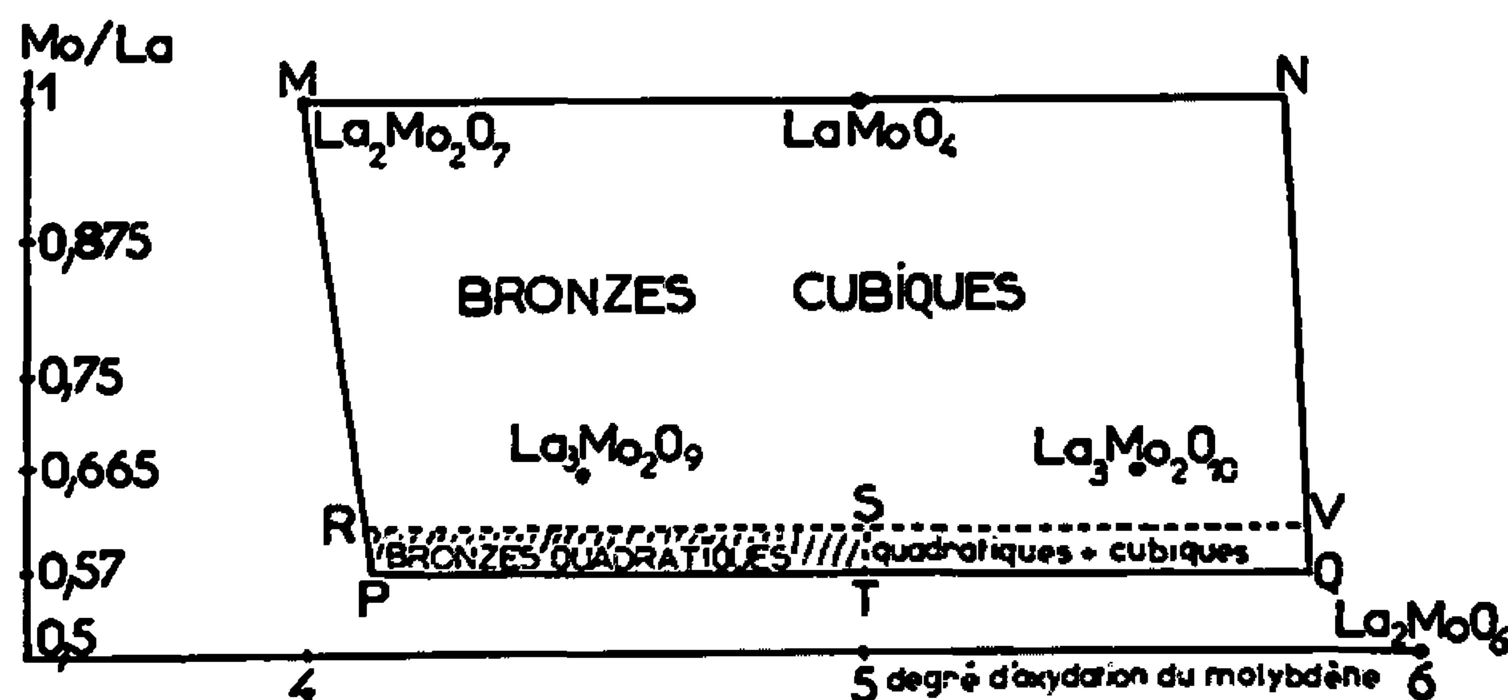
a. Partant d'un mélange déterminé des oxydes MoO_2 et La_2O_3 (fixant le rapport Mo/La) on en réoxyde une fraction connue à l'air à 1000°C, puis après mélange intime des deux fractions on les chauffe sous vide secondaire pendant 1 h à 1200°C. Cette méthode est rapide et permet de fixer avec précision la composition et le degré d'oxydation de la phase finale.

b. On réduit (0,5 g) des molybdates de lanthane de composition connue (obtenus par réaction à 1000°C des oxydes MoO_3 et La_2O_3) par l'hydrogène entre 500 et 850°C pendant une durée de 15 à 20 mn. C'est essentiellement la température choisie qui fixe le degré d'oxydation final du molybdène.

La phase obtenue présente un diagramme X d'autant plus voisin du molybdate de départ que la température de réduction était plus faible, c'est-à-dire que le degré d'oxydation avait moins diminué. Les produits mal définis ainsi obtenus, auxquels correspondent vraisemblablement des réseaux lacunaires (défauts d'oxygène) sont ensuite chauffés sous vide secondaire à 1200°C. La réorganisation de ces réseaux conduit alors aux phases (cubiques ou quadratiques) stables à cette température. Cette dernière méthode n'est certes pas la plus expéditive pour préparer les réseaux bien cristallisés à haute température, mais elle est, par contre, celle qui convient le mieux pour étudier les phases métastables à basse température.

RÉSULTATS. — L'exploration systématique d'un domaine important de compositions et de degrés d'oxydation par la deuxième méthode ci-dessus complétée par quelques préparations selon la première méthode nous ont permis d'établir le diagramme de la figure 1 qui schématise les domaines d'existence à 1200°C des phases cubiques et quadratiques des molybdites de lanthane.

1. *Bronzes cubiques.* — Les phases cubiques déjà signalées (¹) correspondant aux formules $La_3Mo_2O_9$, $La_3Mo_2O_{10}$ et $La_2Mo_2O_7$ sont, en fait, des points particuliers d'un domaine PMNQ représentatif des bronzes



cubiques, sauf pour la faible portion hachurée PRST où l'on n'observe que des phases quadratiques. Pour toutes les compositions comprises entre $La_3Mo_2O_{10}$ et $LaMoO_4$ et telle que le rapport O/La + Mo = soit égal à 2, on constate que les diagrammes X des phases obtenues ne présentent que les raies de la phase cubique. Plus on s'éloigne vers la gauche (degré d'oxydation du Mo décroissant) plus on observe des raies supplémentaires faibles, non encore expliquées, à côté de celles de la phase cubique. Quand on a traversé les frontières PM et PQ on voit apparaître les molybdites de faible symétrie du type La_4MoO_8.

2. *Bronzes quadratiques.* — Ces phases apparaissent pour les rapports Mo/La compris entre 0,57 et 0,60. Lorsque le degré d'oxydation du Mo est compris entre 4,2 et 5, ces quadratiques existent seuls; ils sont mélangés aux cubiques pour les degrés d'oxydation compris entre 5 et 5,8. Ce domaine des phases quadratiques à 1200°C paraît donc nettement plus réduit qu'à plus basse température; ainsi la phase $La_3Mo_2O_9$ obtenue à 650° est sous forme quadratique métastable puisqu'elle se transforme en phase cubique par chauffage à 1000°C (¹).

(*) Séance du 17 avril 1967.

(¹) PH.-H. HUBERT, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3677.

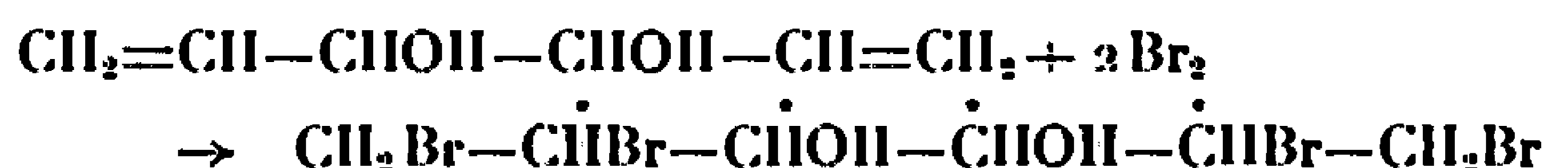
(*Laboratoire de Minéralogie de la Faculté des Sciences, 18, quai Claude-Bernard, Lyon, 7ᵉ, Rhône* et *Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences, 43, boulevard du Onze-Novembre 1918, Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du brome sur les hexadiène-1.5 diols-3.4 et diacétoxy-3.4 hexadiènes-1.5.* Note (*) de MM. **Pierre Martinet** et **Guy Mousset**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action du brome sur le divinylglycol nous a permis d'isoler, en plus des isomères tétrabromés « méso » et racémique déjà connus, un troisième tétrabromo-1.2.5.6 hexane-diol-3.4 dont la configuration reste à déterminer. Les tétrabromo-1.2.5.6 diacétoxy-3.4 hexanes « méso » et racémique ont été également obtenus. La chromatographie en phase vapeur permet de séparer les deux diacétoxy-3.4 hexa-diènes-1.5 diastéréoisomères.

Dans le but d'étudier l'isomérie stérique des divers hexadiènes disubstitués de type allylique, nous avons été amenés à reprendre dans le cas du divinylglycol, les travaux effectués dès 1892 par Griner ([1]) puis ultérieurement par Van Romburgh et Van Hasselt ([2]).

Le dérivé tétrabromé obtenu par addition de brome aux liaisons éthyléniques du divinylglycol possède quatre atomes de carbone asymétrique (marqués d'un astérisque) :



$$CH_2{=}CH{-}CHOH{-}CHOH{-}CH{=}CH_2 + 2\,Br_2$$
$$\rightarrow CH_2Br{-}\overset{*}{C}HBr{-}\overset{*}{C}HOH{-}\overset{*}{C}HOH{-}\overset{*}{C}HBr{-}CH_2Br$$

Compte tenu des symétries, ceci porte à 10 le nombre d'isomères stériques possibles. En fait, deux seulement ont été isolés [([1]), ([2])] :

le tétrabromo-1.2.5.6 hexane-diol-3.4 « méso », F 173-174°C;

le tétrabromo-1.2.5.6 hexane-diol-3.4 racémique, F 96-97°C.

En ce qui nous concerne, par modification de la méthode utilisée par nos prédécesseurs, nous avons pu isoler un troisième isomère. Après filtration des cristaux (de dérivés méso et racémique ayant précipité lors de la préparation), la solution chloroformique est réduite sous vide jusqu'à environ le dixième de son volume puis laissée dans un bain d'eau glacée. Il se dépose alors des cristaux d'un mélange constitué d'une petite quantité des isomères tétrabromés « méso » et racémique, et d'un troisième composé. Ce dernier, après recristallisation dans le benzène, fond à 133-134°C. Il ne se forme au cours de la réaction qu'en faible quantité; pour l'ensemble de nos opérations, nous n'en avons obtenu que 8,2 g contre 320 g de dérivé « méso » (F 173-174°C) et 110 g de dérivé racémique (F 97-98°C).

La très faible solubilité de ces composés dans les solvants utilisés en spectroscopie nous a limités dans l'exploitation des résultats. Les spectres infrarouges furent réalisés dans le Nujol avec un spectrophotomètre Beckman IR 8.

Nous y avons relevé, entre autres, les bandes d'absorption suivantes :

— Dérivé tétrabromé « méso », F 173-174°C : 3 448, 1350, 1099 et 920 cm^{-1};

— Dérivé tétrabromé racémique, F 97-98°C : 3 268, 1355, 1099, 895 et 850 cm^{-1};

— Dérivé tétrabromé, F 133-134°C : 3 378, 1355, 1070, 935 et 855 cm^{-1}.

Les spectres de rayons X de ces trois échantillons semblent montrer que le dérivé F 133-134°C n'est pas un mélange eutectique des deux autres.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été réalisés dans l'acétone deutériée avec un appareil « Varian A 60 ». Leur interprétation fera l'objet d'une Note ultérieure.

Enfin la microanalyse nous a fourni des résultats en accord avec les formules envisagées.

— Pourcentages théoriques : C, 16,58; H, 2,31; O, 7,37; Br, 73,73;

— Isomère « méso » : C, 17,00; H, 2,35; O, 7,58; Br, 73,38;

— Isomère racémique : C, 17,05; H,2,36; O, 7,45; Br, 73,94;

— Isomère, F 133-134°C : C, 16,59; H,2,49; O, 7,45; Br, 73,69.

Il semble donc que nous ayons mis en évidence la formation d'un nouvel isomère tétrabromé du divinylglycol dont il reste à déterminer la configuration.

L'existence du glycol sous deux formes diastéréoisomères étant prouvée [(1), (2), (3)], nous avons voulu vérifier, ce qui à notre connaissance n'avait jamais été fait, la présence de deux formes semblables dans son produit d'acétylation. En fait, après addition de brome au diacétoxy-3.4 hexadiène-1.5, effectuée dans les mêmes conditions que pour le divinylglycol, nous n'avons pu isoler qu'un seul produit qui, après deux recristallisations dans le benzène, fond à 223-224°C.

Nous avions pu préparer séparément les deux diacétoxy-3.4 hexadiène-1.5 « méso » et racémique par acétylation des glycols correspondants séparés selon la méthode de Griner (1). Nous les avons alors soumis à l'action du brome en solution dans le chloroforme à — 15°C. Le diacétate « méso » réagit assez facilement et fournit des cristaux blancs dont le point de fusion, après recristallisation dans le benzène est 223-224°C. Il nous fut par contre impossible de réaliser cette réaction avec le diacétate racémique, le brome ne s'additionnant pas dans ces conditions. Nous avons alors essayé d'opérer indirectement en acétylant par l'anhydride acétique en milieu acétique chaque tétrabromo-1.2.5.6 hexane-diol-3.4. L'isomère tétrabromé du glycol « méso » nous a redonné le composé fondant à 223-224°C. Celui du glycol racémique nous a fourni des cristaux blancs ayant, après recristallisation dans le benzène, un point de fusion de 123-124°C. Le rendement de cette réaction, assez mauvais, est de l'ordre de 15 %.

La microanalyse et les spectres infrarouges confirment nos hypothèses :

— Pourcentages théoriques : C, 23,16; H, 2,72; O, 12,35; Br, 61,77;

— Isomère « méso », F 223-224°C : C, 23,17; H, 2,79; O, 12,12; Br, 62,11;

— Isomère racémique, F 123-124°C : C, 23,37; H, 2,73; O, 12,39; Br, 61,62.

Les spectres infrarouges ont, là encore, été réalisés dans le nujol :

— Dérivé tétrabromé « méso » : 1748, 1205, 1176, 1130, 1031 et 940 cm^{-1};

— Dérivé tétrabromé racémique : 1745, 1205, 1063 et 955 cm^{-1}.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire n'ont pu être effectués en raison de la trop faible solubilité de ces produits dans les divers solvants utilisés avec cette méthode.

A l'inverse du glycol, il nous fut, par contre, impossible d'isoler un troisième isomère tétrabromé qui s'il se forme, doit être en très faible quantité dans le mélange.

Pour les diacétoxy-3.4 hexadiène-1.5, il s'avère donc impossible d'envisager une séparation analogue à celle des glycols par cristallisation fractionnée des dérivés tétrabromés. Des essais par chromatographie en phase gazeuse nous ont, par contre, fourni de bons résultats. Nous avons réalisé la séparation des deux diastéréoisomères avec un chromatographe « Aerograph Autoprep 700 » en utilisant indifféremment l'hélium ou l'hydrogène comme gaz porteur et une colonne au succinate de diéthylèneglycol (D. E. G. S.) de 10 pieds à la température de 190°C. Le temps de rétention est pour l'isomère « méso » : 15′30″ et pour l'isomère racémique : 20′25″.

Les constantes physiques déterminées pour chaque diacétate sont :

Diacétate « méso » : $É_{15,5}$ 104-104,5°C; $n_D^{23,5}$ 1,4392; $d_4^{23,5}$ 1,0295.

Diacétate racémique : $É_{15,5}$ 107,5-108°C; $n_D^{23,5}$ 1,4412; $d_4^{23,5}$ 1,0405.

Les chromatogrammes du mélange nous permettent de déterminer comme pour le glycol [(4), (5)] des pourcentages voisins de chaque isomère.

Les principales bandes d'absorption infrarouge, identiques pour les deux isomères, se situent dans les domaines suivants : 3 096, 3 030, 2 994, 2 941, 1748, 1639, 1420, 1366, 1220 et 1026 cm^{-1}.

(Ces spectres ont été réalisés en solution à 10 % dans le tétrachlorure de carbone avec une cellule de 0,1 mm d'épaisseur.)

Les spectres de résonance magnétique nucléaire confirment cette structure et ne diffèrent légèrement que par la position du signal du groupement méthyl :

— Isomère « méso » : 1 pic à 2.10^{-6} (6 H), 1 massif centré à $5,4.10^{-6}$ (8 H).

— Isomère racémique : 1 pic à $2,02.10^{-6}$ (6 H), 1 massif centré à $5,4.10^{-6}$ (8 H).

Les glycols étant faciles à régénérer à partir des diacétates, nous nous proposons, à la suite d'essais concluants, d'appliquer ce mode de séparation par chromatographie à divers glycols similaires.

(*) Séance du 24 avril 1967.

(1) GRINER, *Ann. Chim. Phys.*, 26, 1892, p. 368.
(2) VAN ROMBURGH et VAN HASSELT, *Proc. Acad. Sc.*, 35, 1932, p. 41.
(3) J. WIEMANN, *Ann. Chim.*, 11, n° 5, 1936, p. 308.
(4) KUHN et REBEL, *Chem. Ber.*, 60 B, 1927, p. 1565.
(5) W. G. YOUNG, STANLEY, J. CRISTOL et F. T. WEISS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 1245-1246.

(Laboratoire de Chimie organique V, E.N.S.C.C., Faculté des Sciences, 71, boulevard Côte-Blatin, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation des composés d'addition du magnésium avec le diphényle, le phénanthrène et l'anthracène dans l'ammoniac liquide.* Note (*) de MM. **Peter Maikov** et **Christo Ivanov**, présentée par M. Henri Normant.

On a préparé des composés d'addition du magnésium avec le biphényle, le phénanthrène et l'anthracène par action directe de ces hydrocarbures avec le magnésium dans l'ammoniac liquide. Le processus de formation du biphényle-magnésium et du phénanthrène-magnésium a été suivi par conductimétrie.

La préparation du naphtalène-magnésium a fait l'objet d'une Communication antérieure ([1]). Les essais pour le préparer dans le tétrahydrofuranne n'ont pas donné de résultats positifs. Dernièrement, Fontanille et Sigwalt ([2]) et Pascault et Golé ([3]) sont arrivés aux mêmes conclusions. La formation de composés d'addition des métaux alcalins avec le naphtalène dans des solvants organiques oxygénés est possible si ces derniers ont un pouvoir solvatant suffisant. Dans la mesure où le transfert électronique du métal vers l'accepteur d'électron dépend du pouvoir solvatant du milieu réactionnel, l'ammoniac liquide avec son pouvoir solvatant très élevé s'avère un milieu très favorable pour la formation des composés d'addition du magnésium avec le naphtalène. En effet, l'énergie nécessaire pour arracher l'électron périphérique de l'atome de magnésium a une valeur de 3,7 eV, tandis que pour les métaux alcalins cette valeur est de l'ordre de 2,2-2,3 eV.

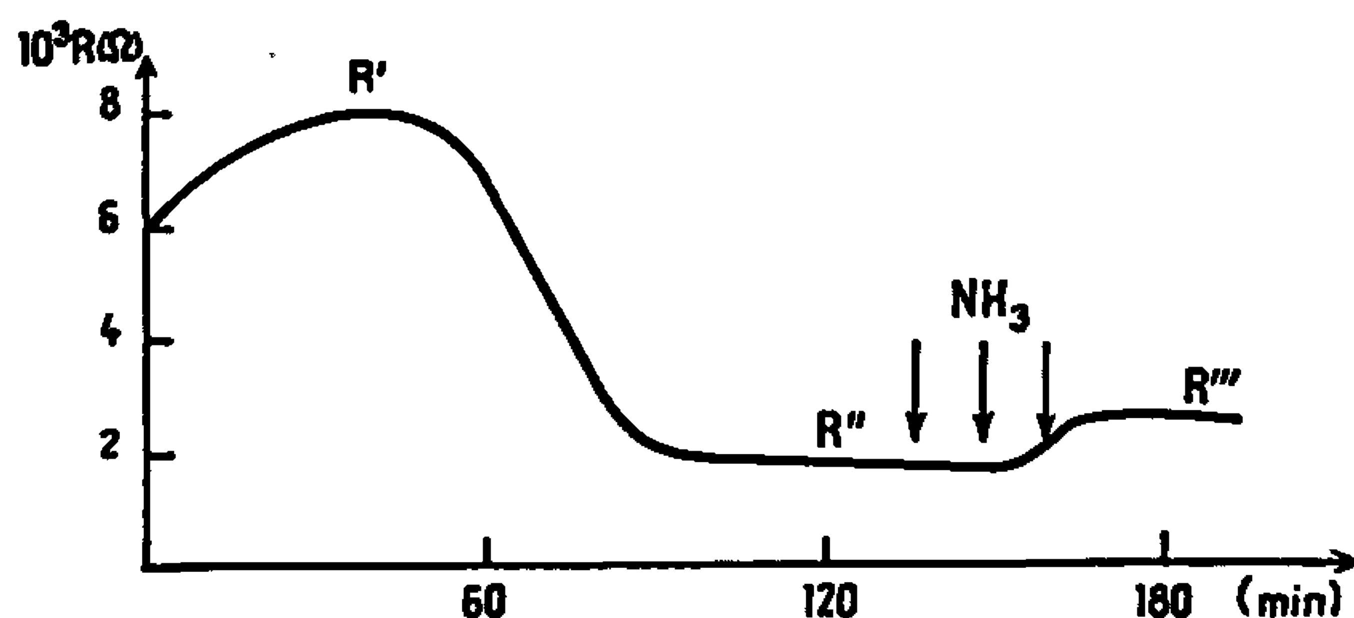
En se référant aux résultats d'une étude concernant la réduction polarographique de quelques hydrocarbures aromatiques ([4]), qui coïncident parfaitement avec les conclusions qui se dégagent de la méthode LCAO-MO, il a été établi que le biphényle possède une affinité électronique plus faible que le naphtalène.

Pour cette raison, au cours de nos recherches systématiques sur le comportement chimique des hydrocarbures aromatiques envers le magnésium dans l'ammoniac liquide, nous avons accordé une attention particulière à la possibilité d'une réaction directe du magnésium avec le biphényle. Cette Note porte sur les résultats obtenus lors de nos premiers essais avec le biphényle, le phénanthrène et l'anthracène et que nous considérons devoir communiquer après les publications ([2]) et ([3]).

Biphényle-magnésium. — L'action du biphényle sur le magnésium, pris dans un rapport molaire de 1 : 1, a débuté par l'apparition d'une coloration bleue intense. Avec la progression de la réaction la couleur du mélange réactionnel a viré au vert. La dilution de la solution verte avec de l'ammoniac liquide a provoqué un nouveau changement de couleur du vert au rouge orange. La dilution ultérieure a accéléré sensiblement l'ammonolyse du produit réactionnel. Le magnésium a réagi pratiquement en totalité

en 12 h environ, et par suite de l'ammonolyse, la couleur du mélange réactionnel a pâli peu à peu et il s'est formé un précipité gris. Il a été établi que, tout comme pour le naphtalène-magnésium ([5]), la solution du composé d'addition du magnésium avec le biphényle possède une bonne conductivité électrique. Ceci permet de suivre par conductimétrie sa formation avec un donneur de protons.

L'examen conductimétrique de la réaction entre 0,150 g de biphényle et 0,024 g de magnésium dans 50 ml d'ammoniac liquide est représenté à la figure.



La coloration bleue intense du mélange réactionnel correspond à une résistance relativement élevée R'. Pendant la réaction ultérieure, on a observé une nette diminution de la résistance allant jusqu'à la valeur R'' qui est caractéristique de la solution verte saturée du biphényle-magnésium. Cette valeur est maintenue en diluant le mélange réactionnel jusqu'à 175 ml. La troisième valeur caractéristique de la résistance R''' est obtenue en diluant jusqu'à 200 ml lorsque la couleur de la solution devient rouge orange.

La solution verte saturée de biphényle-magnésium obtenue à partir de 0,015 mole de biphényle et d'une quantité équivalente de magnésium a une conductivité R'' relativement constante qui, avec addition d'alcool absolu, s'accroît sensiblement. Relevons dans ce cas une particularité très caractéristique, par l'apparition d'une coloration rouge qui accompagne l'addition d'alcool. Si son introduction s'effectue sans mélanger on observe nettement le virage de la couleur verte au rouge vif, suivi d'une décoloration. Vers la fin de l'addition d'alcool, la couleur de la solution est rouge. En ajoutant la dernière portion d'alcool, le mélange réactionnel se décolore et la résistance augmente rapidement. A ce moment, la quantité d'alcool ajouté correspond au rapport molaire biphényle-magnésium/éthanol 1 : 2.

Un examen préalable des produits après une action prolongée (120 h) du biphényle avec le magnésium (rapport molaire 1 : 2), a mis en évidence la présence d'un produit cristallin qui fond à 182-183°. Son analyse a établi qu'il s'agit d'un octahydrotétraphényle, et l'examen par spectroscopie infrarouge confirme la présence du groupe phényle (1590, 1605 cm^{-1}) et d'une liaison C=C non conjuguée (1650 cm^{-1}).

Phénanthrène-magnésium. — L'action de 0,177 g de phénanthrène et 0,024 g de magnésium dans 50 ml d'ammoniac liquide s'effectue d'une façon analogue à celle décrite ci-dessus. La coloration vert olive du mélange réactionnel au début de la réaction correspond à une valeur relativement élevée de la résistance électrique. Tout comme dans le cas du biphényle, on observe ici également un accroissement très net de la conductivité allant jusqu'à une valeur constante de la résistance qui répond au R″ du biphényle. Pour un taux très élevé de dilution, le mélange réactionnel accroît sa résistance et prend une coloration rouge foncé. Le passage d'oxygène sec à travers une solution verte saturée du phénanthrène-magnésium donne un produit sans conductivité électrique.

Anthracène-magnésium. — Environ 180 mn après l'addition de l'anthracène au magnésium en suspension dans l'ammoniac liquide, apparaît une coloration bleue intense. L'ammonolyse du produit obtenu semble évoluer plus rapidement par rapport à celle des composés d'addition du naphtalène, du biphényle et du phénanthrène. Une action très prolongée (120 h) n'a abouti qu'à une disparition partielle du magnésium. Le traitement du mélange réactionnel a permis d'isoler une certaine quantité de 9.10-dihydroanthracène.

Mode opératoire. — Nous avons utilisé le mode opératoire adopté pour la préparation du naphtalène-magnésium ([1]). L'élément principal de l'appareillage de la mesure conductimétrique est la cellule réactionnelle, (un vase de Dewar transparent) muni d'un agitateur mécanique type KPG avec deux électrodes de platine d'une surface de 0,64 cm^2 chacune et d'une distance entre les électrodes de 0,8 cm. La mesure de la résistance a été effectuée avec un pont de Wheatstone à courant alternatif d'une précision de 1,5 %. L'ammoniac liquide sec du commerce est liquéfié dans une fiole jaugée de verre, après avoir été préalablement distillé sur du sodium. Le magnésium en poudre et l'hydrocarbure purifié sont introduits dans la cellule réactionnelle avant d'ajouter la quantité nécessaire d'ammoniac. L'opération est menée dans des conditions qui excluent toute humidité dans le vase.

Comme nous l'avons relevé précédemment, on obtient au début, pendant la préparation des composés d'addition du magnésium avec le biphényle et le phénanthrène, une première valeur caractéristique de la résistance du mélange réactionnel. Les radicaux anions du biphényle et du phénanthrène, caractérisés par leurs spectres ([6]) et par la susceptibilité magnétique ([7]), ont respectivement une couleur bleue et vert olive. Elles correspondent aux colorations observées aux stades initiaux de l'action de l'hydrocarbure correspondant avec le magnésium, ainsi qu'à la première valeur caractéristique de la résistance des mélanges réactionnels. Comme, lors de la décomposition par le NH_4Cl du composé rouge d'addition du sodium avec le biphényle ([8]) dans l'ammoniac liquide, on obtient du dihydrobiphényle. Il est permis de supposer que dans notre cas la couleur

rouge indique la présence de dianions. Il semble que la solution verte saturée des composés d'addition du magnésium avec le biphényle constitue, en fait, un mélange en équilibre des radicaux-anions et des dianions respectifs. Cette supposition est également faite par Fabre et Welvart (⁹). Dans cet ordre d'idées, nous pouvons relever également le fait que la conductivité de la solution verte du biphényle est égale à la somme des conductivités de la solution rouge et bleue (solutions saturées).

Les composés d'addition du magnésium avec le biphényle et le phénanthrène sont obtenus en milieu hexaméthylphosphotriamide (HMPT), par un échange du métal avec le naphtalène-magnésium préparé dans l'ammoniac liquide (³). Par contre, l'anthracène-magnésium est préparé par action directe d'anthracène et du magnésium en milieu HMPT (²).

Des recherches plus poussées sur la réduction du biphényle, du phénanthrène et de l'anthracène avec le magnésium dans l'ammoniac liquide sont en cours.

(*) Séance du 17 avril 1967.

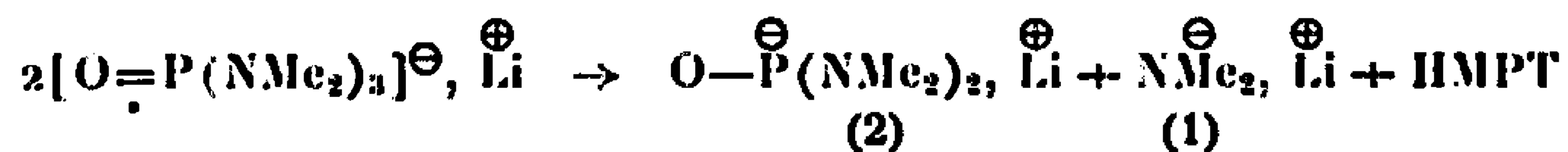
(1) C. Ivanov et P. Markov, *Naturwiss.*, 50, 1963, p. 688.
(2) M. Fontanille et P. Sigwalt, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1208.
(3) J. P. Pascault et J. Golé, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 115.
(4) G. J. Hoijtink, E. de Boer, P. H. der Meij et W. P. Weijland, *Rec. Trav. chim.*, 75, 1956, p. 487.
(5) P. Markov, D. Lazarov et C. Ivanov, *Ann. chim.*, 704, 1967 (sous presse).
(6) P. Balk, G. J. Hoijtink et J. W. Schreurs, *Rec. Trav. chim.*, 76, 1967, p. 81.
(7) T. L. Shu et S. Yu, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 3367.
(8) W. Hückel et R. Schwen, *Chem. Ber.*, 89, 1956, p. 150.
(9) C. Fabre et Z. Welvart, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1965, p. 2620.

(Chaire de Chimie organique de la Faculté de Chimie de l'Université de Sofia, Bulgarie.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Les solutions non radicalaires de lithium dans l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT). Réactions sur quelques dérivés gem-halogénés.* Note (*) de MM. **Bertrand Castro** et **Jean Villieras**, présentée par M. Henri Normant.

Les solutions non radicalaires de lithium dans le HMPT contiennent du diméthylamidure et du tétraméthyldiamidophosphite de lithium. L'amidure particulièrement réactif est utilisé *in situ* pour métaller le bromoforme, le chloroforme et le trichloroacétate d'éthyle. Avec le chloroforme on observe une compétition inattendue entre l'échange halogène-métal et l'échange proton-métal.

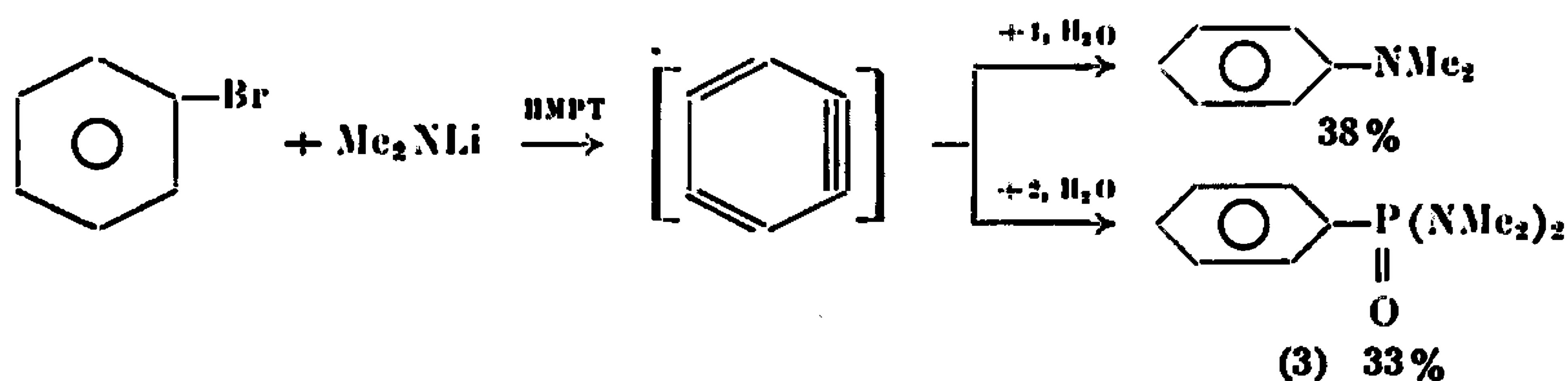
Les solutions ioniques radicalaires de lithium dans le HMPT se décolorent au bout de quelques heures. Il a été déjà montré que l'ion radical engendre deux anions : diméthylamidure (1) et diamidophosphite (2) ([1]).



$$2[O{=}P(NMe_2)_3]^{\ominus}, \overset{\oplus}{Li} \rightarrow O{-}\overset{\ominus}{P}(NMe_2)_2, \overset{\oplus}{Li} + \overset{\ominus}{N}Me_2, \overset{\oplus}{Li} + HMPT$$
$$\qquad\qquad\qquad(2)\qquad\qquad(1)$$

Préalablement à notre étude sur les dérivés gem-halogénés, nous apportons un argument supplémentaire en faveur de cette composition des solutions radicalaires.

Celles-ci réagissent sur le bromobenzène en conduisant à un mélange de N.N-diméthylaniline et de phényldiamidophosphite (3). Or il a été montré au Laboratoire ([2]) que l'anion diamidophosphite seul ne réagit pas sur le bromobenzène. La présence de diméthylaniline indique l'intervention d'un intermédiaire « arynique » formé par action de l'amidure.



Cette formation d'intermédiaires « aryniques » dans le HMPT par action d'amidure de sodium sur les dérivés haloaromatiques a été mise en évidence par Caubère ([3]).

La réaction du lithium sur le HMPT permet donc de préparer très aisément et rapidement des solutions de diméthylamidure de lithium homogènes et très réactives. L'anion phosphite présent possède une réactivité considérablement plus faible que celle de l'amidure; en particulier cette réactivité est pratiquement nulle aux basses températures utilisées dans l'étude des lithiens gem-substitués.

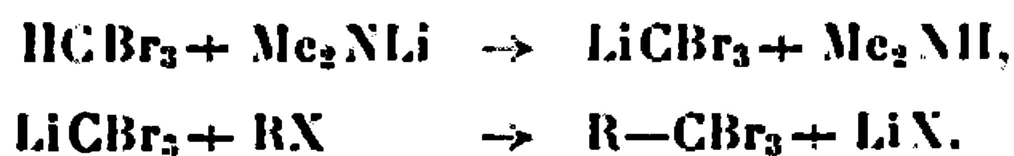
Nous étudions ici la formation de lithiens gem-halogénés par action de solutions non radicalaires de lithium dans le HMPT-THF sur des composés gem-halogénés.

Les diverses réactions effectuées avec ces lithiens sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Composé trihalogéné (température).	Réactif.	Produits obtenus.	Rdt % (*).	Essai n°
$HCBr_3$ (−105°)	$ClCH_2OC_2H_5$	$Br_3C-CH_2OC_2H_5$	46	1
	$I_nC_4H_9$	$Br_3C-{}_nC_4H_9$	62	2
$HCCl_3$ (−105°)	$ClCH_2OC_2H_5$	$Cl_2CH-CH_2OC_2H_5$	40	3
		$Cl_3C-CH_2OC_2H_5$	45	
	$I_nC_4H_9$	$Cl_2CH-{}_nC_4H_9$	15	4
		$Cl_3C-{}_nC_4H_9$	72	
	C_2H_5CHO	$C_2H_5CHOH-CCl_3$	54	5
$Cl_3CCOOC_2H_5$ (−80°)	H_2O	$Cl_2CH-COOC_2H_5$	35	6
	$ClCH_2OCH_3$	$CH_3OCH_2-CCl_2-COOC_2H_5$	36	7
	$BrCH_2-CH=CH_2$	$CH_2=CH-CH_2-CCl_2-COOC_2H_5$	47	8
	C_2H_5CHO	$CH_3CH_2-CH(OH)-CCl_2-COOC_2H_5$	50	9

(*) Rendements calculés à partir du réactif métallant.
Le solvant de ces réactions est le mélange THF/HMPT dans le rapport 2/1.

La métallation du bromoforme a déjà été observée par l'un de nous avec les magnésiens ([4]). Elle se fait à l'halogène ou au proton suivant que le solvant est le THF ou le HMPT. Plus récemment, Köbrich ([5]) signale que la lithiation du bromoforme ne s'opère bien qu'en utilisant comme agent métallant le dichlorométhyllithium. Le butyllithium conduit à des réactions parasites. Ces réactions parasites, probablement des insertions carbénoïdes dans la liaison C—Li, sont évitées dans notre cas en utilisant un agent moins nucléophile que le butyllithium. On observe la substitution proton-métal et l'on condense le tribromométhyllithium (tableau, essais n°s 1 et 2).

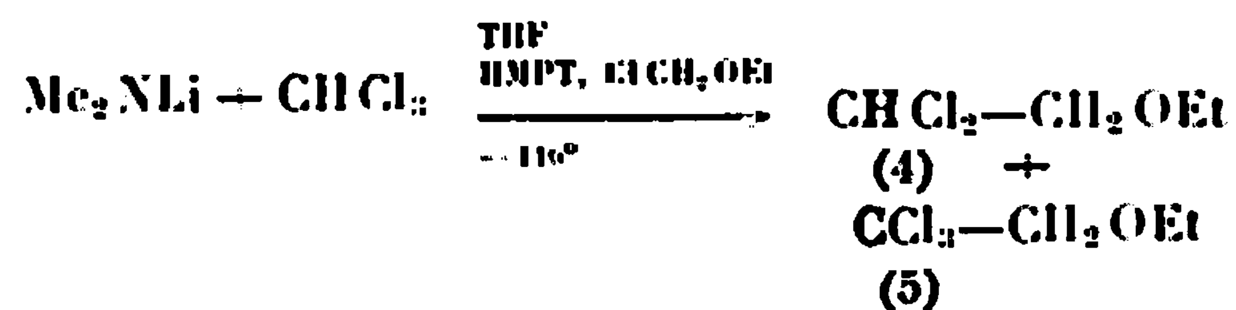

$$HCBr_3 + Me_2NLi \rightarrow LiCBr_3 + Me_2NH,$$
$$LiCBr_3 + RX \rightarrow R-CBr_3 + LiX.$$

On n'a pas observé la formation de dérivé dibromé correspondant à un échange Br-Li.

La métallation du chloroforme a été décrite [([4]), ([6]), ([7])]. Les magnésiens conduisent soit à $CHCl_2MgCl$, soit à CCl_3MgCl suivant qu'on opère en solvant THF ou HMPT.

Avec le butyl-lithium, on obtient principalement le trichlorométhyllithium, mais Hoeg note à la carbonatation la présence d'une petite quantité d'acide dichloracétique montrant la possibilité d'un échange Cl-Li dans le THF.

Dans notre cas, l'alcoylation par l'éther chlorométhylique des espèces anioniques présentes conduit à un mélange d'éthers di- et trihalogénés en quantités presque équivalentes (essai n° 3).



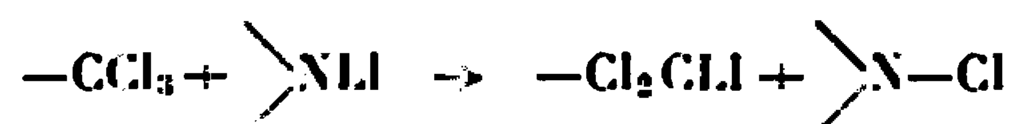
Le rapport (4)/(5) ne varie pas avec la quantité de HMPT présente (5 à 30 % dans le THF). Il ne varie pas non plus si le chloroforme est introduit déjà complexé par du HMPT ([8]).

La condensation de l'iodure de butyle conduit à un rapport différent des produits di- et trihalogénés (essai n° 4), ce dernier étant alors prépondérant.

Avec le propanal l'alcool α-trichloré est le seul produit formé (essai n° 5)



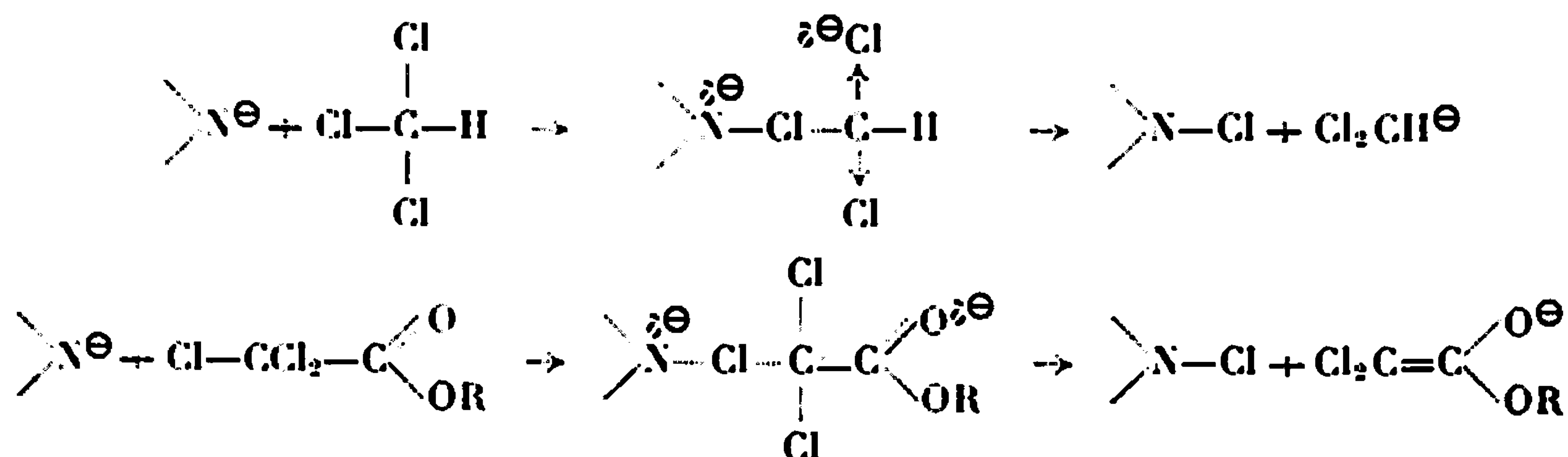
Ces résultats confirment la possibilité d'un échange halogène-métal du type



La chloramine formée peut probablement réagir sur l'anion (2) pour régénérer le HMPT.

Il est surprenant qu'un tel échange puisse concurrencer le classique échange hydrogène-métal, surtout avec un amidure et en présence de HMPT. Nous pouvons montrer que cet échange a effectivement lieu avec le trichloracétate d'éthyle et conduit à l'anion mésomère déjà observé dans le cas des magnésiens ([9]). Mais ici, l'anion beaucoup plus réactif réagit dès sa température de formation (— 80°) sur les agents électrophiles (essais n°s 6, 7, 8 et 9).

Le mécanisme de l'échange halogène-métal, dans les exemples montrés ici, doit procéder par une simple substitution nucléophile sur l'halogène. L'intervention d'états de transition à quatre ou six centres dérivés de complexes du réactif métallant et du substrat, envisagée en solvant non dissociant [([3]), ([10])] est ici exclue par la séparation des paires d'ions par le HMPT.



La variation du rapport des produits di- et trichlorés avec le caractère électrophile du réactif opposé aux solutions d'attaque du chloroforme pose le problème de l'équilibre



$$CCl_3Li \overset{\text{Milieu}}{\rightleftharpoons} CCl_2\,li\,Li.$$

Nous nous attachons actuellement à mettre en lumière les modalités de cet équilibre dans diverses conditions. Nous espérons aboutir à une meilleure compréhension du phénomène d'échange halogène-métal.

(*) Séance du 24 avril 1967.

(1) H. Normant et coll., *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3441. H. Normant et J. F. Brault, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 707.
(2) J. F. Brault, Résultats non publiés.
(3) P. Caubère, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(4) J. Villiéras, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 5, 1967.
(5) G. Köbrich, *Angew. Chem. International*, 6, 1967, p. 41.
(6) D. F. Hoeg et D. I. Lusk, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 4147.
(7) G. Köbrich, K. Flory et R. H. Fischer, *Chem. Ber.*, 99, 1966, p. 1793.
(8) M. W. Hanson et I. B. Bouck, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 5631.
(9) J. Villiéras et H. Normant, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 593.
(10) L. I. Zakharkin et coll., *J. Organometal. Chem.*, 2, 1964, p. 309.

(*Laboratoire de Synthèse organique, Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)



ACADÉMIE DES SCIENCES

MERCREDI 17 MAI 1967

A titre exceptionnel, il n'y a pas de séance

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS
ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution de la liaison* (P.S) *à l'aimantation de quelques molécules du type* S P(X, Y, Z). Note (*) de M. **Daniel Voigt**, Mme **Marie-Claire Labarre** et M. **Louis Fournès**, présentée par M. Paul Pascal.

Une étude récente ([1]) du diamagnétisme moléculaire d'un certain nombre de composés du type O P(X, Y, Z) nous a permis d'atteindre, grâce à l'établissement préliminaire d'une systématique d'aimantations de liaison σ dans la chimie du phosphore ([2]), le module propre à la liaison phosphore-oxygène de tels édifices et de contribuer ainsi à la connaissance de l'état réel de cette liaison ([3]).

Il nous a paru intéressant d'aborder d'une manière parallèle l'étude de la nature de la liaison phosphore-soufre existant dans les composés du type S P(X, Y, Z) afin d'apporter un complément aux informations fournies par notre étude antérieure des propriétés optiques ([4]) et magnéto-optiques [([5]), ([6])] comparées des liaisons (P.O) et (P.S).

Les composés qui font l'objet de ce travail figurent dans la première colonne du tableau I. Leur mode de préparation et leurs constantes physiques essentielles ont été précisés lors de publications antérieures [([6]), ([7]), ([8])]. La valeur de la masse spécifique (d_4^{20}) a cependant été rappelée dans cette Note car elle constitue l'une des données du calcul des aimantations moléculaires.

Les mesures de diamagnétisme ont été effectuées à l'aide d'un dispositif déjà décrit ([9]); l'eau bidistillée a été choisie comme substance de référence ($\chi_{H_2O} = -0{,}720.10^{-6}$ U. C. G. S.). La précision des mesures est, dans ces conditions, de l'ordre de 1 %.

Les susceptibilités spécifique et moléculaire ainsi déterminées figurent dans le tableau I en regard de chacun des composés étudiés. On vérifie

immédiatement que l'aimantation du groupement ($-CH_2$), évaluée par comparaison directe de l'un quelconque des composés étudiés avec son homologue immédiatement supérieur ou inférieur, est égale en moyenne à $-11,4.10^{-6}$ U. C. G. S., valeur qui s'identifie à celle qui est le plus généralement adoptée dans la littérature [10].

TABLEAU I.

Composés	d_4^{20}.	χ.	χ_M exp.	$\chi(-CH_2)$.	$\chi(2P/5\text{-}S/1) + 2\chi(e)_p$.
du type S PR_3 :					
R = $n.C_3H_7$........	0,9344	—0,712	—146,5	—11,3	—24,6
R = $n.C_4H_9$........	0,9222	—0,709	—180,3	—11,6	—24,2
R = $n.C_5H_{11}$.......	0,9087	—0,707	—215,0		—24,7
					Moyenne... —24,5
du type S $PR(OR)_2$:					
R = $n.C_4H_9$........	0,9623	—0,716	—190,7	–	—24,4
du type S $P(OR)_3$:					
R = C_2H_5..........	1,0728	—0,634	—125,8	—11,5	—22,8
R = $n.C_3H_7$........	1,0175	—0,671	—161,4	—11,3	—24,2
R = $n.C_4H_9$........	0,9858	—0,691	—195,2		—23,8
					Moyenne... —23,6
du type S $PR_2(OR)$:					
R = $n.C_3H_7$........	0,9648	—0,717	—149,3	—11,4	—22,3
R = $n.C_5H_{11}$.......	0,9288	—0,745	—217,7		—22,3
					Moyenne... —22,3
du type S $PCl(OR)_2$:					
R = C_2H_5..........	1,1931	—0,586	—110,5	—11,4	—20,6
R = $n.C_4H_9$........	1,0842	—0,691	—156,1		—20,6
					Moyenne... —20,6
du type S $PCl_2(OR)$:					
R = C_2H_5..........	1,3800	—0,531	— 94,9	—11,6	—18,3
R = $n.C_4H_9$........	1,2614	—0,570	—118,1		—18,5
					Moyenne... —18,4
du type S $P(SR)_3$:					
R = C_2H_5..........	1,1880	—0,636	—156,8	—11,4	—14,8
R = $n.C_3H_7$........	1,1177	—0,662	—191,0	—11,5	—14,8
R = $n.C_4H_9$........	1,0721	—0,682	—225,4		—15,0
					Moyenne... —14,8
S PCl_3...............	1,6358	—0,451	— 76,3	–	—12,7
			Moyenne...	—11,4	

Les aimantations moléculaires ainsi obtenues peuvent alors être utilisées pour atteindre la contribution de la liaison (P.S).

Selon les principes que nous avons retenus et exposés à plusieurs reprises [(2), (4), (5), (6)] pour l'élaboration des systématiques de rotations magnétiques, de réfractions et de susceptibilités diamagnétiques de liaison dans la chimie du phosphore, l'aimantation de la liaison (P.S) sera représentée par le symbole $\chi(2P/5\text{-}S/1)$ pour tenir compte du fait que deux électrons de valence du phosphore sont impliqués dans cette liaison phosphore-soufre.

Suivant ces mêmes principes, la décomposition en modules de liaison de l'aimantation de la molécule S P(X, Y, Z) s'écrira :

$$\chi_M(\text{S P(X, Y, Z)}) = \chi(2\text{P}/5\text{-S}/1) + \chi(\text{P}/5\text{-X}) + \chi(\text{P}/5\text{-Y}) + \chi(\text{P}/5\text{-Z}).$$

où χ(P/5-X) représente, lorsque X est par exemple un reste alcoylique R, la somme des contributions d'une part de la liaison (P/5-C/4) ([6]) et d'autre part, du reste R; cette dernière est évaluée à l'aide de la systématique de Pascal, Gallais et Labarre ([11]).

Le mode de décomposition en liaisons de chacune des molécules du tableau I est en tous points analogue à celui que nous avons développé lors de l'étude de la liaison (P.O) ([3]). Nous nous sommes donc contentés d'indiquer dans la dernière colonne du tableau I les valeurs du module de la liaison (2 P/5-S/1). On remarque que celui-ci est connu à la constante $+ 2\chi(e)_P$ près, tout comme celui de la liaison (2 P/5-O/1). Cette constante n'est autre que la contribution du doublet électronique libre d'un atome de phosphore tricoordonné.

L'examen du tableau I montre que dans tous les cas la liaison (P.S) a un comportement diamagnétique mais l'on note que si

$$\chi(2\text{P}/5\text{-S}/1) - 2\chi(e)_P$$

est bien constant à l'intérieur d'une même famille de composés, cette grandeur varie de manière très significative avec la nature des coordinats fixés par ailleurs au phosphore. Cette variation, de l'ordre de 50 % en valeur relative, est du même ordre de grandeur que celle que nous avons obtenue dans le domaine de l'effet Faraday ([6]).

On peut remarquer également que si la liaison (P.S) a une contribution diamagnétique très supérieure à celle de la liaison (P.O), χ(P.S) et χ(P.O) semblent évoluer d'une manière assez parallèle, compte tenu de la précision des mesures, en fonction de l'environnement de l'atome de phosphore comme en témoigne le tableau ci-dessous :

$$\chi(\text{P.O}) : \quad (\text{SR})_3 \leqq \text{Cl}_3 < \text{R}_2(\text{OR}) \leqq \text{Cl}_2(\text{OR}) < \text{R}(\text{OR})_2 \leqq \text{Cl}(\text{OR})_2 \leqq (\text{OR})_3;$$
$$\chi(\text{P.S}) : \quad \text{Cl}_3 \leqq (\text{SR})_3 < \text{Cl}_2(\text{OR}) < \text{Cl}(\text{OR})_2 < \text{R}_2(\text{OR}) < \text{R}(\text{OR})_2 \leqq (\text{OR})_3.$$

A première vue, le comportement magnétique des liaisons (P.O) et (P.S) semble différer de leur comportement magnétooptique. En effet, du point de vue de l'effet Faraday, la succession des coordinats X, Y et Z qui entraîne l'accroissement de la rotation de la liaison phosphore-oxygène est pratiquement inverse de celle qui entraîne la progression de la liaison phosphore-soufre ([12]).

L'étude quantitative de l'état réel ($\sigma + \pi$) de la liaison (P.O) a été effectuée par Wagner ([13]). Ses conclusions nous ont permis de mieux comprendre l'ensemble des résultats obtenus dans le domaine de l'effet Faraday ([6]) et du magnétisme ([3]). Un travail analogue doit être fait pour

la liaison (P.S) si l'on veut tenter d'interpréter les données numériques que nous avons établies.

(*) Séance du 3 mai 1967.

(1) D. VOIGT, M.-C. LABAURE et L. FOURNES, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1113.

(2) P. PASCAL, D. VOIGT, M.-C. LABARRE et L. FOURNES, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1481.

(3) P. PASCAL, D. VOIGT, M.-C. LABARRE et L. FOURNES, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1733.

(4) D. VOIGT et M.-C. LABARRE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967 (sous presse).

(5) D. VOIGT et M.-C. LABARRE, Communication au *Colloque national du C.N.R.S. sur les Composés organophosphorés*, Toulouse, 1965.

(6) M.-C. LABARRE, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Toulouse, 1966.

(7) M.-C. LABARRE, D. VOIGT et R. WOLF, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1593.

(8) D. VOIGT, M.-C. LABARRE et M. THÉRASSE, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2210.

(9) *Cf.* par exemple : J.-F. LABARRE, *Ann. Chim.*, 8, n° 13, 1963, p. 45.

(10) P. PASCAL, F. GALLAIS et J.-F. LABARRE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2644.

(11) P. PASCAL, F. GALLAIS et J.-F. LABARRE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 335.

(12) F. GALLAIS, D. VOIGT et M.-C. LABARRE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967 (sous presse).

(13) E. L. WAGNER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 161.

(*Département de Chimie inorganique,*
38, *rue des Trente-Six-Ponts, Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le moment dipolaire de composés carbonylés porteurs d'un groupe azoté.* Note (*) de M. PAUL VAY, transmise par M. Georges Champetier.

Les moments dipolaires d'aldéhydes de cétones et d'esters α, β-éthyléniques β-aminés ont été mesurés, dans différents solvants et à différentes températures. Les variations observées sont interprétées en fonction de la géométrie moléculaire et des substitutions sur l'azote.

La substitution d'un groupe aminé en position 4 d'un système conjugué du type C=C—C=O entraîne un très fort transfert des charges π depuis l'azote vers le carbonyle.

Cet effet a été mis en évidence par voie théorique [(1), (2)] et par mesure du moment dipolaire.

Hutchinson et Sutton (3) à partir de la mesure du moment dipolaire du N, N-diméthyl-amino-4 propenal estiment que le transfert de charge est compris entre 0,34 et 0,41 électron.

En fait, le moment dipolaire des composés de ce type dépend également, et dans de fortes proportions :

— de la substitution sur l'azote;

— de la configuration *cis* ou *trans* du groupe amino par rapport au carbonyle;

— de l'isomérie de rotation (*s-cis* ou *s-trans*) autour de la liaison $C_2—C_3$.

Nous reportons, dans le tableau I, les moments dipolaires mesurés dans différents solvants et à différentes températures pour sept composés carbonylés β-aminés.

Ces mesures ont été effectuées suivant la méthode de Guggenheim [(4), (5)], décrite par ailleurs, ainsi que l'appareillage utilisé [(6), (7)]. Nos résultats sont obtenus par la méthode des pentes (6) avec une précision de ± 0,03 debye.

Nous avons cherché à mettre en évidence les facteurs envisagés ci-dessus et à déterminer dans quelle mesure chacun d'eux influait sur le moment dipolaire.

La configuration *cis* ou *trans* de l'azote par rapport au carbonyle a pu être établie avec certitude pour presque tous les composés étudiés. Pour les composés (III), (IV), (V), l'étude en R. M. N. (8) permet d'assigner la configuration *trans* au composé (III), *cis* aux composés (IV) et (V) : le déplacement chimique mesuré par rapport au T. M. S., des protons du méthyle en 4 est de :

143 c/s pour le composé (III),

112 c/s pour les composés (IV) et (V)

et par ailleurs une liaison hydrogène interne a pu être mise en évidence dans les composés (IV) et (V) par la même méthode (8).

TABLEAU I.

Moments dipolaires, en debyes, dans différents solvants et à différentes températures.

Composé.	Dioxanne.	Benzène.
(I) H, $(Me)_2N$ >C=C< CHO, H	6,11 (30°)	5,94 (30°) (*)
	6,17 (20°)	6,06 (20°)
	6,16 (15°)	
(II) H, NHEt >C=C< CHO, H	5,46 (25°)	4,38 (30°)
	5,65 (20°)	4,52 (20°)
	5,82 (15°)	–
		Cyclohexane.
(III) CH_3, $(Me)_2N$ >C=C< CO_2Et, H	3,80 (25°)	3,43 (25°)
	3,92 (20°)	3,41 (20°)
	4,20 (15°)	3,35 (15°)
(IV) CH_3, N(Et)(H) >C=C< H, CO_2Et	2,77 (25°)	–
	2,90 (20°)	2,40 (20°)
	3,01 (15°)	–
(V) CH_3, NH_2 >C=C< H, CO_2Et	2,27 (25°)	–
	2,34 (20°)	1,95 (20°)
	2,41 (15°)	–
(VI) H_2C—H_2C—CH_2—CH_2, H_2N—C=C(H)—C=O	4,74 (20°)	Insoluble dans le cyclohexane et le benzène
(VII) CH_3, C_6H_5—N(H) >C=C< H, CO_2Et	–	1,64 (25°)
	1,63 (20°)	1,63 (20°)
	–	1,61 (15°)

(*) Littérature ([2]) : $\mu = 6,24$ debyes à 25°C dans le benzène.

Le couplage des protons portés par la double liaison est de 13,5 c/s dans les deux composés (I) et (II) indiquant que ces protons sont (probablement) *trans*, donc que l'azote et le carbonyle le sont aussi.

Le composé (VII), obtenu par la même méthode de synthèse que les composés (III), (IV) et (V), présente un déplacement chimique des protons du méthyle en 4 égal à 117 c/s : l'azote est donc probablement *trans*.

La configuration du composé (VI) ne nous est pas connue avec certitude. La comparaison de son moment dipolaire avec celui du composé (II) dans le benzène nous inciterait à penser que l'azote est *trans*.

La différence de configuration entre les composés (III) et (IV) permet d'expliquer la grande différence entre leurs moments dipolaires (environ 1 D),

alors qu'elle n'est que d'environ 0,5 D entre (I) et (II) ou entre (IV) et (V) de même configuration.

Par ailleurs, la spectroscopie dans l'ultraviolet montre que les composés (I) à (V) sont, en solution dans le dioxanne, presque entièrement dans une conformation *s-trans*. La différence de 0,5 D observée entre les moments dipolaires des composés (I) et (II) d'une part, (IV) et (V) d'autre part, doit donc avoir principalement pour origine la différence de substitution sur l'azote. Le calcul montre ([2]) qu'une substitution méthylée sur l'azote facilite le transfert de charge du doublet $2p$ dans le système π, augmentant ainsi la polarité de la molécule.

La faible valeur du moment dipolaire du composé (VII) semble due à l'existence d'un transfert de charge inverse les électrons du doublet p, de l'azote vers le cycle benzénique.

Le moment dipolaire d'un composé étant lié à sa conformation, on doit s'attendre à ce qu'un déplacement de l'équilibre *s-cis* ⇌ *s-trans* le modifie, et ce déplacement peut résulter soit d'un effet de solvant, soit d'une variation de la température.

La variation en fonction de la nature du solvant peut être attribuée à l'association par liaison hydrogène ($\diagdown\!\!\diagup$NH...dioxanne), mais il a été montré par ailleurs ([9]) que l'augmentation du moment dipolaire qui en résulte n'excède pas normalement 0,6 D. Une variation plus importante [cas de (II), $\Delta\mu = 1{,}13$ D] mettrait donc en cause également un déplacement de l'équilibre conformationnel en faveur de la forme *s-trans*. L'étude en spectroscopie ultraviolette montre, du reste, qu'il en est bien ainsi ([10]).

Par contre, le composé (III), présente une variation de moment dipolaire de 0,51 D, qui ne peut provenir d'une association solvant-soluté puisqu'il ne possède pas d'hydrogène sur l'azote.

Les moments dipolaires des composés (IV) et (V), ne présentent pas, en fonction de la nature du solvant, de différences suffisamment importantes pour être attribuées sans ambiguïté à un changement de conformation.

L'influence de la température est très importante dans le cas des composés (II) et (III) en solution dans le dioxanne, moindre mais non négligeable pour les composés (IV) et (V).

Pour les autres composés, les différences observées sont de l'ordre de grandeur de la précision des mesures.

L'influence de la température confirme donc l'existence d'un équilibre. Dans tous les cas où cette influence est décelable, le moment dipolaire décroît quand la température croît ce qui confirme ce qui a été observé par spectrographie ultraviolette, à savoir, que, en solution, c'est la forme *s-trans* de moment dipolaire plus grand qui est la plus stable.

Il ne nous a pas été possible, pour des raisons d'appareillage, d'utiliser un domaine de température plus large.

Cette étude doit se compléter de mesures du moment dipolaire en phase gazeuse en fonction de la température.

(*) Séance du 3 mai 1967.

(1) M. KLESSINGER, *Theoret. Chim. Acta*, 5, 1966, p. 236 et 251.
(2) P. VAY, Résultats non publiés.
(3) H. HUTCHINSON et L. E. SUTTON, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 4382.
(4) E. A. GUGGENHEIM, *Trans. Faraday. Soc.*, 45, 1948, p. 714.
(5) E. A. GUGGENHEIM, *Ibid*, 47, 1950, p. 573.
(6) Mme J. M. BONNIER, M. GELUS, et B. PAPOZ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2485.
(7) M. le Professeur Traynard et Mme Bonnier ont bien voulu mettre cet appareillage à notre disposition.
(8) J. ULRICH et P. VAY, *Chimie analytique*, 48, 1966, p. 549.
(9) (a) J. W. SMITH, *Electric Dipole Moments*, Butterworths, 1955, p. 312 et suiv.; (b) A. L. MC CLELLAN, *Tables of experimental dipole moments Freeman*, 1963.
(10) P. VAY, Résultats non publiés.

(Laboratoire de Chimie organique, domaine Universitaire, Faculté des Sciences de Grenoble, Saint-Martin-d'Hères, Isère.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Propriétés électroniques de carbones dopés au sodium.* Note (*) de MM. JEAN VICTOR ZANCHETTA et STANISLAS MROZOWSKI, transmise par M. Adolphe Pacault.

L'introduction de sodium dans un carbone tendre ou un noir de carbone a permis d'observer une importante modification de leur effet Hall et de leur susceptibilité diamagnétique. L'analyse de ces propriétés semble montrer que le sodium agit comme un donneur d'électrons et provoque un important déplacement du niveau de Fermi responsable du changement de signe de l'effet Hall et de la diminution de la susceptibilité diamagnétique.

INTRODUCTION. — Le sodium est, des métaux alcalins, celui qui semble pénétrer le plus difficilement dans les carbones ([1]). Il semble qu'il ne donne pas de composé défini avec le graphite pur en l'absence d'oxygène, hydrogène, etc. [([2]), ([3])]. D'autres paraissent avoir obtenu des composés d'insertion du graphite avec le sodium, à température ambiante, en plongeant le graphite dans une solution de complexe métal-molécule organique [([4]), ([5])]. Par contre, récemment on a pu mettre clairement en évidence l'existence de composés d'insertion du sodium avec les carbones non graphités ([3]).

Le sodium et le potassium sont des donneurs d'électrons, aussi certains auteurs ont tenté sans grand succès de mesurer l'effet Hall et la magnétorésistance de composés graphite-potassium ([6]), mais peu de travaux ont trait aux propriétés électroniques de carbones soumis à l'action du sodium ([7]).

Nous avons tenté de doper, avec ce métal, des carbones tendres et des noirs de carbone, afin d'étudier les variations du coefficient de Hall de la magnétorésistance, de la susceptibilité diamagnétique, ainsi que l'évolution de ces grandeurs en fonction de la température de mesure.

Nous ne nous sommes pas préoccupés, dans cette étude, de la nature des composés obtenus.

PRÉPARATION DES COMPOSÉS. — Nos expériences ont porté sur un carbone tendre (Texas coke et M 30 pitch binder) et un noir de carbone P 33 dont les plus hautes températures de traitement HTT sont de 2 000 et 2 200°C. La durée de séjour isotherme est de 15 mn.

Le procédé utilisé est voisin de la méthode du « tube à deux boules ». Le carbone est placé à une extrémité d'une ampoule (partie d'une enceinte en verre) et dégazé pendant plusieurs jours sous une pression de l'ordre de 10^{-5} mm de mercure. Le sodium est distillé sous forme de film, dans l'autre extrémité de l'ampoule. Cette dernière est ensuite portée à une température n'excédant pas 350°C (la température du carbone est maintenue légèrement supérieure à celle du sodium pour éviter la condensation

du sodium sur le carbone). Le temps de chauffage est compris entre 3 et 15 h.

La quantité de sodium fixée, déterminée par pesée, est faible, comprise entre 0,4 et 0,8 %. Les composés sont ensuite mis à l'air et étudiés. Leur stabilité est satisfaisante s'il s'agit de carbones dont les HTT n'excèdent pas 2 200° (les propriétés étudiées n'évoluent pas très sensiblement, après

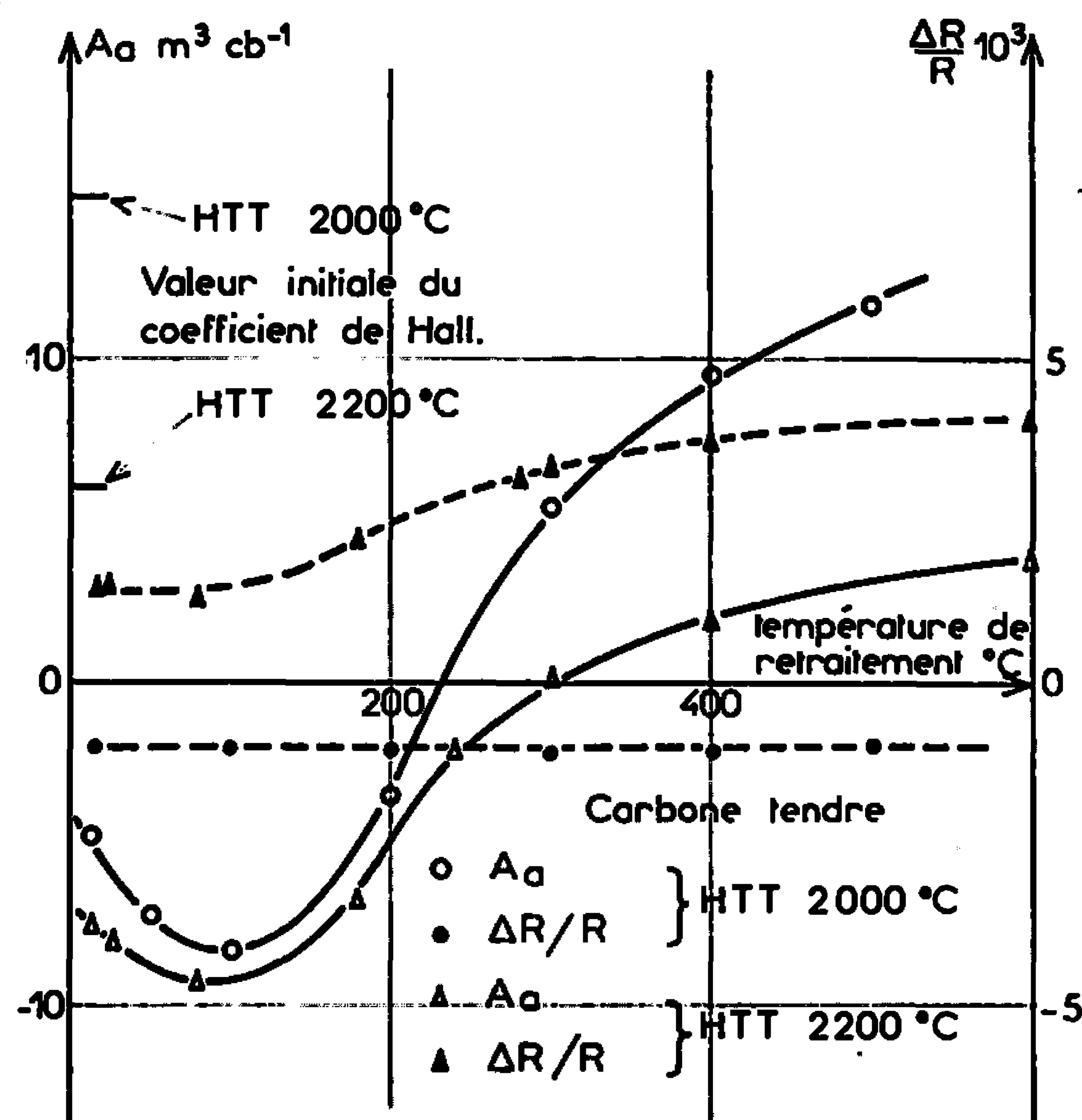


Fig. 1. — Évolution du coefficient de Hall A_a, directement mesuré (nous n'avons pas tenu compte de la correction en fonction de la densité réelle du carbone) et de la magnétorésistance $\Delta R/R$ en fonction de la température à laquelle ont été successivement portés les carbones après avoir été dopés. (B = 22.000 Oe.)

exposition à l'air pendant quelques heures, des composés). Ils sont ensuite dégradés progressivement par chauffage dans l'air à différentes températures (« températures de retraitement » indiquées sur les figures 1 et 2), et l'on étudie l'évolution de leurs propriétés électroniques.

Résultats. — Aucune modification des clichés de diffraction de rayons X n'a été observée après action du sodium sur les carbones.

Les résultats relatifs aux propriétés galvanomagnétiques sont représentées sur les figures 1 et 2. On observe que :

— l'effet Hall fortement positif des carbones décroît après addition du sodium et devient très négatif.

Dans le cas des carbones tendres le coefficient de Hall passe par un minimum négatif à mesure que le produit se dégrade, donc que le taux

de sodium actif diminue (*fig.* 1). L'existence d'un tel minimum a déjà été observée pour un graphite dopé au potassium ([8]). Nous n'avons jamais pu observer un tel minimum avec le noir de carbone (*fig.* 2).

— La magnétorésistance, qu'elle soit positive ou négative, ne change pas de signe et reste parfois remarquablement constante (*fig.* 1 et 2). Cela semble bien confirmer que cette grandeur dépend surtout de la texture et non de la structure des carbones.

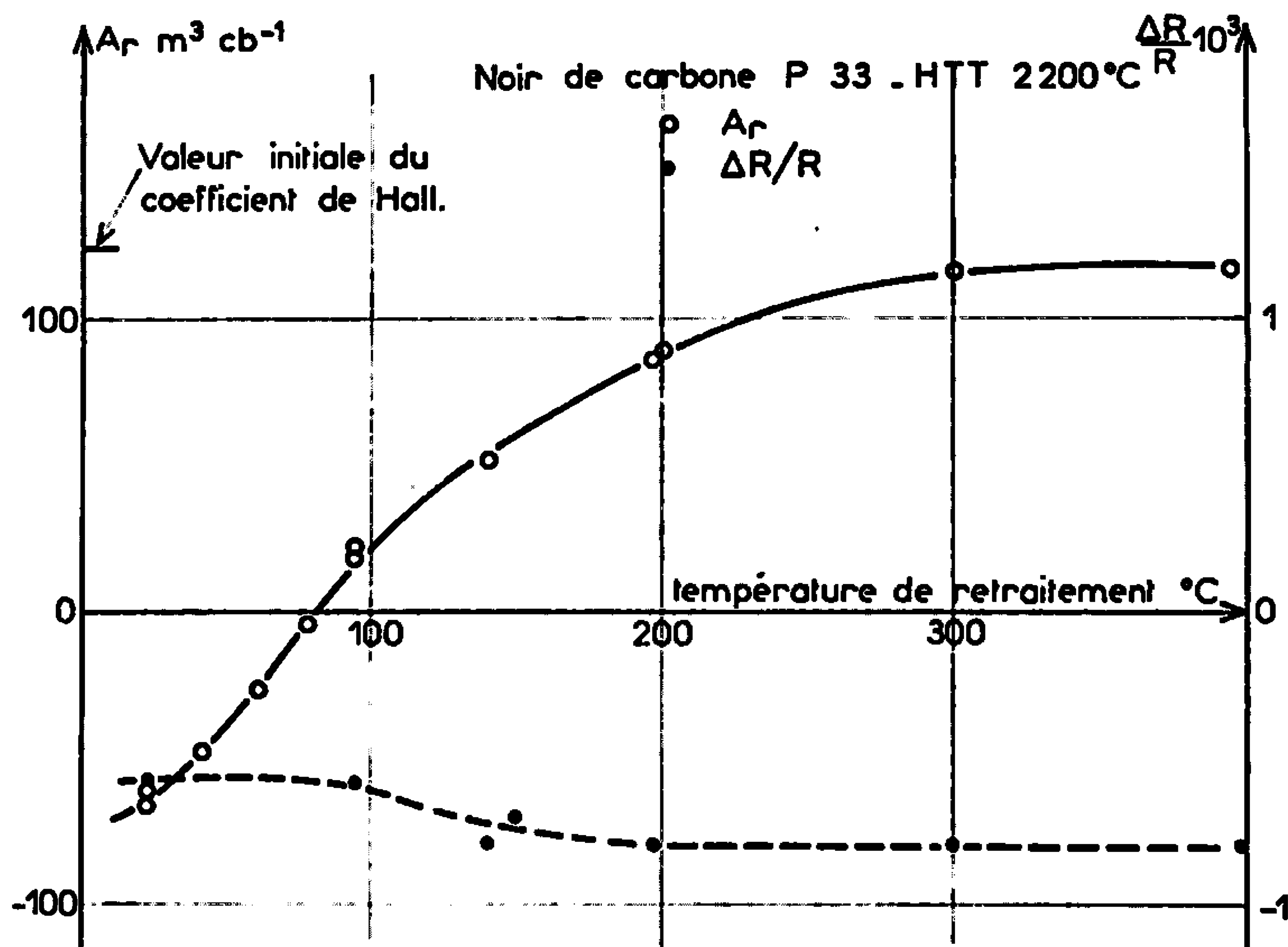


Fig. 2. — Coefficient de Hall réel A_r et magnétorésistance du noir de carbone P 33 en fonction de la température à laquelle a été successivement porté le carbone après avoir été dopé. (B = 11.200 Oe.)

— La susceptibilité diamagnétique diminue, en valeur absolue, après traitement au sodium (elle passe de $-6{,}92.10^{-6}$ C. G. S. g^{-1} à $-3{,}10.10^{6}$ C. G. S. g^{-1} pour le noir de carbone de HTT = 2200°C). Elle reprend progressivement sa valeur initiale par chauffage du carbone dans l'air.

On peut déterminer à partir des variations thermiques de la susceptibilité, la température de dégénérescence T_0 du gaz bidimensionnel de porteurs de charges responsables du diamagnétisme, ainsi que la valeur de l'anisotropie diamagnétique K_0 ([9]). On constate que T_0 croît régulièrement et que K_0 diminue quand augmente la quantité de sodium dans le carbone. Après dégradation des composés les paramètres T_0 et K_0 reprennent leur valeur initiale.

Discussion. — On constate que le coefficient de Hall négatif du noir de carbone dopé (*fig.* 2) devient après chauffage, par étapes, positif

(en passant par un stade où il est pratiquement invariant). Cela tend à prouver que le sodium en apportant des électrons à la bande de valence, provoque un déplacement du niveau de Fermi vers la bande de conduction. Le minimum négatif observé sur les carbones tendres devrait correspondre au passage du niveau de Fermi à la limite inférieure de la bande de conduction.

Ces résultats pourraient trouver une interprétation dans le cadre du modèle de Slonczewski et Weiss ([10]), dans la mesure où un tel modèle reste valable pour ce type de carbone. Le diamagnétisme pourrait être attribué, non aux trous de la bande de valence mais aux électrons, de faible masse effective au voisinage du coin H de la zone de Brillouin. Si le sodium se comporte comme un donneur d'électrons, ainsi que semblent le montrer les résultats concernant l'effet Hall, le nombre d'électrons croît et leur masse effective moyenne augmente : T_0 augmente et K_0 diminue, ce qui est conforme aux résultats expérimentaux.

Il paraît donc très probable que l'introduction du sodium dans ces carbones, suivant la méthode utilisée, constitue effectivement un dopage : les atomes de sodium se fixent sur les carbones en perdant des électrons qui se délocalisent et provoquent un déplacement du niveau de Fermi vers le sommet de la bande de valence d'abord, puis sans doute jusque dans la bande de conduction.

(*) Séance du 3 mai 1967.

([1]) *Les Carbones*, Masson, Paris, 1965.

([2]) M. L. Dzurus, G. R. Hennig et G. L. Montet, *Proc. 4th Conf. on Carbon*, Buffalo, 1959, p. 165.

([3]) A. Métrot et A. Hérold, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 883.

([4]) C. Stein, J. Poulenard, L. Bonnetain et J. Gole, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4503.

([5]) C. Stein, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 16.

([6]) J. F. Andrew et D. C. Wobschall, Communication privée du Professeur Mrozowski, Buffalo, 1966.

([7]) S. Mrozowski, *Carbon*, 3, 1965, p. 305; 4, 1966, p. 227.

([8]) G. R. Hennig, Résultats présentés à la Conférence de Genève en 1955.

([9]) A. Marchand, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 460 et 1645; 239, 1954, p. 1609; *Thèse* (*Ann. Chim.*, 2, n° 13, 1957, p. 469).

([10]) J. C. Slonczrwski et P. R. Weiss, *Phys. Rev.*, 109, n° 2, 1957, p. 272.

(*Carbon Research Laboratory, Université de New-York à Buffalo* et *Institut de Magnétochimie, Brivazac, Pessac, Gironde.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Sur la relation entre pouvoir émanateur et surface spécifique de solides finement divisés, et son utilisation pour l'étude cinétique du frittage.* Note (*) de MM. **Jean-François Gourdier**, **Paul Bussière** et **Boris Imelik**, transmise par M. Marcel Prettre.

La théorie du pouvoir émanateur E d'un solide divisé est clairement établie dans le cas où la poudre est un assemblage régulier de grains de forme géométrique simple et de dimensions très supérieures au parcours de recul du radon, généralement compris entre 200 et 500 Å [(1), (2)]. Dans ces conditions on obtient des expressions simples pour le pouvoir émanateur de recul E_R et pour le pouvoir émanateur de diffusion E_D, dont E est la somme. Tous deux sont proportionnels à la surface spécifique S du solide et seul E_D dépend de la température. Donc, pour un produit donné, tant que E_D est suffisamment petit et en l'absence de transformation chimique ou structurale, on peut écrire, k étant indépendant de la température :

$$E = kS. \qquad (1)$$

Quand les grains ont des dimensions voisines du parcours de recul du radon et sont agglomérés en amas de formes diverses, on ne peut pas calculer le pouvoir émanateur de façon simple. En particulier, la diffusion est plus rapide dans les zones du solide endommagées par le recul nucléaire que dans le réseau normal (3). E doit toujours varier dans le même sens que la surface spécifique, dont l'accroissement favorise les phénomènes d'échappement du radon, mais il est nécessaire de rechercher si une relation telle que (1) est encore vérifiée. C'est ce qui a été constaté par Jockers pour γ-Al_2O_3 (4), et par Zhabrova et Shibanova pour ThO_2, MgO et ZrO_2 (5).

La validité de la relation (1) doit permettre de faire des mesures dynamiques précises de surface spécifique, en entraînant jusqu'à un détecteur le radon dégagé. Nous avons appliqué cette méthode aux cas de l'oxyde de nickel et de la variété γ' du bioxyde de manganèse. Il s'agit là d'un prolongement de travaux de notre groupe (6) et de Schreiner et Glawitsch (7).

Nous avons utilisé le ^{228}Th comme précurseur radioactif de l'émanation. Dans le cas de NiO, il était coprécipité, soit avec l'hydroxyde, soit avec un carbonate basique, dont la décomposition thermique donnait l'oxyde. Pour γ'-MnO_2 nous réalisions la coprécipitation directe. Les activités spécifiques étaient comprises entre 0,5 et 20 μCi/g. Nous avons toujours déterminé les pouvoirs émanateurs absolus par la technique du dépôt actif, l'activité α du radon à l'aide d'un scintillateur, les surfaces spécifiques par la méthode B. E. T. à l'azote.

Relation entre pouvoir émanateur et surface spécifique. — Les oxydes de nickel ont été soumis au frittage à différentes températures, donnant ainsi des produits de surfaces spécifiques diverses. Les résultats sont reproduits sur la figure 1, ils peuvent être traduits par la relation (1) avec $k = 0{,}33$ ($\pm$ 0,01) pour 100 m^2/g dans le cas de NiO provenant du carbonate basique, et $k = 0{,}37$ ($\pm$ 0,01) pour 100 m^2/g dans le cas de NiO provenant de l'hydroxyde. L'augmentation relative du pouvoir émanateur est inférieure à 20 % pour une élévation de température de 500°C.

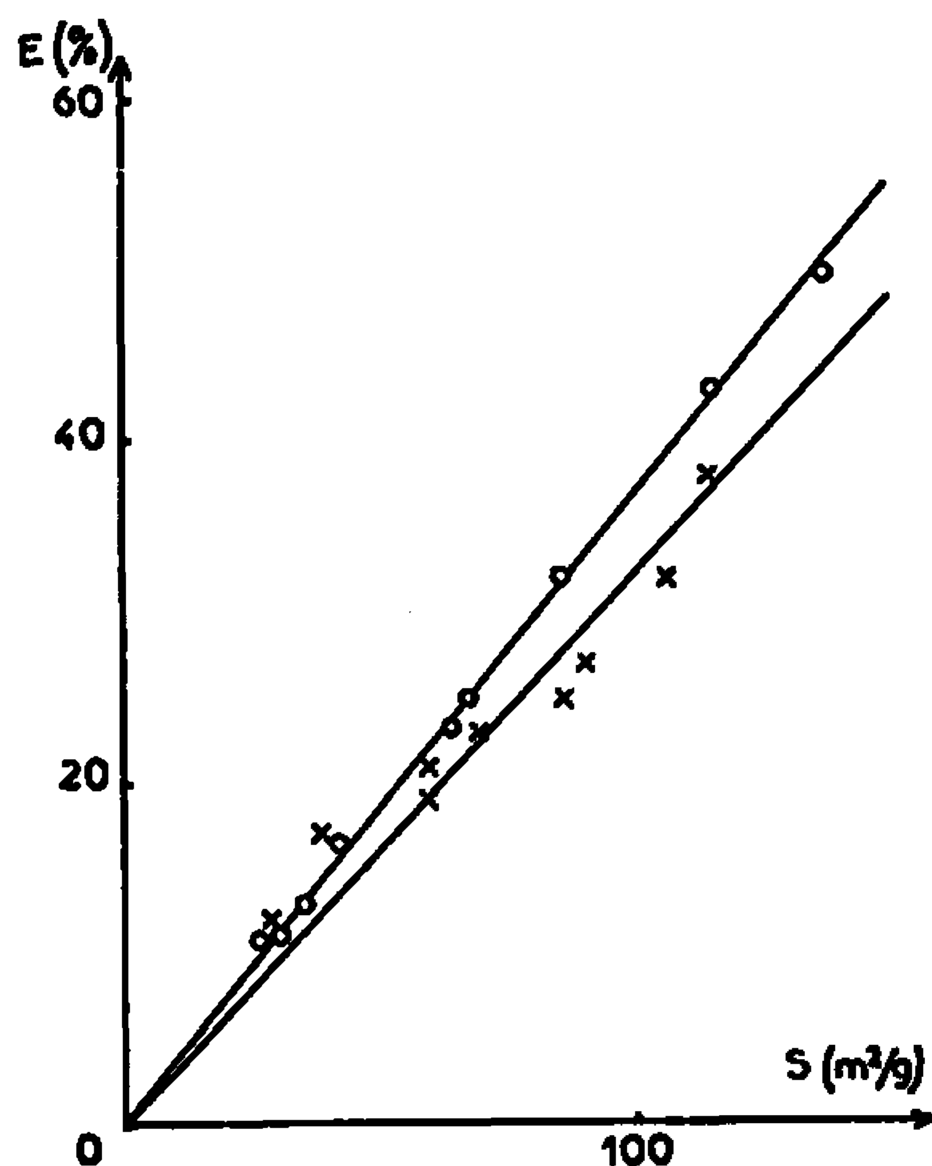


Fig. 1.

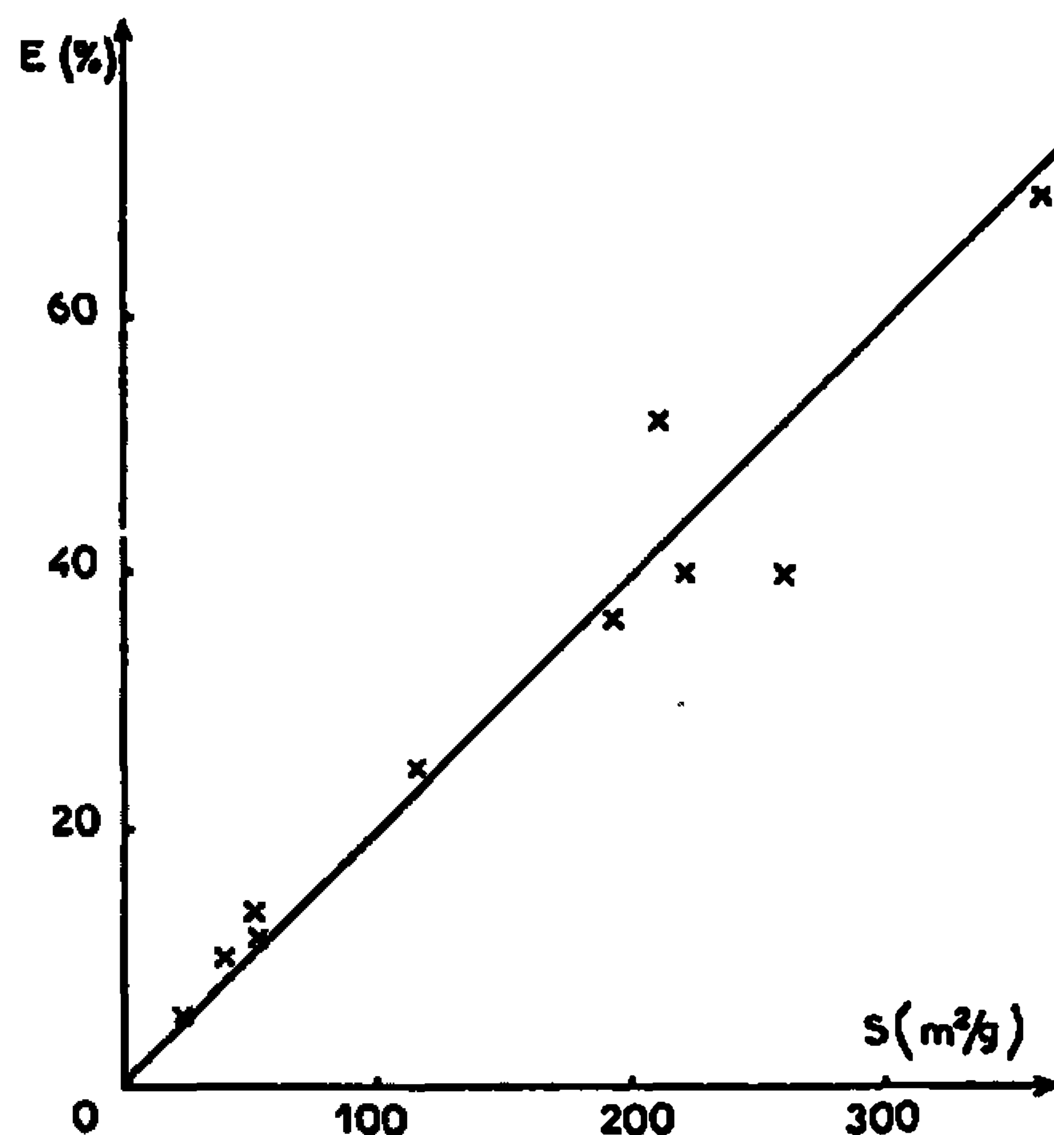


Fig. 2.

Fig. 1. — Relation entre le pouvoir émanateur et la surface spécifique de l'oxyde de nickel. O, NiO provenant de $Ni(OH)_2$; ×, NiO provenant de carbonate basique.

Fig. 2. — Relation entre le pouvoir émanateur et la surface spécifique de γ'-MnO_2.

Cela traduit le rôle négligeable joué par la diffusion au sein des régions du solide non endommagées par les reculs nucléaires [(1), (2)]. La petite différence observée entre les deux valeurs de k peut être due à un effet géométrique lié à la texture, ou à une différence de quantités adsorbées d'oxygène ou d'eau.

Des échantillons de γ'-MnO_2, de surfaces spécifiques comprises entre 20 et 360 m^2/g obtenues en faisant varier la vitesse de précipitation, ont manifesté un comportement similaire. Les résultats sont représentés sur la figure 2 et satisfont à la relation (1) avec $k = 0{,}20$ ($\pm$ 0,01) pour 100 m^2/g. La variation du pouvoir émanateur avec la température n'est pas plus importante que pour l'oxyde de nickel.

Étude dynamique du frittage de l'oxyde de nickel à l'aide de son pouvoir émanateur. — Nous avons alors abordé l'étude du frittage de NiO à la

pression atmosphérique, dans un courant d'azote ou d'un mélange de 70 % d'azote et 30 % d'oxygène purs, servant de gaz entraîneur du radon dégagé. Les relations précédentes montrent que, pour chaque produit, l'activité du gaz porteur est proportionnelle à la surface spécifique. Nous avons donc mesuré la variation de cette activité en fonction du temps, à différentes températures maintenues constantes à ± 2°C près et comprises entre 350 et 500°C, domaine où le frittage est la seule évolution. La figure 3

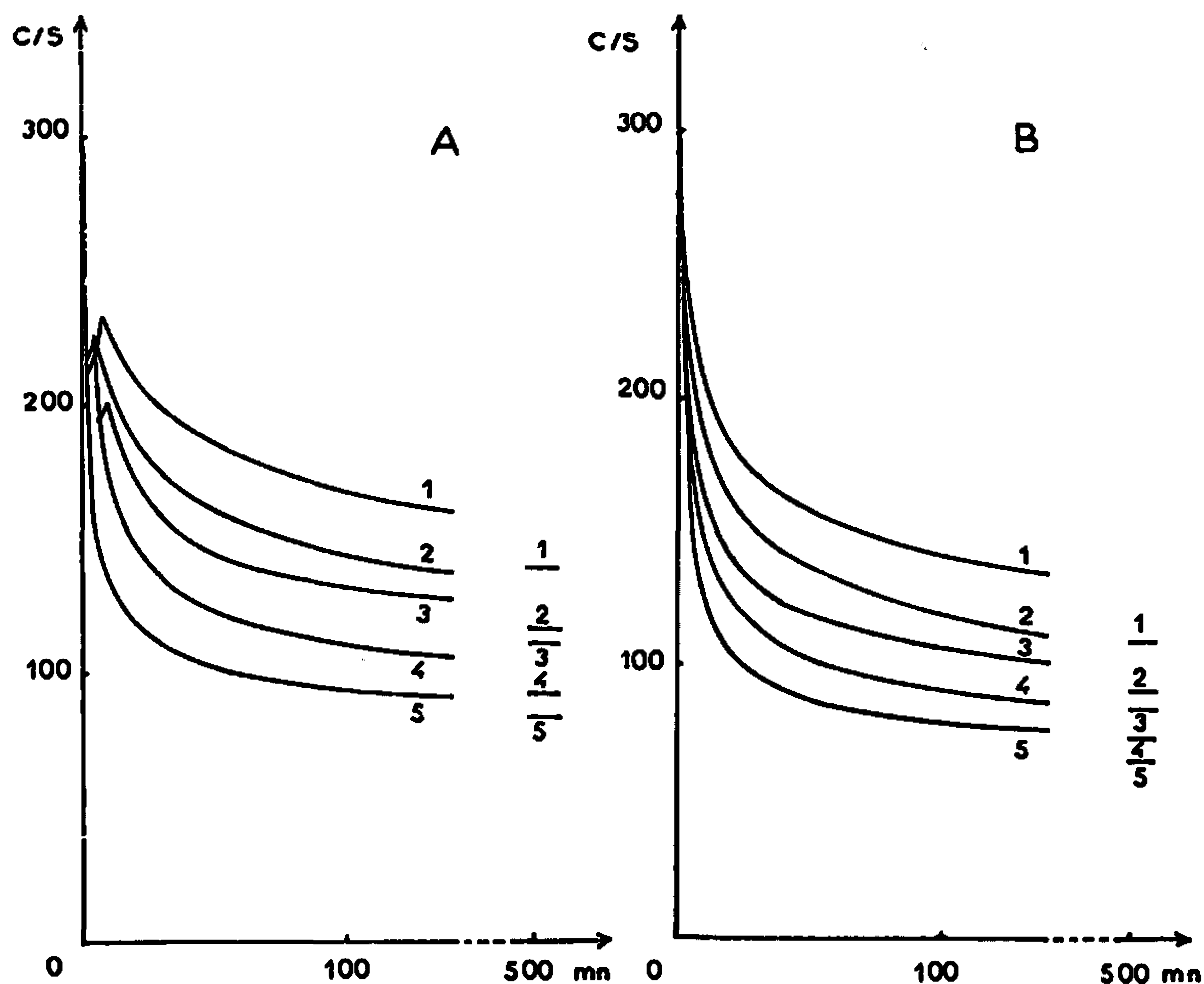


Fig. 3. — Variation du pouvoir émanateur de NiO obtenu par décomposition de $Ni(OH)_2$, au cours de son frittage isotherme dans l'azote (A) ou dans une atmosphère oxygénée (B) aux températures de 375°C (1), 400°C (2), 425°C (3), 450°C (4) et 500°C (5).

reproduit les isothermes obtenues dans l'azote (*fig.* 3 A) et dans l'atmosphère oxygénée (*fig.* 3 B), pour un NiO préparé par décomposition de $Ni(OH)_2$ sous 10^{-4} torr à 300°C durant 24 h, et qui contient 6 % en poids de produits volatils éliminés au bout de 15 mn dans nos conditions de frittage. Pour les autres oxydes, de teneurs plus élevées en produits volatils, les réseaux d'isothermes comportent une période initiale d'accroissement de la surface plus importante que celle qu'on observe sur la figure 3 A, et déjà remarquée par Dran (4). Nous constatons alors (5) :

1° Pendant toute la durée du phénomène, l'activité enregistrée, donc la surface spécifique varie proportionnellement à la puissance — 1/7 du temps de frittage sous azote et — 1/6 en présence d'oxygène.

2° Pendant une première période, qui dure environ 1 h, la vitesse mesurée par la tangente des courbes de la figure 3, est proportionnelle à la puissance 7 ou 6 de la surface suivant qu'on travaille sous azote ou sous atmosphère oxygénée. Cet ordre conduit aux énergies apparentes d'activation de 66 et 37 kcal/mole respectivement.

3° Au-delà de 1 h, on observe seulement une relation du type ([10]) $\log_e(S - S_f) = kt$, S_f étant la surface spécifique finale.

Pour interpréter ce comportement, on peut penser aux phénomènes de diffusion dans le solide. En particulier, les valeurs de nos énergies apparentes d'activation sont voisines des valeurs les plus récentes obtenues pour celles de l'autodiffusion dans NiO, soit du nickel, 44 kcal/mole ([11]), soit de l'oxygène, 54 kcal/mole ([12]).

(*) Séance du 3 mai 1967.

([1]) S. Flügge et K. Zimens, *Z. Phys. Chem.*, B, 42, 1939, p. 179.
([2]) A. C. Wahl, *Radioactivity applied to Chemistry*, J. Wiley, New York, 1951, p. 284.
([3]) K. Zimens, *Z. Phys. Chem.*, 192, 1943, p. 1.
([4]) K. Jockers, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 265, 1951, p. 49.
([5]) G. M. Zhabrova et M. D. Shibanova, *Kin. i Kat.*, 2, 1961, p. 668.
([6]) P. Fouilloux, P. Bussière et B. Imelik, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3682.
([7]) H. Schreiner et G. Glawitsch, *Z. Metallk.*, 45, 1954, p. 102.
([8]) J. C. Dran, *Rapport C. E. A.*, R-2604, 1965.
([9]) J.-F. Gourdier, P. Bussière et B. Imelik, *Colloque sur la réactivité des solides finement divisés*, Saclay, 1967 (à paraître).
([10]) D. Nicholson, *Trans. Faraday Soc.*, 61, 1965, p. 990.
([11]) J. S. Choi et W. J. Moore, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 1308.
([12]) M. O'Keefe et W. J. Moore, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 1438.

(*Institut de Recherche sur la Catalyse, C. N. R. S.,
39, boulevard du Onze-Novembre 1918, Villeurbanne, Rhône.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de la limite de solubilité du chrome dans l'uranium β sur les transformations isothermes des alliages uranium-chrome trempés depuis* 720°C. Note (*) de MM. **Michel Violle** et **Michel Degois**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'alliage U-Cr à 1 at. Cr % est intermédiaire entre les alliages homogénéisables à 720°C en phase β qui sont le siège, entre 400 et 600°C, d'une transformation perlitique et, au-dessous de 400°C, d'une transformation apparemment bainitique et les alliages non homogénéisables en β qui subissent uniquement la transformation perlitique.

Tous les alliages ont été préparés au four à arc à électrode non consommable en atmosphère réduite (0,5 atm) d'argon pur. Nous utilisons de l'uranium électrolytique dont les impuretés principales sont, en parties par millions : P < 50; Si < 25; Fe = 25; O = 25; C = 14 et du chrome

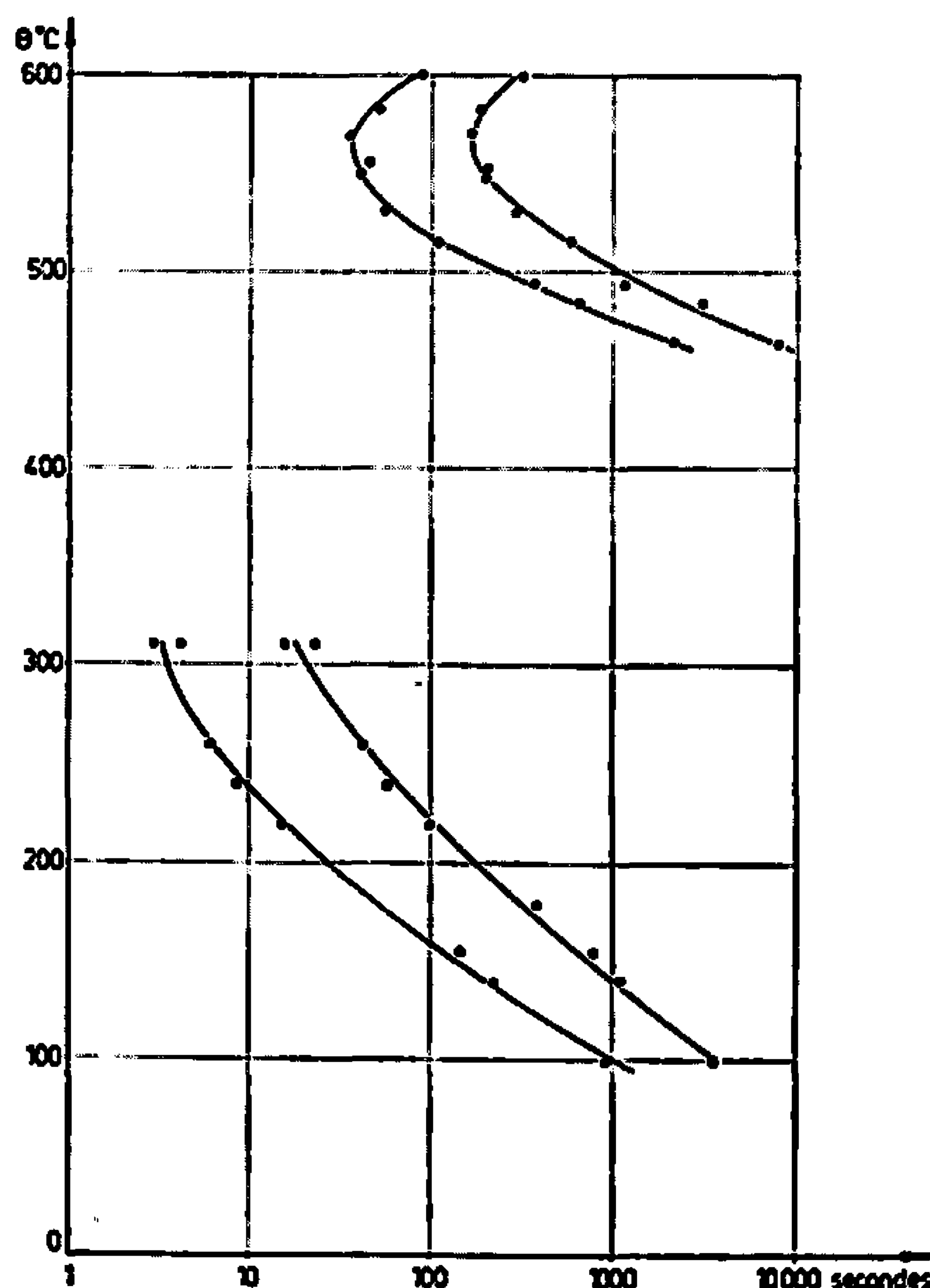


Fig. 1. — Courbes TTT de l'alliage U-Cr à 1 at. Cr % obtenues par le procédé de trempe à l'eau suivie de revenu isotherme.

○ Début de transformation;
● Fin de transformation.

à 99,5 %. Les échantillons sont des cylindres de 4 mm de diamètre et 30 mm de longueur. Nous avons tracé les courbes TTT de ces alliages par dilatométrie isotherme, soit par trempe à l'eau suivie de revenu, soit par trempe directe à la température de maintien isotherme. Tous les maintiens isothermes avant trempe ont été effectués à 720°C. Dans les expériences de trempe à l'eau suivie de revenu, l'échantillon était chauffé sous vide.

Dans le cas de la trempe étagée, il était chauffé dans un bain de sels fondus. Les maintiens isothermes étaient effectués, soit dans un bain d'étain soit, pour les basses températures, dans un bain d'alliage de Wood. Qu'il s'agisse de trempe directe ou de trempe suivie de revenu, la température de maintien était atteinte au bout d'un temps qui n'a jamais dépassé 5 s.

La figure 1 représente les courbes TTT que nous avons obtenues par la méthode de trempe suivie de revenu pour l'alliage à 1 at. Cr %. Si cette méthode permet d'obtenir complètement le « C » de la transformation perlitique, elle ne permet pas d'atteindre la partie supérieure du « C » de la transformation de basse température. La figure 2 est la courbe TTT

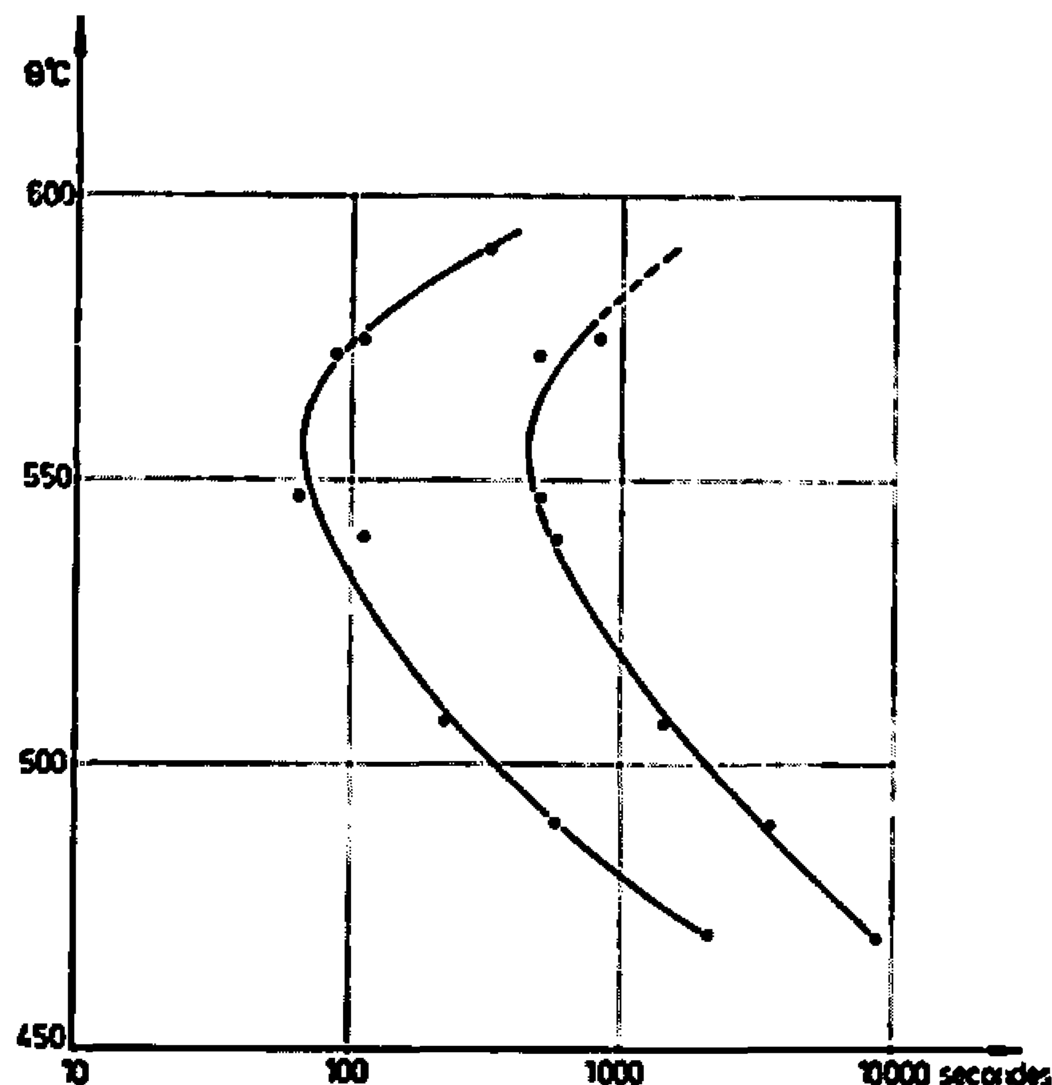


Fig. 2. — Courbe TTT de l'alliage U-Cr à 1 at. Cr % obtenue par le procédé de trempe directe suivie de maintien isotherme.

○ Début de transformation;
● Fin de transformation.

tracée à partir d'expériences de trempe directe suivie de maintien isotherme. Elle concerne seulement le transformation perlitique. La transformation de basse température n'a pas pu être atteinte par ce procédé dans les conditions de nos expériences.

Nous avons rassemblé dans les figures 3 et 4 les résultats relatifs à l'ensemble des alliages U-Cr de teneur inférieure à 4 at. Cr %. La figure 3 représente les variations, avec la teneur en chrome, de la durée de la période d'incubation observée au cours d'expériences de trempe suivie de revenu :

a. à 300°C pour la transformation de basse température;

b. à 550°C pour la transformation perlitique.

Il faut noter que l'influence de l'accroissement de la teneur en chrome est très différente dans ces deux cas. Les points des courbes (*a*) et (*b*) que nous avons déterminés pour l'alliage à 1 at. Cr % confirme le fait déjà établi par l'un d'entre nous [(1), (2)] que, pour les alliages à basse teneur,

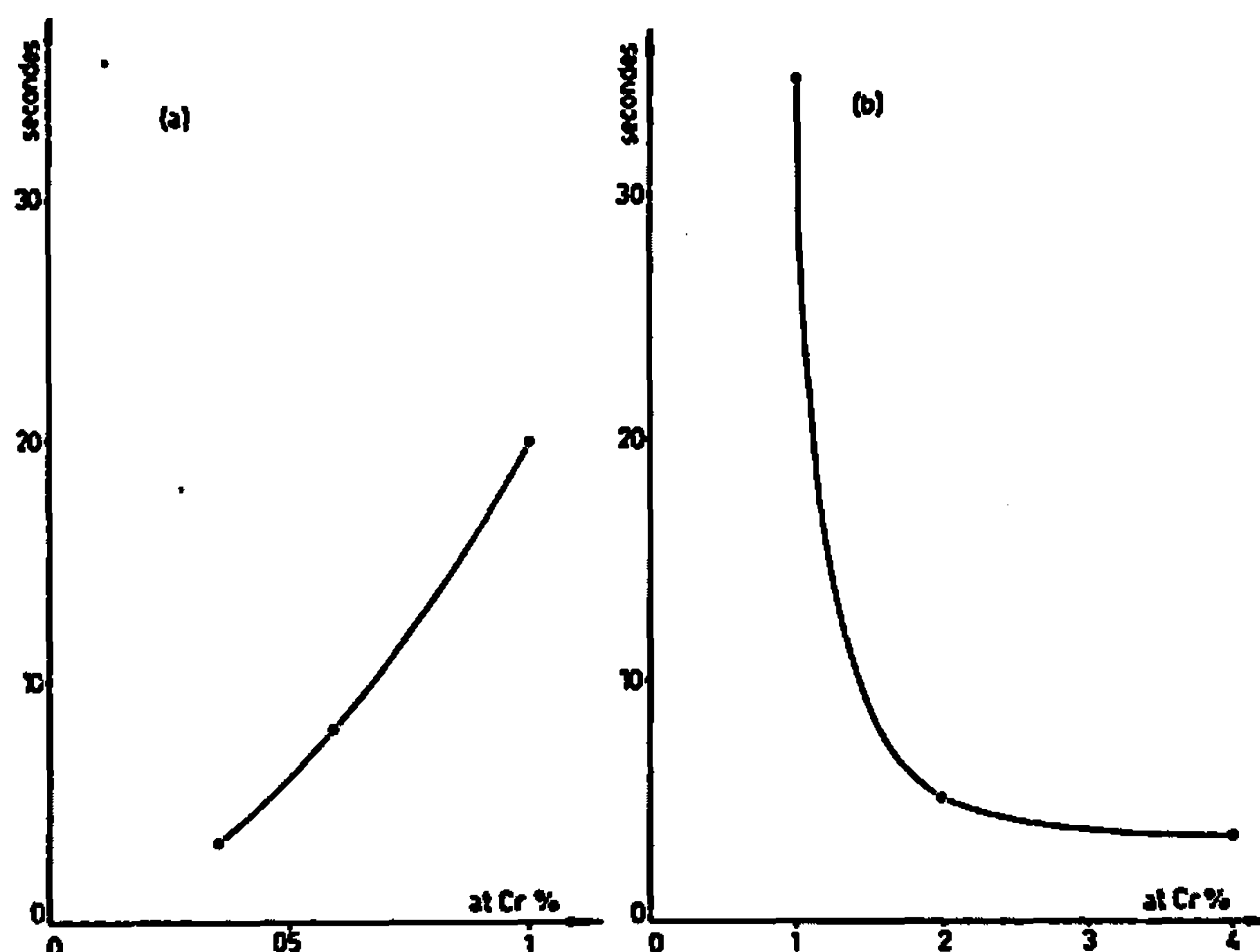


Fig. 3. — Influence de la teneur en chrome sur la stabilité de la phase β retenue par trempe :

(*a*) sur l'alliage à 1 at. Cr % et les alliages homogénéisables en β : transformation de basse température (vers 200°C);

(*b*) sur l'alliage à 1 at. Cr % et les alliages non homogénéisables en β : transformation perlitique (vers 550°C).

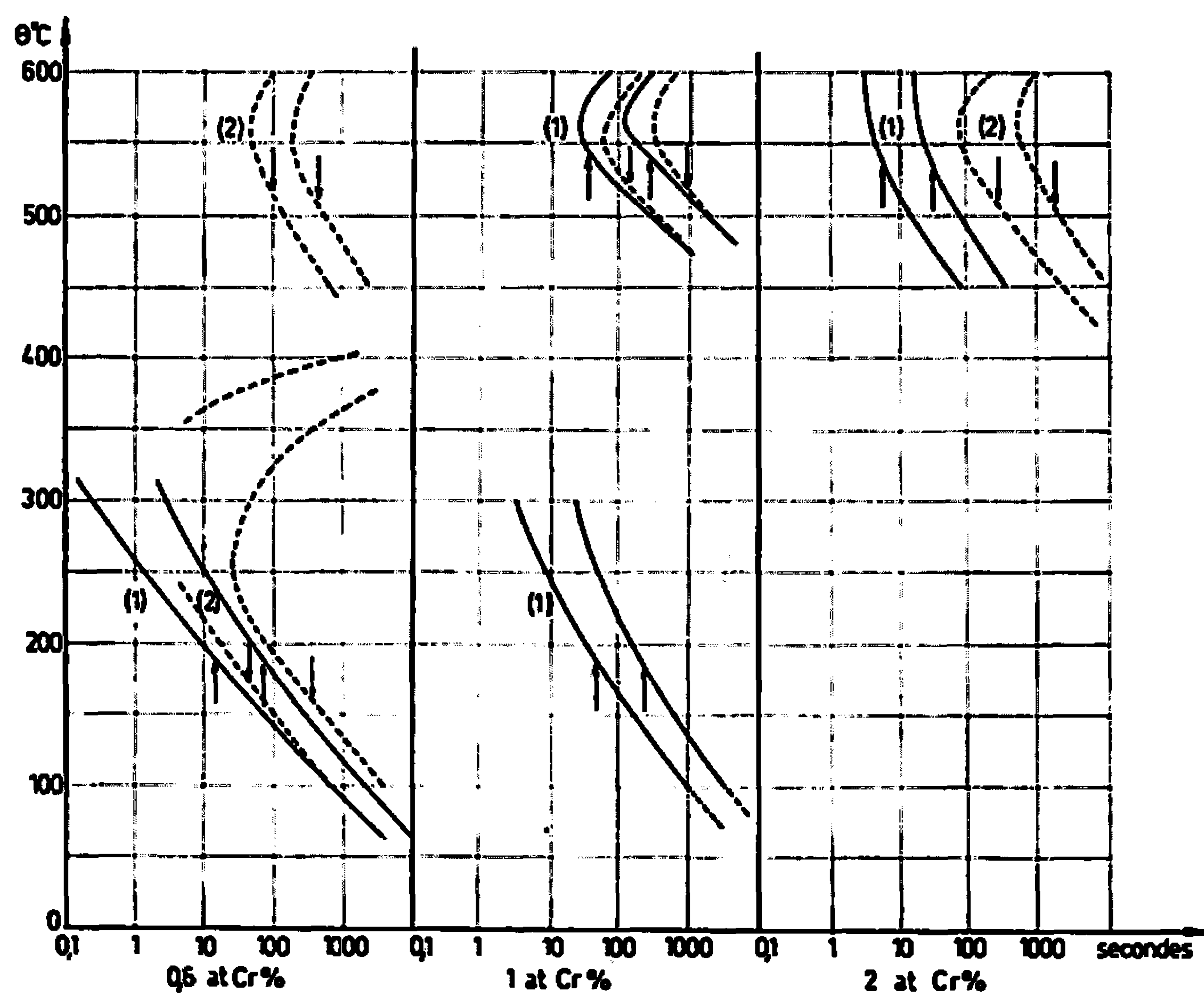


Fig. 4. — Courbes TTT tracées par les deux procédés pour l'alliage de teneur 1 at. Cr % et pour des alliages situés de part et d'autre de cette teneur, limite de solubilité du chrome en phase β :

↓ trempe directe [(1), (2)];
↑ trempe suivie de revenu (1).
(1) nos résultats; (2) d'après White.

l'addition de chrome stabilise la phase β vis-à-vis de la transformation de basse température, mais que pour les teneurs supérieures à 1 at. Cr % elle favorise la transformation perlitique de la phase β. L'allure de la courbe (*b*) semble indiquer une certaine sursaturation en chrome de la phase β car il est difficile d'attribuer à l'apparition de la phase δ, évidemment très rare pour cette composition, l'énorme différence de période d'incubation entre les alliages à 1 et 2 at. Cr %.

La figure 4 permet de comparer les courbes TTT obtenues, soit par trempe à l'eau suivie de revenu isotherme, soit par trempe directe suivie d'un maintien isotherme pour les alliages à 0,6 [([1]), ([2]), ([3])]; 1,0 et 2,0 [([1]), ([2]), ([3])] at. Cr %. On peut noter que, dans le cas de l'alliage à 1 at. Cr %, les courbes TTT de transformation perlitique obtenues par trempe à l'eau suivie de revenu et par trempe directe suivie de maintien, ne sont pas très différentes. Cependant le procédé de trempe à l'eau donne toujours des périodes d'incubation plus courtes que le procédé de trempe directe. Cet effet est d'autant plus important que la température est plus élevée.

(*) Séance du 24 avril 1967.

([1]) M. Degois, *Thèses*, Nancy, juillet 1962.
([2]) M. Degois et R. Faivre, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3184.
([3]) D. H. White, *J. Metals*, 7, 1955, p. 1221.

(*Laboratoire de Métallurgie et Chimie du Solide associé au C. N. R. S., sous le n° 26, Groupe de Métallurgie physique, E.N.S.M.I.M., parc de Saurupt, Nancy, Meurthe-et-Moselle* et *Département de Métallurgie du C. E. A., Saclay, B. P. n° 2, Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

MÉTALLURGIE. — *Autodiffusion de l'uranium dans le dioxyde d'uranium : rôle de l'écart à la stœchiométrie et des joints de grains.* Note (*) de MM. **Jean-François Marin**, **Henri Michaud** et **Pierre Contamin**, transmise par M. Louis Néel.

Le coefficient d'autodiffusion de l'uranium dans le dioxyde d'uranium a été mesuré à 1500°C pour une série d'échantillons UO_{2+x} présentant des écarts à la stœchiométrie x variés; il varie approximativement suivant une loi $D \propto x^2$. Des examens autoradiographiques ont mis en évidence une diffusion intergranulaire importante pour tous les échantillons surstœchiométriques.

La dispersion observée parmi les nombreux résultats [(1) à (6)] concernant l'autodiffusion de l'uranium dans le dioxyde d'uranium peut être recherchée dans la diversité des échantillons étudiés, des conditions expérimentales ou des méthodes d'analyse employées. Nous nous sommes attachés à l'examen de deux des facteurs qui ont parfois été invoqués (7) pour expliquer des divergences, mais qui ne paraissent pas avoir fait l'objet d'études systématiques.

1. Rôle de l'écart a la stœchiométrie (UO_{2+x}). — Le rôle de ce phénomène, suggéré depuis longtemps par Lindner (2), n'a donné lieu qu'à des études indirectes [(8), (9)]. Nous avons déterminé les coefficients d'autodiffusion à 1500°C pour une série d'échantillons frittés provenant d'un même lot (10). Ces échantillons sont d'abord oxydés à cette température sous une atmosphère légèrement oxydante (argon + 500.10^{-6} oxygène) pendant des temps variables, de façon à obtenir une gamme assez large d'écarts à la stœchiométrie. Après dépôt par évaporation sous vide d'une couche mince (environ 1 μ) d'oxyde enrichi à 90 % en ^{235}U, chaque couple de diffusion est enveloppé dans une feuille de platine et traité sous une atmosphère proche de celle correspondant à sa composition d'équilibre, de façon à éviter une évolution importante de cette composition au cours du recuit de diffusion. L'écart à la stœchiométrie est déterminé à la fin de l'expérience par trois analyses complémentaires : méthodes gravimétriques (11) (réduction en UO_2 et oxydation en U_3O_8) et dosage polarographique (12). L'analyse des profils de diffusion a été effectuée par le recoupement systématique de plusieurs méthodes : décroissance superficielle ou sectionnement avec comptage par scintillation ou spectrométrie α (13).

La figure 1 représente l'ensemble des résultats obtenus dans un diagramme [$\log x, \log D$] avec les marges d'incertitude correspondantes. Celles-ci ont pour causes principales les écarts entre les résultats d'analyses ou de calculs de D effectués par des méthodes différentes. Malgré l'importance de ces marges d'erreurs, la variation de log D avec log x est sensiblement linéaire dans tout le domaine étudié :

$$\log D = -10,8 + n \log x \qquad (n = 1,9).$$

Le coefficient n est voisin de 2, ce qui vient confirmer le modèle proposé par Lidiard ([14]). Dans cet ordre d'idées, il serait intéressant de préciser le rôle relatif des impuretés et de l'oxygène excédentaire au voisinage de la stœchiométrie; une analyse des impuretés principales de nos échantillons (Fe $\sim 130.10^{-6}$, Si $\sim 50.10^{-6}$, total des autres impuretés métalliques $\sim 100.10^{-6}$) montre toutefois que l'influence des impuretés ne risque de devenir prépondérante que pour des valeurs de x et de D difficilement accessibles à l'expérience.

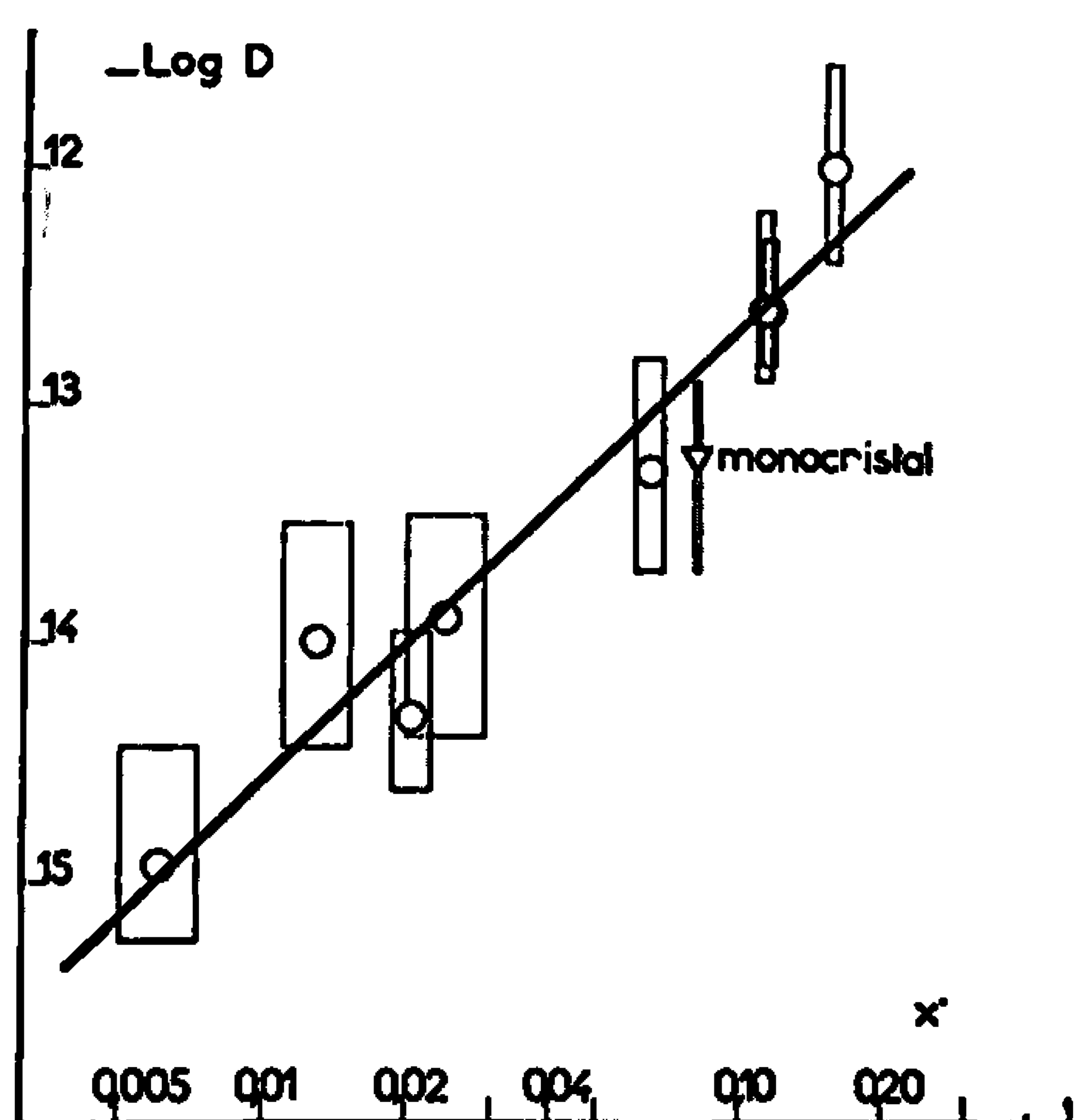


Fig. 1. — Variation à 1500°C du coefficient d'autodiffusion D de l'uranium dans le dioxyde d'uranium surstœchiométrique UO_{2+x} en fonction de l'écart à la stœchiométrie x.

2. Rôle des joints de grains. — Des pénétrations de traceur considérées comme anormales et se traduisant par des cassures dans les profils de diffusion ont déjà été signalées [(1), (6)] dans le cas du dioxyde stœchiométrique et ont été attribuées à l'existence d'une diffusion intergranulaire préférentielle.

Au cours de la présente étude, l'examen autoradiographique d'échantillons surstœchiométriques abrasés a révélé que la diffusion intergranulaire était un phénomène tout à fait général, se produisant pour des écarts à la stœchiométrie très différents et à des températures même très élevées (1700°). La figure 2 en montre un exemple; on remarquera que certains joints n'apparaissent pas sur l'autoradiographie et que d'autres présentent un noircissement qui n'est pas uniforme : il s'agit vraisemblablement de l'effet sur la diffusion de la variation d'orientation relative des cristaux adjacents, phénomène bien connu dans le cas des métaux.

Nous avons alors tenté de mettre en évidence cette diffusion intergranulaire dans l'oxyde stœchiométrique : la principale difficulté réside dans les faibles dimensions (10 μ) des grains de l'oxyde fritté, dimen-

sions comparables à la longueur des traces des particules α sur l'émulsion. Nous avons ainsi été amenés à étudier, soit des échantillons fondus à très gros grains ([10]), soit des échantillons frittés ayant subi au préalable un traitement favorisant le grossissement des grains : oxydation à haute température, puis stabilisation, enfin réduction sous hydrogène. Aucun des échantillons frittés ne met en évidence de diffusion intergranulaire; elle apparaît toutefois dans le cas d'échantillons fondus, mais il faut souligner que les joints correspondants sont très perturbés et contiennent

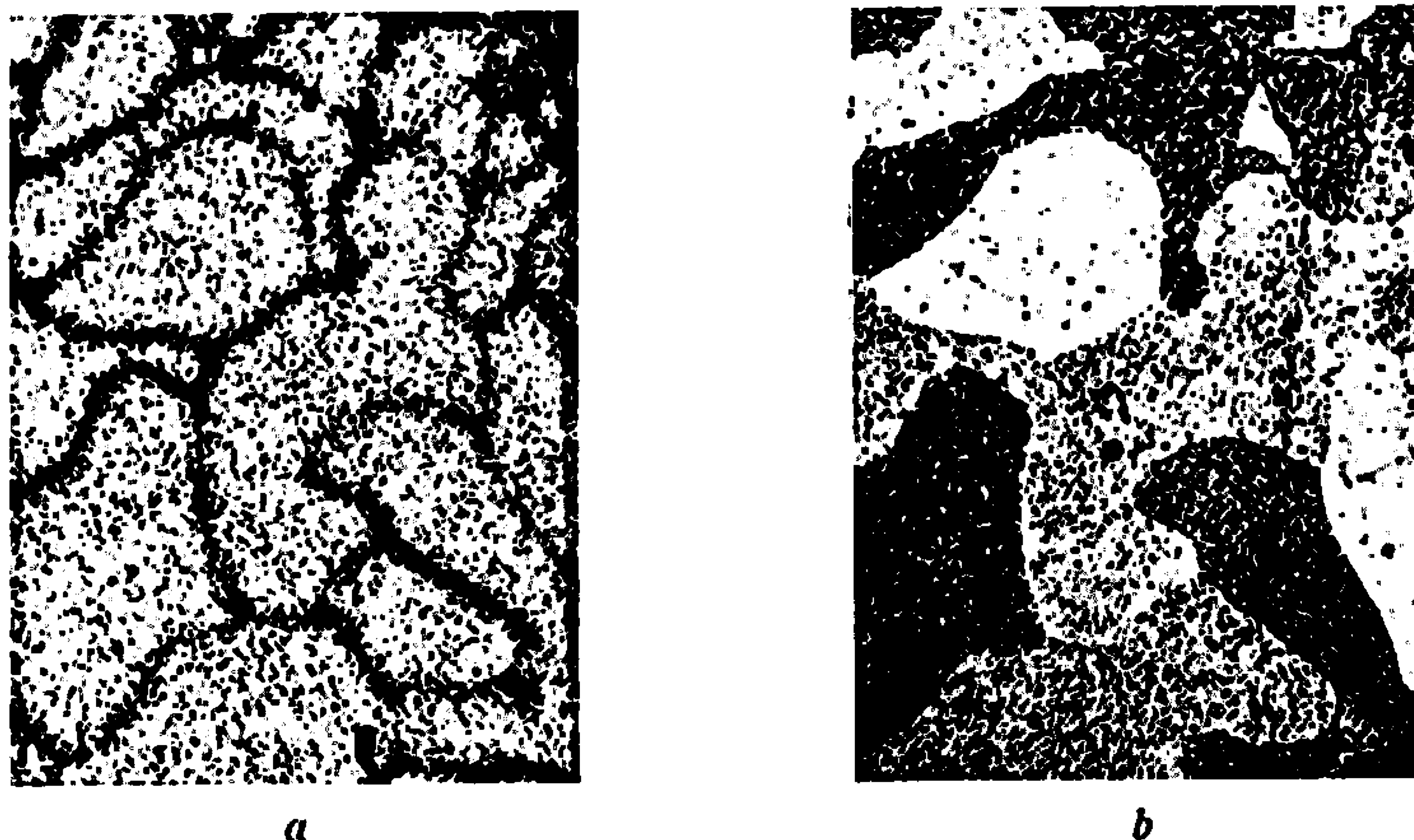


Fig. 2. — Mise en évidence de la diffusion intergranulaire de l'uranium dans UO_{2+x}. Échantillon $UO_{2,11}$, après diffusion de 9 h à 1500° et abrasion d'environ 8 μ (G × 100.)

(a) Autoradiographie : Plaque Ilford K_2; pose : 15 jours.

(b) Micrographie : Réactif eau oxygénée (9 parts), acide sulfurique (1 part).

souvent de l'uranium libre. Il est donc impossible de conclure de façon définitive à l'existence d'une véritable diffusion intergranulaire.

Ces observations appellent les deux remarques suivantes :

a. Aux températures où l'on opère, la vitesse de diffusion de l'oxygène est extrêmement élevée et les échantillons ont certainement un degré d'oxydation parfaitement homogène. Il est donc exclu que la diffusion intergranulaire observée puisse être attribuée à l'augmentation de D liée à une éventuelle suroxydation aux joints de grains.

b. Une comparaison des coefficients de diffusion obtenus sur deux échantillons présentant un écart à la stœchiométrie voisin ($x \sim 0{,}08$), l'un fritté, l'autre monocristallin, montre (*fig.* 1) que l'effet de la présence des joints de grains sur le coefficient de diffusion est difficilement appréciable et ne peut pas être tenu pour responsable de l'augmentation spectaculaire du coefficient de diffusion avec l'écart à la stœchiométrie.

Il est donc plausible de supposer que l'écart à la stœchiométrie affecte simultanément, sinon dans des proportions analogues, les coefficients

d'autodiffusion en volume et aux joints de grains. Une étude quantitative de la variation du coefficient de diffusion intergranulaire devrait permettre de clarifier ce point.

(*) Séance du 24 avril 1967.

(1) A. B. AUSKERN et J. BELLE, *J. Nucl. Mat.*, 3, 1961, p. 311.
(2) R. LINDNER et F. SCHMITZ, *Z. Naturf.*, 16 *a*, 1961, p. 1373.
(3) C. B. ALCOCK et coll., *Symposium on Thermodynamics*, I. A. E. A., Vienne, 1965, SM 66/36.
(4) P. NAGELS, W. VAN LIERDE et coll., *Ibid.*, SM 66/46.
(5) F. SCHMITZ et R. LINDNER, *J. Nucl. Mat.*, 17, 1965, p. 259.
(6) S. YAJIMA et coll., *J. Nucl. Mat.*, 20, 1966, p. 162.
(7) Technical Reports Séries n° 39, I. A. E. A., 1965, p. 75.
(8) C. ARAOZ, Rapport A. N. L. 6677, 1962, p. 388.
(9) I. AMATO et coll., *J. Nucl. Mat.*, 11, 1964, p. 229.
(10) MM. François et Holder (Département de Métallurgie) nous ont fourni les échantillons de UO_2 fritté et fondu utilisés dans cette étude.
(11) P. GERDANIAN, Rapport C. E. A.-R 2438, 1964.
(12) J.-C. VIGUIÉ et G. UNY, Rapport C. E. A.-R 3029, 1966.
(13) J.-F. MARIN et H. MICHAUD, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 693.
(14) A. B. LIDIARD, *J. Nucl. Mat.*, 19, 1966, p. 106.

(*Centre d'Études nucléaires de Grenoble, Section de Métallurgie, Grenoble, Isère.*)

THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Détermination des propriétés thermodynamiques et du diagramme d'équilibre de phases du système* Au-Al. Note (*) de MM. **Daniel Charquet, Pierre Desré** et **Étienne Bonnier**, présentée par M. Georges Chaudron.

La mesure de f. é. m. de piles de concentration d'électrodes conduit aux grandeurs thermodynamiques des alliages Au-Al liquides jusqu'à la température de 1100°C. Une détermination partielle du diagramme d'équilibre de phases est présentée.

Les grandeurs thermodynamiques des alliages liquides Au-Al ont été déterminées par mesure de f. é. m. de piles de concentration d'électrodes représentées par le schéma électrochimique suivant :

$$(Al)/Al^{+3} \text{ dans l'eutectique } ((LiCl\text{-}KCl))/((Al))_{Au} \quad (^1).$$

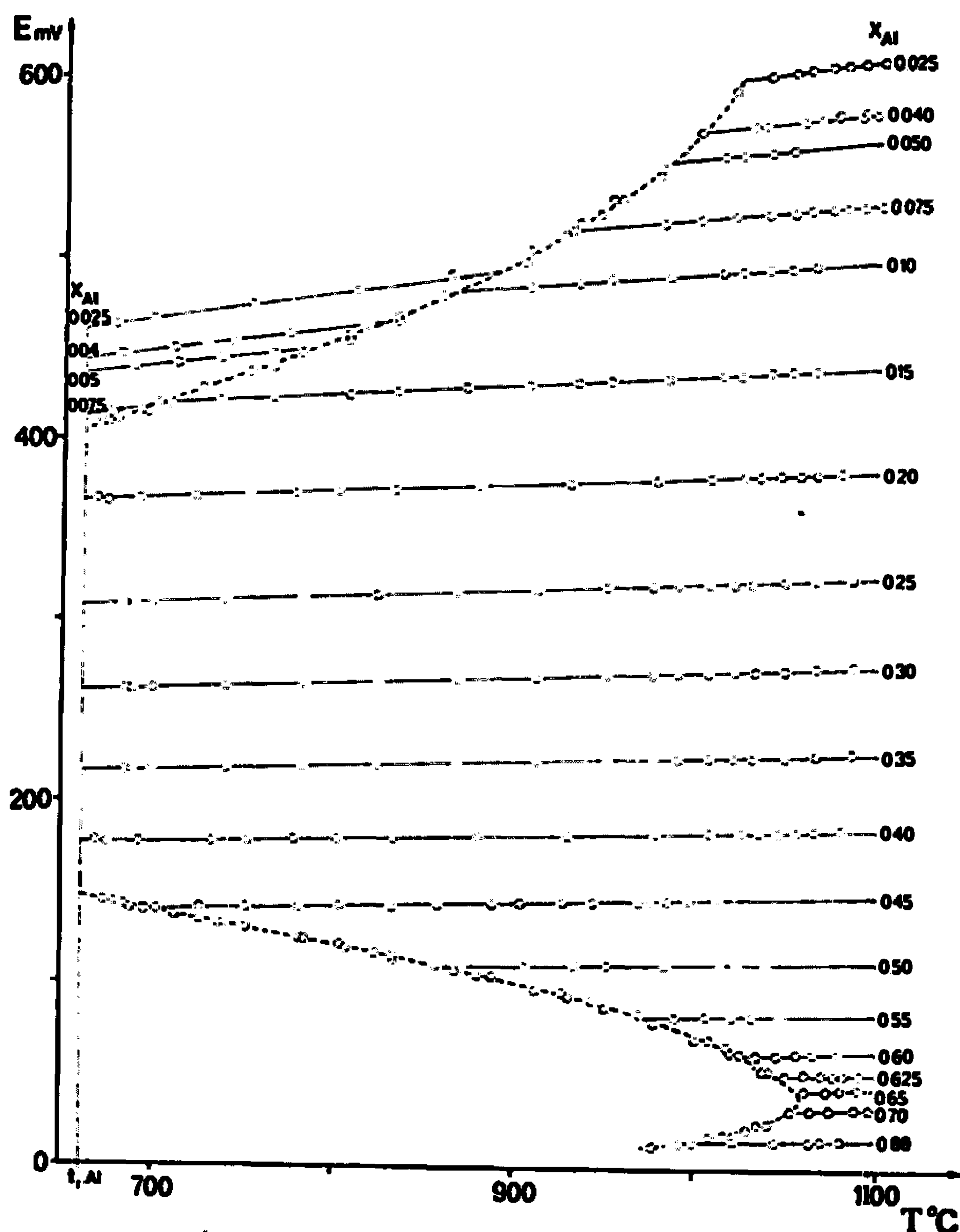


Fig. 1.

Le dispositif expérimental et le mode opératoire sont ceux décrits dans une étude antérieure consacrée au système Al-Sn ([2]).

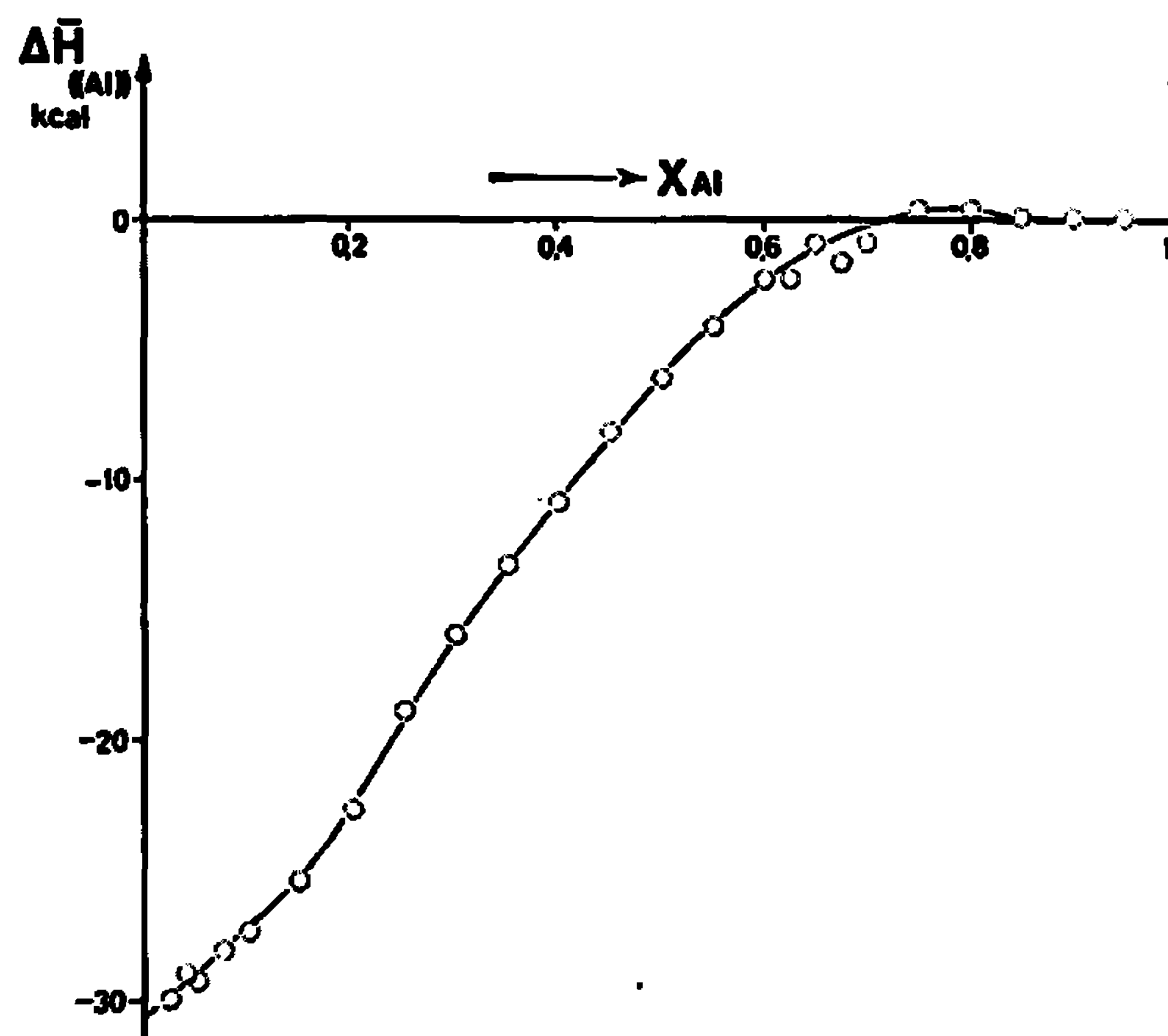


Fig. 2.

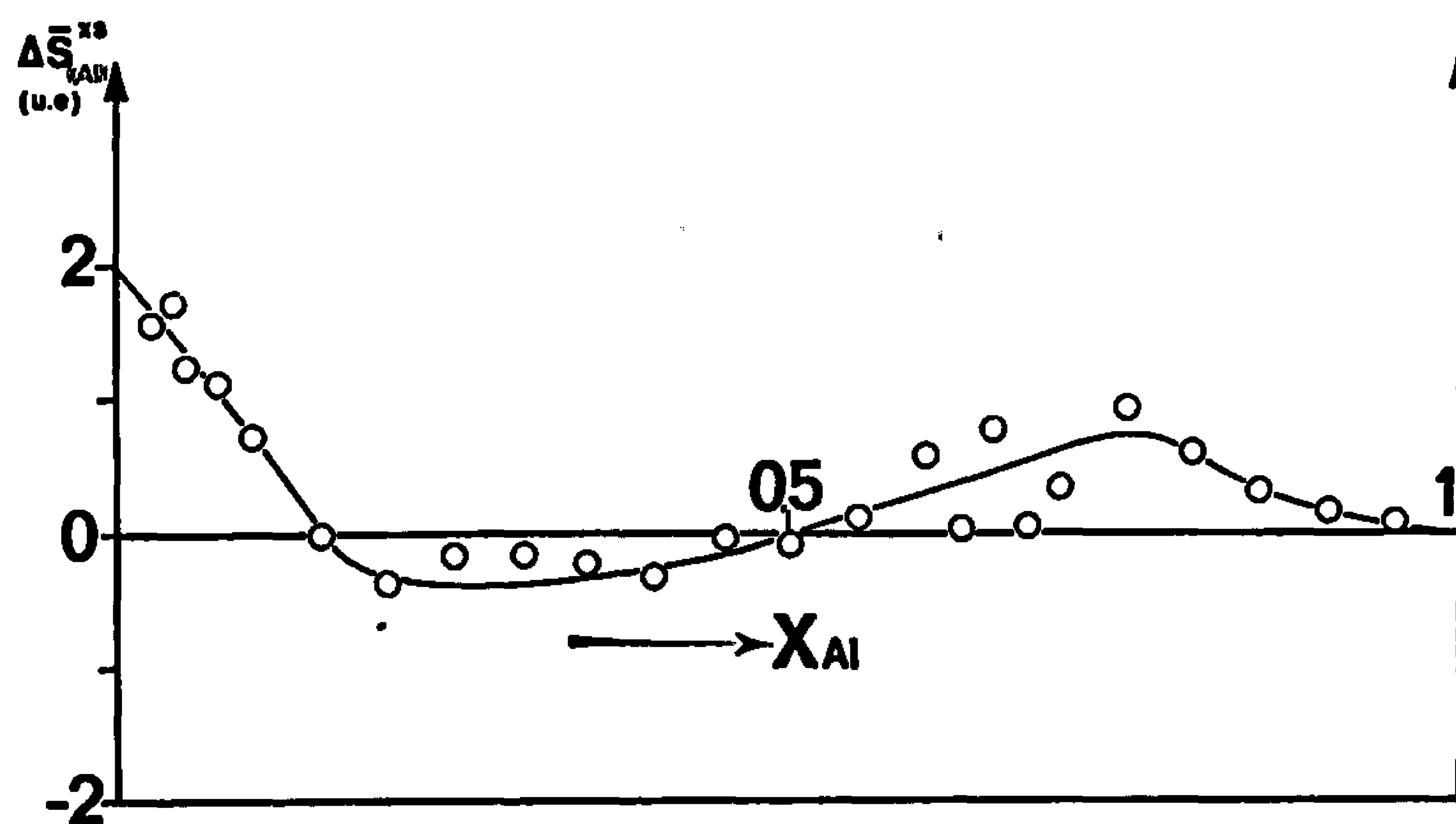


Fig. 3.

La figure 1 représente quelques courbes $E = f(T)$ pour des températures variant de 660 à 1100°C :

$$E = -\frac{\Delta\bar{H}_{((Al))} - T\,\Delta\bar{S}_{((Al))}}{nF} = -\frac{\Delta G_{((Al))}}{nF}.$$

Dans le domaine de température où les alliages sont liquides, les points se répartissent selon des droites, ce qui permet de considérer que $\Delta\bar{H}_{((Al))}$ et $\Delta\bar{S}_{((Al))}$ sont indépendants de la température. Les équations de ces droites obtenues par la méthode des moindres carrés permettent de calculer les grandeurs partielles $\Delta\bar{H}_{((Al))}$ et $\Delta\bar{S}^{xs}_{((Al))}$ de l'aluminium; les valeurs de celles-ci sont représentées en fonction de la composition sur les figures 2 et 3, l'état de référence étant celui de l'aluminium pur liquide.

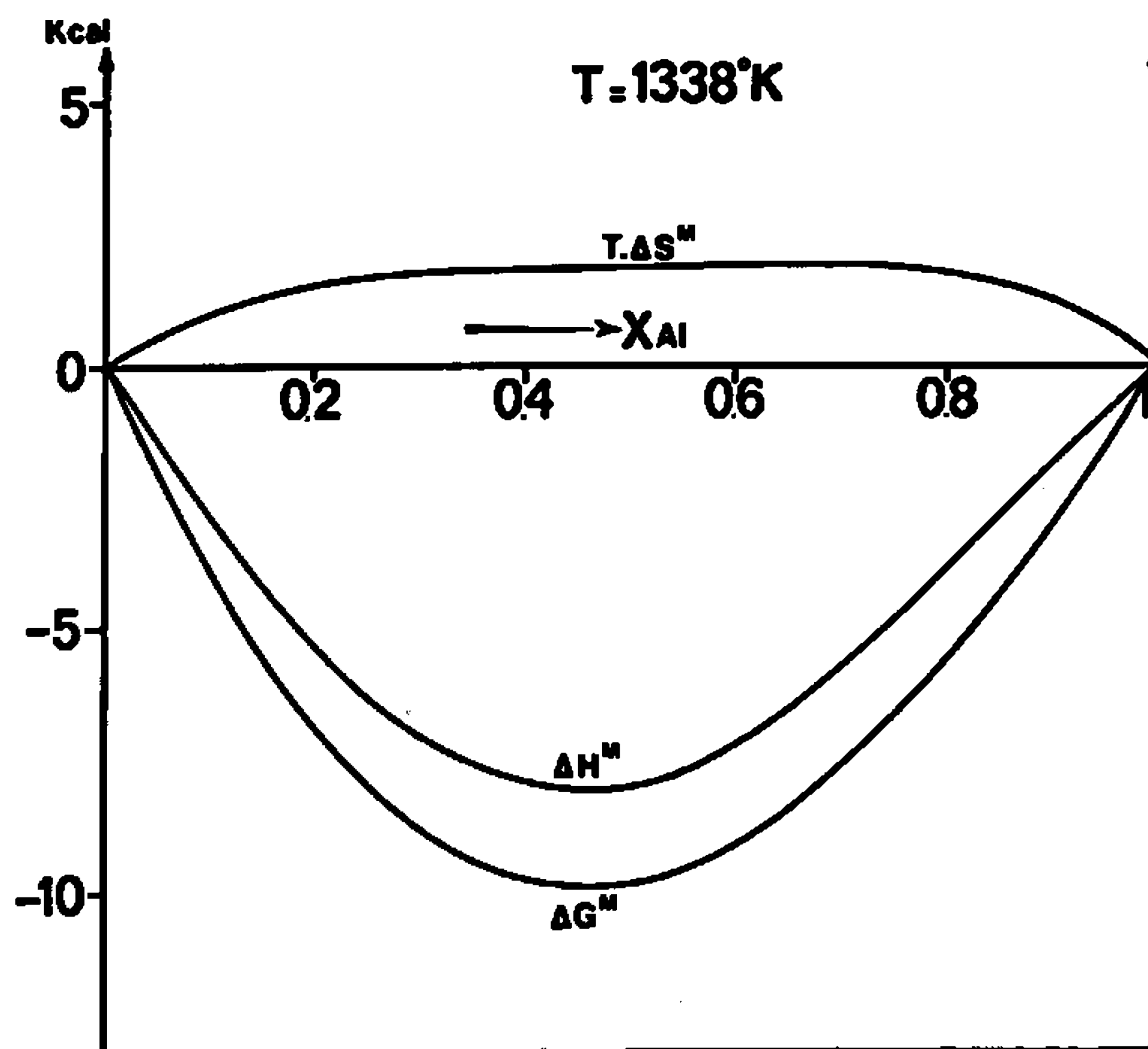


Fig. 4.

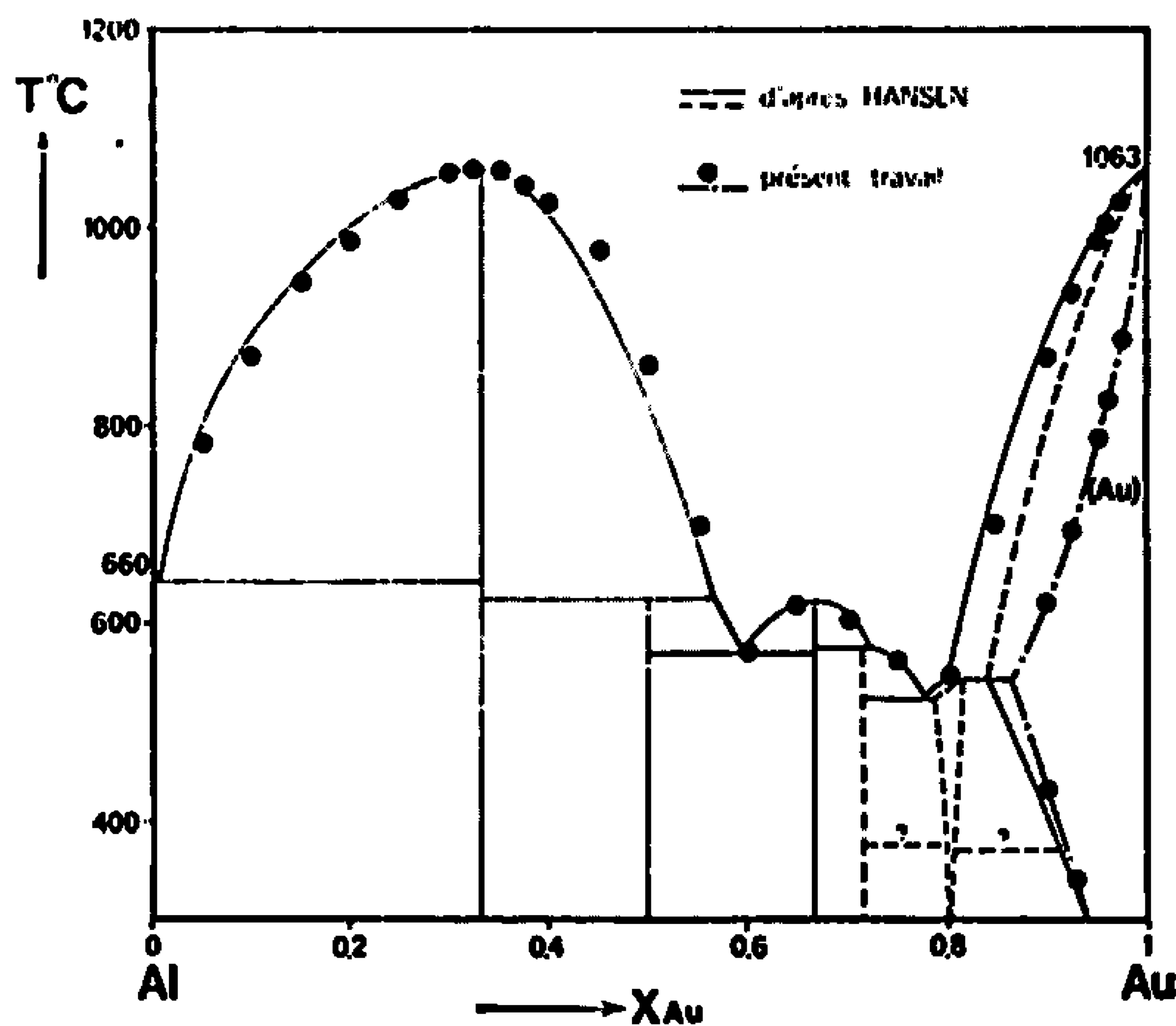


Fig. 5.

Une extrapolation linéaire pour $x_{((Al))}$ tendant vers zéro des courbes $\Delta\overline{H}_{((Al))} = f(x_{Al})$ et $\Delta S^{\text{exc}}_{((Al))} = f(x_{Al})$ conduit aux grandeurs à dilution infinie :

$$\Delta\overline{H}^{\infty}_{((Al))} = -31\,000 \text{ cal/at-g} \qquad \text{et} \qquad \Delta\overline{S}^{\infty}_{((Al))} = 2 \text{ u. e.}$$

L'intégration de la relation de Gibbs-Duhem appliquée à ces fonctions donne les grandeurs partielles correspondantes de l'or et les grandeurs intégrales de mélange; ces dernières sont représentées sur la figure 4.

L'importante déviation négative par rapport à l'idéalité observée traduit une forte tendance à l'association, confirmée par l'existence dans l'état solide de nombreux composés définis. La différence relativement grande

entre les électronégativités des deux métaux concernés laisse prévoir cet effet chimique important.

En outre, à partir de nos résultats, nous avons déterminé certaines lignes d'équilibre du diagramme de phases; en effet, le passage d'un domaine à une phase à un domaine à deux phases se traduit sur les courbes $E = f(T)$ par un changement brutal de pente.

Nous avons pu ainsi déterminer le solidus, pour la zone de concentration riche en or, à température supérieure à 545°C. On ne disposait jusqu'ici que de l'estimation proposée par Hansen ([3]).

Par ailleurs, nous avons précisé le liquidus du diagramme pour toute la gamme de concentration. Les résultats sont en assez bon accord avec ceux retenus par ce même auteur (*fig.* 5).

(*) Séance du 17 avril 1967.

(1) La symbolique est celle utilisée dans *Comptes rendus*, 250, 160, p. 1049.

(2) G. Massart, F. Durand et E. Bonnier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 87-90.

(3) M. Hansen et K. Anderko, *Constitution of binary alloys*, Mc Graw Hill, 1958.

(*Laboratoire de Thermodynamique et Physicochimie métallurgiques associé au C. N. R. S.-E.N.S.E.E.G.*, 18, *rue Hoche, Grenoble, Isère.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude de la décroissance de la fluorescence polarisée : Détermination du temps de relaxation d'un polymère vinylique en solution.* Note (*) de MM. **Philippe Wahl**, **Guy Meyer** et **Jacques Parrod**, transmise par M. Georges Champetier.

La mesure de la décroissance des composantes polarisées de la fluorescence d'un polystyrolène contenant une faible proportion d'un résidu fluorescent, et dissous dans des solvants peu visqueux, permet de déterminer un temps de relaxation brownien caractéristique de la chaîne principale. Les valeurs trouvées sont en bon accord avec les mesures des taux de polarisation de la fluorescence excitée par une source de lumière continue.

Nous avons pu déterminer récemment le temps de relaxation de rotation brownienne de la séruınalbumine de bœuf, en mesurant les décroissances des composantes polarisées de la fluorescence ([1]).

Dans ces expériences, la molécule était relativement compacte et rigide et les temps de relaxation étaient élevés. Il nous a semblé intéressant d'appliquer la même méthode à un polymère vinylique dont les molécules présentent une plus grande flexibilité. Les fondements théoriques de la méthode que nous préconisons ici et de la méthode classique de la dépolarisation de fluorescence sont les mêmes [([2]), ([3]), ([4])]. C'est pourquoi il nous a semblé intéressant de comparer les résultats obtenus avec l'une et l'autre pour les mêmes solutions fluorescentes.

Le polymère étudié a été obtenu en copolymérisant un mélange de 40 g de styrolène et de 0,5 g d'un monomère fluorescent, le phényl-9 *p*-vinylphényl-10 anthracène ([5]). La polymérisation a été effectuée par voie radicalaire dans des solutions benzéniques à 55°C, placées dans des tubes dégazés et scellés. Le produit obtenu a été ensuite précipité par le méthanol et lavé jusqu'à élimination complète des monomères restants. La masse moléculaire déterminée par diffusion de la lumière est de 10^6. Le polymère contient 0,7 % de motifs fluorescents, déterminés par spectrophotométrie ([5]).

Les courbes de décroissance ont été obtenues par la méthode du photoélectron unique. On trouvera des précisions concernant les conditions d'expérience dans des publications antérieures [([1]), ([6])]. Mentionnons simplement que la longueur d'onde d'excitation était fixée soit à 380 mμ soit à 360 mμ et que le filtre placé sur le faisceau de fluorescence est un « Wratten » n° 2 A.

On enregistre alternativement dans l'appareil les courbes réponses $i_{\parallel}(t)$ et $i_{\perp}(t)$ relatives à chacune des composantes de la fluorescence ([1]). On calcule ensuite les courbes $s(t) = i_{\parallel}(t) + 2\,i_{\perp}(t)$ et $d(t) = i_{\parallel}(t) - i_{\perp}(t)$ dont on détermine les constantes de temps τ et τ_h par la méthode des

produits de convolution ([6]). On obtient le temps de relaxation par la relation [([1]), ([4])] :

$$\rho = \frac{3\tau . \tau_h}{\tau - \tau_h}. \quad (1)$$

Le taux de polarisation a été mesuré avec un polarimètre du type Weber ([7]), construit au laboratoire. La lumière excitatrice était la raie 365 mμ du mercure. La fluorescence était filtrée par un filtre Wratten n° 8.

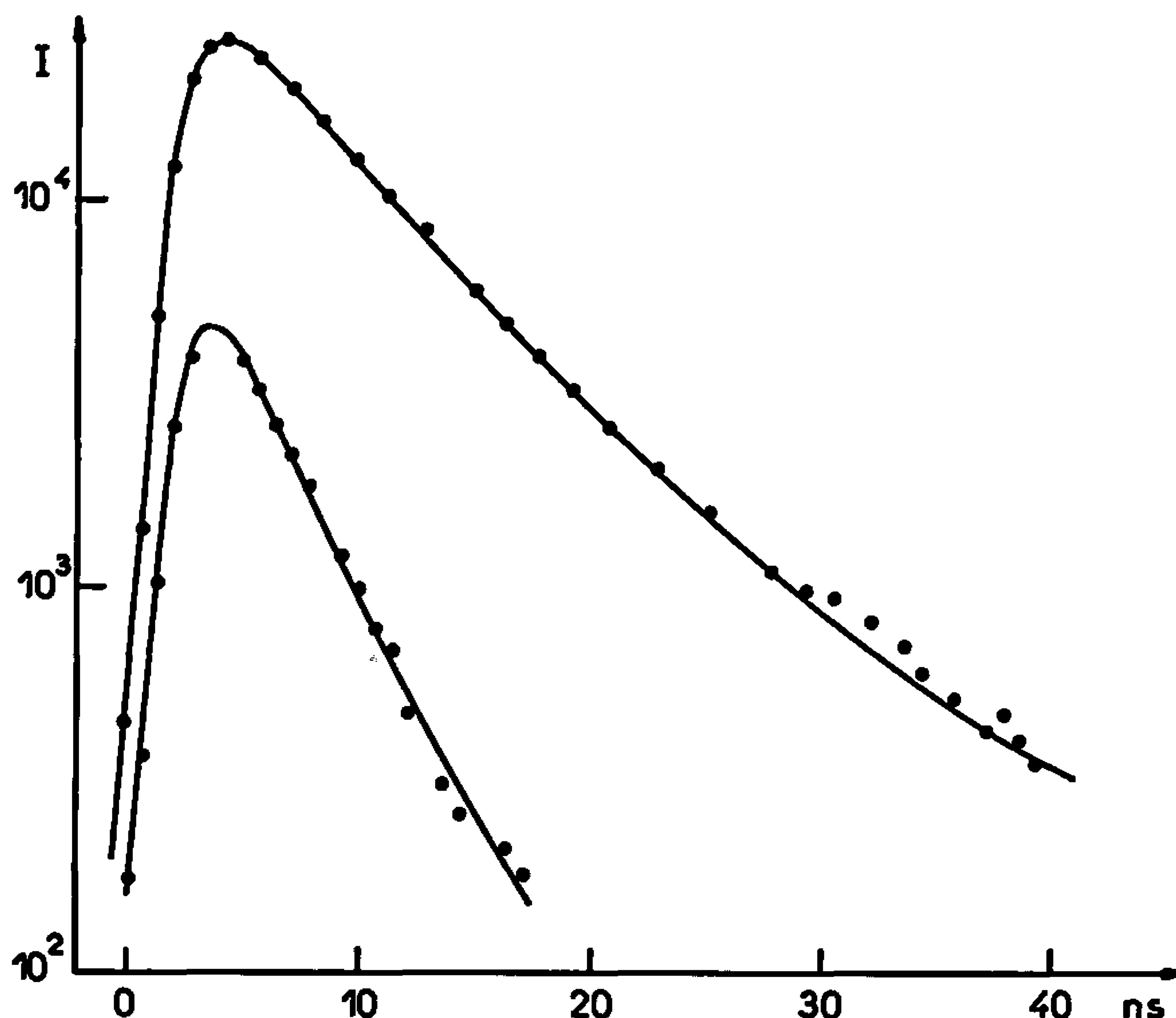


Fig. 1. — Courbes $s(t)$ (courbe supérieure) et $d(t)$ (courbe inférieure) pour une solution de polymère dans 40 % de pyralène.

Le polymère a été dissous dans une série de solvants dont nous avons déterminé la viscosité au cours d'un travail antérieur ([8]), et qui sont constitués de mélanges en proportion variable de chlorobenzène et de pyralène 1498. La concentration du polymère a été maintenue à 0,5 %. Les mesures de décroissance ont été faites à 25°C environ. Un exemple de courbes $s(t)$ et $d(t)$ obtenues, est représenté sur la figure 1. Les valeurs de τ, τ_h, ρ déterminées dans quatre solvants ont été portées dans le tableau I. La précision sur ρ est d'environ 20 %.

TABLEAU I.

Pyralène (%).	τ (ns).	τ_h (ns).	ρ (ns).	η (25°C) (cp).	p à 20°C calc.	p à 20°C mes.
0.....	5,3	1,5	6,7	0,75	0,081	0,082
15.....	5,5	2	9,4	0,95	0,095	0,091
40.....	6	3	18	1,64	0,130	0,123
70.....	6,5	3,5	23	5,63	0,143	0,191

La figure 2 représente la variation de ρ en fonction de la viscosité du solvant. Pour les solvants les moins visqueux ρ est proportionnel à la viscosité; par contre, dans le solvant contenant 70 % de pyralène, la valeur de ce paramètre est très inférieure à la valeur qu'on obtiendrait par extrapolation des trois autres mesures.

Ce résultat pourrait provenir de l'influence de mouvement de la chaîne latérale [(9), (10)].

Nous avons mesuré le taux de polarisation des mêmes solutions et de deux solutions supplémentaires. Les résultats sont présentés sur la figure 3

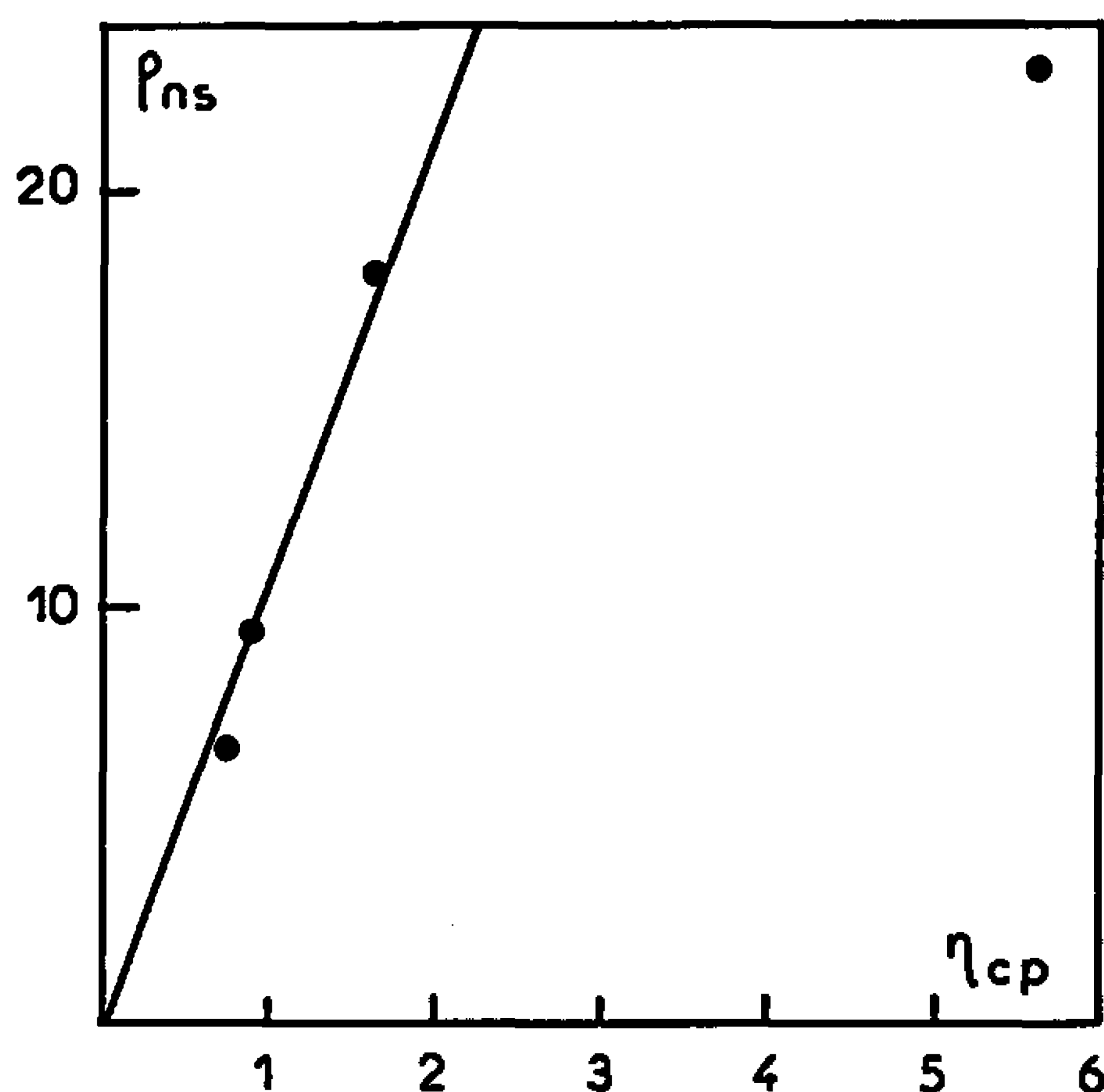


Fig. 2. — Variation du temps de relaxation du polymère en fonction de la viscosité du solvant. T/η en °cp⁻¹.

de la manière habituelle sous la forme de la variation de $1/p$ en fonction de T/η. On obtient une droite en accord avec l'existence d'un temps de relaxation brownien de rotation proportionnel à la viscosité. La théorie de la dépolarisation des macromolécules fluorescentes prévoit que le taux de polarisation [(9), (10)], mesuré dans les solvants de viscosité suffisamment faible, est donné par l'équation suivante :

$$\frac{1}{p}-\frac{1}{3}=\left(\frac{1}{p_1}-\frac{1}{3}\right)\left(1+\frac{3\tau}{\rho}\right), \tag{2}$$

où ρ est le temps de relaxation relatif à la chaîne principale; p_1 est un taux de polarisation inférieur à la polarisation fondamentale. La valeur p_1 obtenue au moyen de l'ordonnée à l'origine de la droite de la figure 3 est de 0,238.

A l'aide de la valeur de p_1 et des valeurs de τ et de ρ déterminées directement, nous pouvons calculer le taux de polarisation p dans chaque solvant, et le comparer avec les valeurs expérimentales. Pour nous ramener aux

valeurs de ρ à 20°C, température des mesures de p, nous avons multiplié les valeurs de ρ à 25°C par le rapport des valeurs de T/η aux deux températures. Les valeurs calculées et expérimentales de p ont été reportées également dans le tableau I.

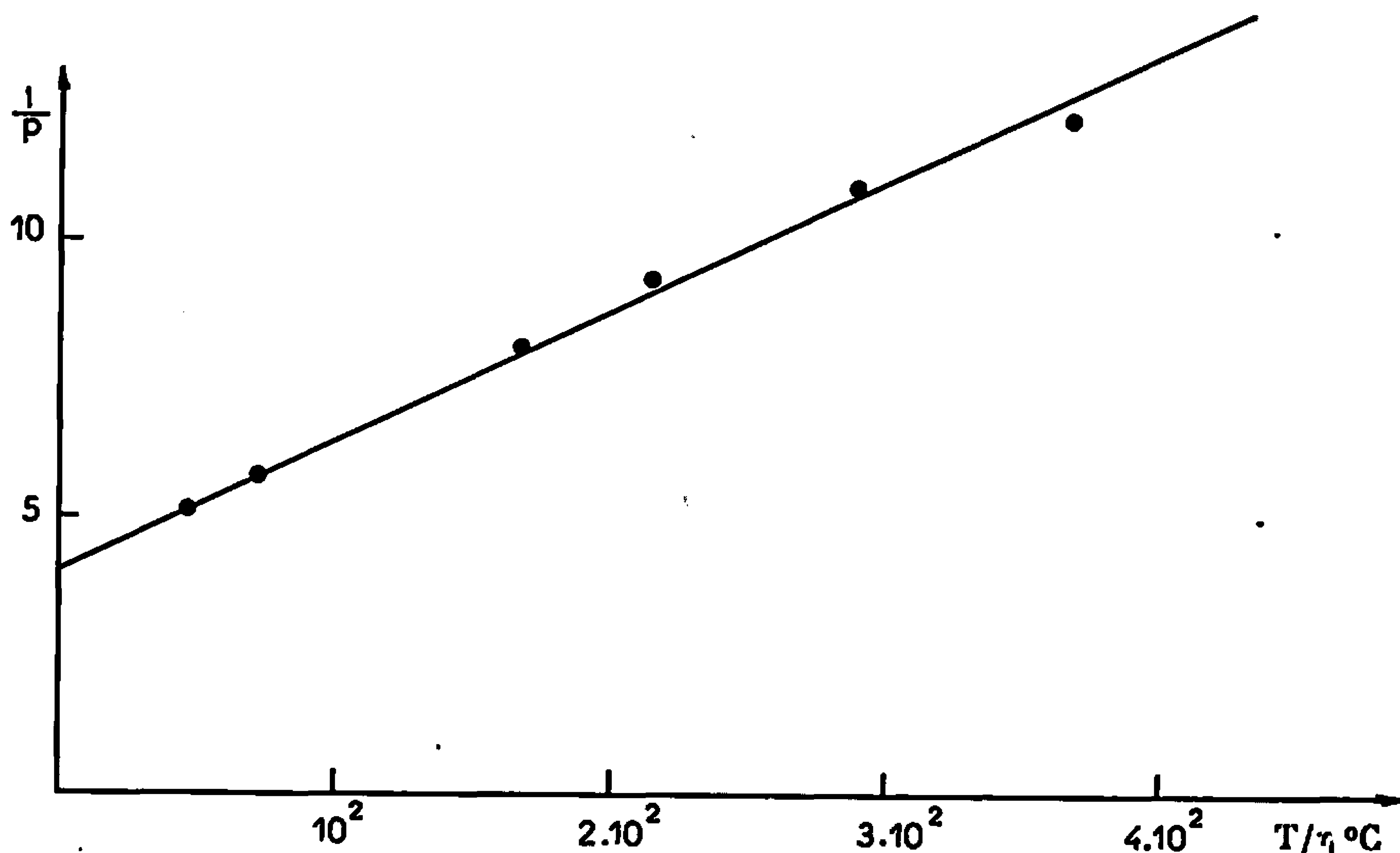


Fig. 3. — Courbe de dépolarisation de la fluorescence du polymère obtenue en mesurant le taux de polarisation dans des solvants de viscosités différentes.

Si l'on excepte la solution à 70 %, l'accord entre ces deux séries de valeurs est assez satisfaisant pour la précision des expériences. Ces résultats confirment la validité de notre méthode qui permet d'atteindre la valeur de temps de relaxation moléculaire d'une manière plus rigoureuse que la méthode classique de la polarisation de fluorescence.

(*) Séance du 3 mai 1967.

(1) PH. WAHL, *Comptes rendus*, 263, série D, 1966, p. 1525.
(2) A. JABLONSKI, *Z. Naturforsch.*, 16 *a*, 1961, p. 1.
(3) F. PERRIN, *Ann. Phys.*, Paris, 12, 1929, p. 169.
(4) PH. WAHL, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6891.
(5) J. PARROD et G. MEYER, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1244.
(6) H. LAMI, G. PFEFFER et G. LAUSTRIAT, *J. Phys.*, 27, 1960, p. 398.
(7) G. WEBER, *J. Opt. Soc. Amer.*, 46, 1956, p. 962.
(8) M. FREY, PH. WAHL et H. BENOIT, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 1005.
(9) Y. GOTTLIEB et PH. WAHL, *J. Chim. Phys.*, 60, 1963, p. 849.
(10) PH. WAHL, *Thèse*, Strasbourg, 1962.

(Centre de Biophysique moléculaire, Orléans-La Source, Loiret et Centre de Recherches sur les macromolécules, 6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Détermination directe des chaleurs de réactions entre phases solides par analyse des mesures de gradient thermique.* Note (*) de M. HENRI MAURAS, présentée par M. Paul Pascal.

L'analyse thermogradientimétrique ([1]) constitue une méthode dynamique de détermination directe des chaleurs de réactions en phases solides donnant naissance à un gaz. L'exploitation des enregistrements simultanés des courbes de température, du gradient de température et du volume de gaz dégagé (ou de la perte de poids du système) en fonction du temps permet d'effectuer cette mesure.

L'enregistrement de la température t_e de la face externe de la matière en contact avec la paroi du creuset, du gradient de température Δt et du volume v de gaz dégagé de façon isobare et isotherme en fonction du temps est représenté sur la figure.

On observe un gradient de température Δt_0 constant lorsqu'on chauffe le système à vitesse de montée en température linéaire.

Quand la température atteint la température d'équilibre T_e sous la pression P, le système entre en réaction et le gradient de température augmente brusquement.

En stabilisant la température à une valeur $T_1 > T_e$ l'expérience montre que ce gradient se stabilise à la valeur Δt et que la vitesse de réaction reste constante dans l'intervalle de temps $\theta_1 \theta_2$. Le système est alors en état stationnaire.

Au-delà du temps θ_2 la vitesse de réaction diminue de plus en plus rapidement; il en est de même du gradient de température qui suit une variation identique.

Considérons le système réactionnel sous la forme géométrique bien définie qui caractérise l'analyse thermogradientimétrique.

En période d'état stationnaire la quantité de chaleur Q qui pénètre par seconde dans le système est uniquement utilisée pour compenser l'absorption de chaleur due à la réaction.

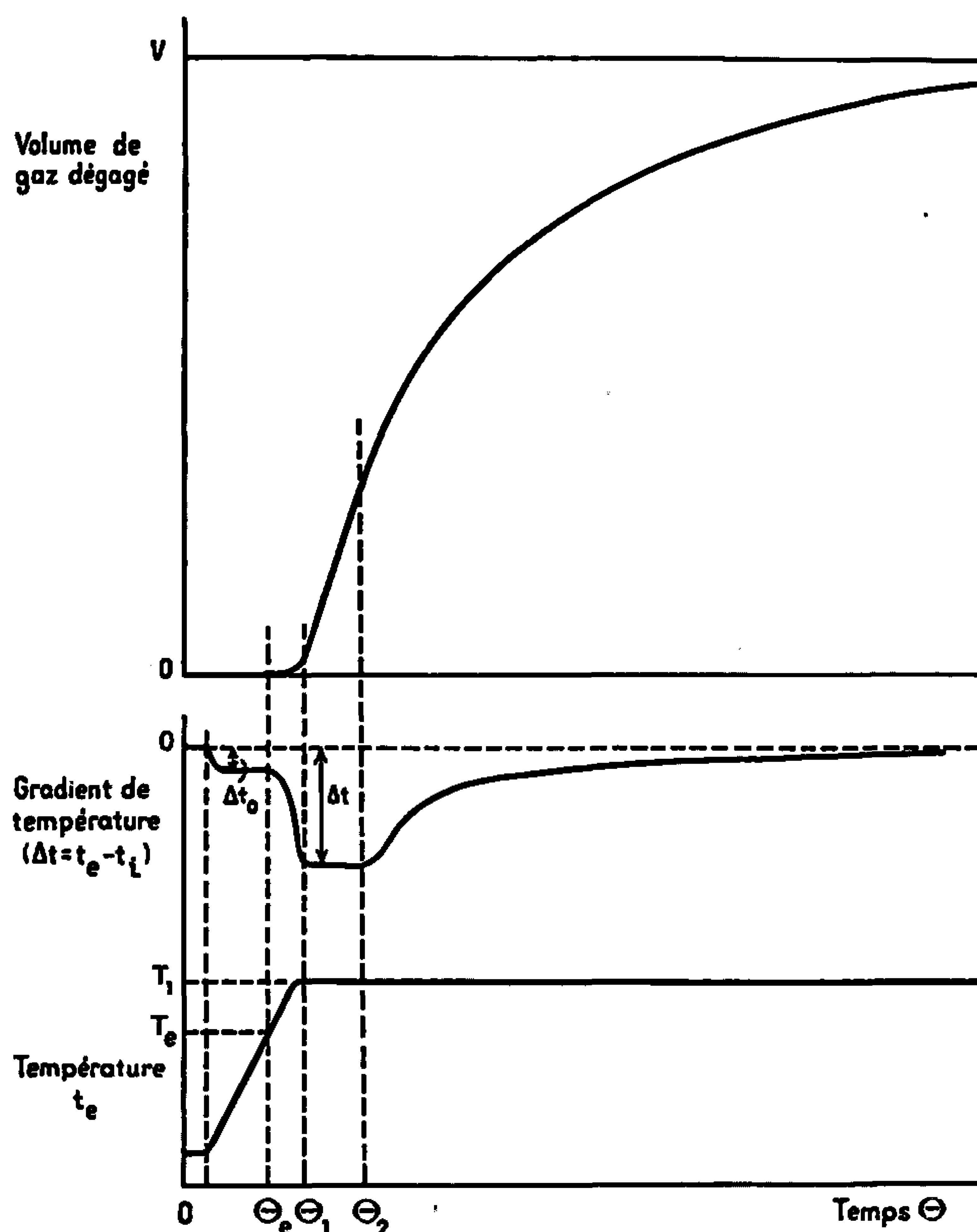
Si v est le volume en centimètres cubes de gaz dégagé par seconde, ΔH_T la quantité de chaleur qu'absorbent les m grammes de matière pour une réaction totale et V le volume de gaz correspondant, on peut écrire

$$(1) \qquad Q = \Delta H_T \frac{v}{V} \quad \text{(cal/s.)}$$

D'autre part la mince couche de matière constituant le système peut être considérée comme un élément différentiel ce qui permet de confondre l'absorption de chaleur dans la masse de cet élément avec un transfert de chaleur dans son épaisseur de sorte qu'on peut appliquer la loi de Fourier et écrire

$$(2) \qquad Q = k \lambda \Delta t;$$

k est un coefficient de forme et de dimensions, λ la conductibilité thermique de la matière constituant le système à l'état physique dans lequel elle se trouve et qui est statistiquement isotrope.



Dès lors, en égalant (1) et (2) on obtient

$$\Delta H_T \frac{v}{V} = k\lambda\Delta t. \tag{3}$$

Tous les facteurs sont connus à l'exception de λ. λ peut être calculé de la façon suivante :

La conductibilité thermique de la matière au temps θ_1 n'a pratiquement pas varié depuis l'instant θ_e car la fraction du système ayant réagi pendant ce laps de temps est négligeable. Le calcul de λ peut donc se faire en exploitant les renseignements donnés par la partie des courbes relative à la période de chauffage.

Soit C_p la chaleur spécifique de 1 g de matière, C'_p la chaleur spécifique moyenne de 1 g d'alliage constituant les fils du thermocouple chauffés par la face interne de la matière et *m'* la masse de ces fils.

La quantité de chaleur qui pénètre pendant le temps $d\theta$ dans le système échauffe celui-ci et les fils du thermocouple de dT, de sorte qu'on peut écrire

$$q = (m\mathrm{C}p + m'\mathrm{C}'p)\frac{d\mathrm{T}}{d\theta},$$

$d\mathrm{T}/d\theta$ est exprimé en degrés Celcius par seconde.

Par ailleurs cette quantité de chaleur peut aussi s'exprimer d'après la loi de Fourier par

$$q = k\lambda\Delta t_0,$$

de sorte qu'en égalant on tire

$$(4)\qquad \lambda = (m\mathrm{C}p + m'\mathrm{C}'p)\frac{d\mathrm{T}}{d\theta}\frac{1}{k\Delta t_0}.$$

Cette expression de λ introduite dans (3) conduit à la relation finale

$$(5)\qquad \Delta\mathrm{H}_\mathrm{T} = (m\mathrm{C}p + m'\mathrm{C}'p)\frac{d\mathrm{T}}{d\theta}\frac{\Delta t}{\Delta t_0}\frac{\mathrm{V}}{v}.$$

On voit que la quantité de chaleur $\Delta\mathrm{H}_\mathrm{T}$ absorbée par la masse de matière mise en expérience est uniquement fonction des paramètres fournis par les courbes d'enregistrement.

Une transformation simple permet de passer de $\Delta\mathrm{H}_\mathrm{T}$ à la chaleur de réaction $\Delta\mathrm{H}_\mathrm{T}$ relative à 1 mole-g de corps réactant.

Résultats expérimentaux. — Les chaleurs de dissociation du carbonate de cadmium déterminées à partir de la relation (5) ont été comparées avec les chaleurs de dissociation calculées d'après les chaleurs de formation de $CdCO_3$, CdO, CO_2 (2) et les chaleurs spécifiques de $CdCO_3$ (3), CdO (4) et CO_2 (5).

Les résultats sont les suivants :

Température d'expérience (°C).	Chaleur de dissociation (cal/mole) calculée.	analyse thermo-gradienti-métrique.	Écart observé. (%).	Pression d'expérience (m Hg).
329	22 740	23 710	+4,2	10,5
337	22 680	23 850	+5,2	10,5
344	22 630	21 110	—6,7	40,5
350	22 590	22 440	—0,6	20,0

(*) Séance du 17 avril 1967.

(1) H. Mauras, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3103.
(2) Nat. Bur. of Standards, *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*, C. 500, 1952.
(3) K. K. Kelley et C. T. Anderson, U. S. Bur. Mines, Bull. 384, 1935.
(4) K. K. Kelley, U. S. Bur. Mines, Bull. 371, 1934.
(5) Bryant, *Ind. Engng. Chem.*, 25, 1933, p. 822.

(*Laboratoire de Chimie physique et d'Électrochimie,*
Faculté des Sciences de Toulouse,
118, *route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE STRUCTURALE. — *Étude géométrique de la forme cristalline de l'acide cyclooctène-*1 cis *carboxylique-*1. *Calcul des corrélations entre les angles interfaciaux du cristal et les paramètres de la maille élémentaire.* Note (*) de Mmes **Raymonde Braidy** et **Hélène Gillier-Pandraud**, présentée par M. Paul Pascal.

La forme cristalline générale de l'acide cyclooctène-1 *cis* carboxylique-1 est isolée par cristallisation très lente. On établit par la trigonométrie plane la similitude du cristal et de la maille élémentaire triclinique, dont les paramètres sont déterminés par diffraction X.

De la position des plans *h k l* du cristal, on déduit l'existence d'un centre de symétrie pour celui-ci; on établit ainsi le groupe spatial P $\overline{1}$ de la maille.

1. Diffraction X. — Des cristaux de 2 à 8 mm, à faces très planes, s'obtiennent par cristallisation très lente d'une solution d'acide cyclooctène-1 *cis* carboxylique-1 dans l'hexane. Ces cristaux sont très souvent maclés. Une dissolution sélective dans l'alcool éthylique permet d'obtenir un domaine monocristallin optiquement parfait. Les paramètres de la

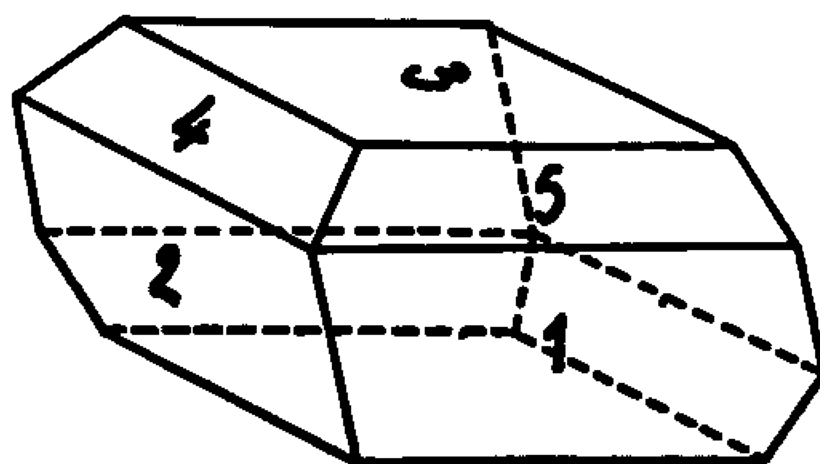


Fig. 1.

maille élémentaire sont déterminés par les méthodes d'oscillation et de précession, avec le rayonnement K_α du cuivre ($\lambda = 1,5418$ Å). Le cliché de cristal tournant enregistré par rotation autour de l'axe $\vec{b}$, les diagrammes de Weissenberg en équiinclinaison enregistrés du niveau *hol* au niveau *h7l* et les clichés de précession des plans réciproques *okl* et *hko* montrent que le cristal appartient au système triclinique. Une ambiguïté subsiste entre les groupes spatiaux P1 et P$\overline{1}$.

On obtient finalement :

$$a = 4,80 \pm 0,02 \text{ Å},$$
$$b = 7,44 \pm 0,03 \text{ Å},$$
$$c = 11,25 \pm 0,03 \text{ Å},$$
$$V = 250 \text{ Å}^3,$$
$$M = 154, \qquad Z = 2,$$

d (mesurée par pienométrie dans l'eau) $= 1,17$ g/cm^3,

d (calculée avec $Z = 2$) $= 1,23$ g/cm^3.

$$\frac{a}{b} = 0,426,$$

$$\frac{b}{c} = 0,652.$$

Les valeurs des angles α, β, γ sont données dans le tableau I.

2. MESURES GONIOMÉTRIQUES. — La forme générale des cristaux d'acide cyclooctène-1 *cis* carboxylique-1 a pu être mise en évidence (*fig.* 1). Les observations faites sur de nombreux cristaux sont les suivantes :

— absence de faces perpendiculaires deux à deux;

— présence de plans *hkl* parallèles et opposés deux à deux;

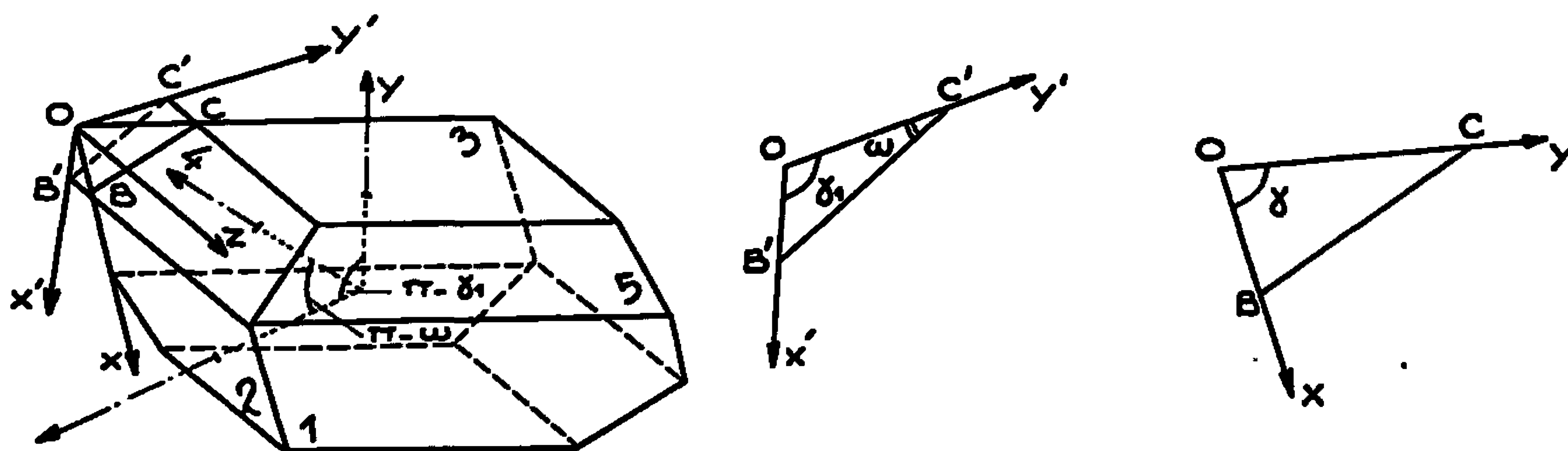


Fig. 2.

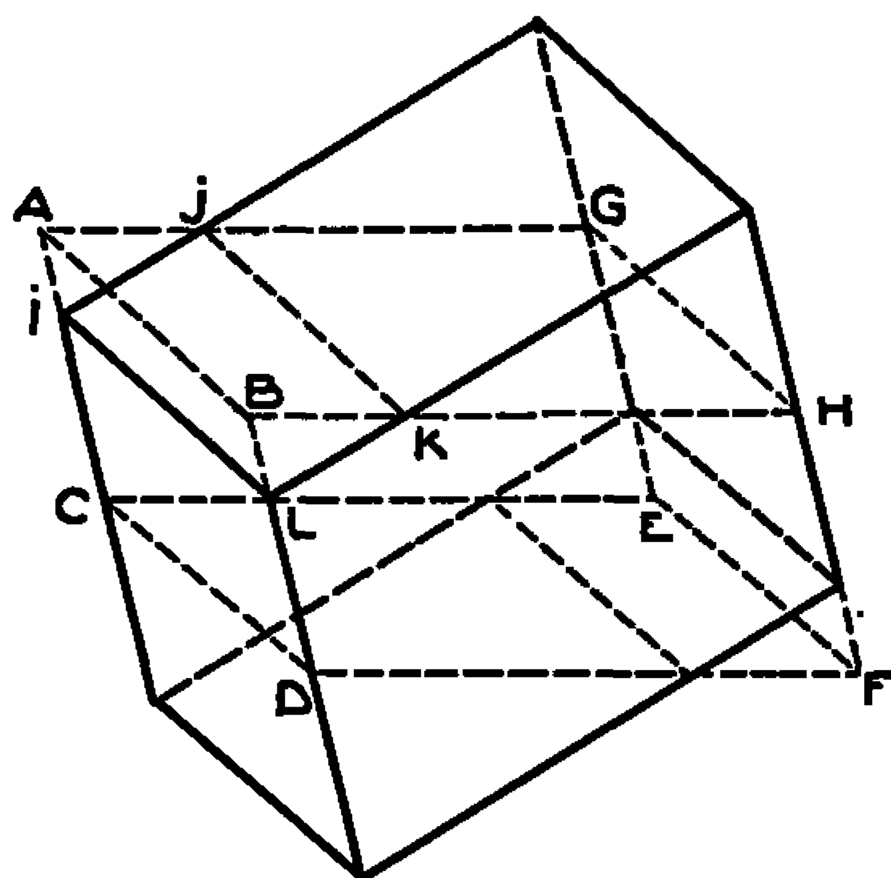


Fig. 3.

— parallélisme des plans *hkl* et des arêtes correspondantes du parallélépipède non tronqué.

Sur la forme générale (*fig.* 2), nous avons mesuré au goniomètre les angles dièdres, α_1(1-3), β_1(1-2), γ_1(2-3), φ(1-5), ω(2-4). A partir des angles α_1, β_1, γ_1, du parallélépipède, on calcule les angles interaxiaux α, β, γ en utilisant les propriétés d'un trièdre réciproque intermédiaire $x_1 y_1 z_1$. On a d'abord entre les angles dièdres interfaciaux α'', β'', γ'' du trièdre $x_1 y_1 z_1$ et les angles interaxiaux α', β', γ' du même trièdre le groupe des relations (1) :

$$(1)\qquad \cos\alpha'' = \frac{\cos\alpha' - \cos\beta'\cos\gamma'}{\sin\beta'\sin\gamma'}.$$

Puis, par réciprocité :

$$\alpha' = \pi - \alpha_1 \qquad \text{et} \qquad \alpha = \pi - \alpha'',$$

on obtient :

$$\cos\alpha = \frac{\cos\alpha_1 + \cos\beta_1 \cos\gamma_1}{\sin\beta_1 \sin\gamma_1},$$

$\cos\beta$ et $\cos\gamma$ s'obtiennent par permutation circulaire.

Une deuxième méthode de calcul utilise l'équation des axes cristallographiques considérés comme intersection de deux faces adjacentes du cristal.

Tous calculs faits :

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{\sqrt{\sin^2\alpha_1 - \cos^2\gamma_1 - \cos^2\beta_1 - 2\cos\alpha_1\cos\beta_1\cos\gamma_1}}{\cos\gamma_1 + \cos\beta_1\cos\alpha_1},$$

$$\operatorname{tg}\gamma = \frac{\sqrt{\sin^2\alpha_1 - \cos^2\gamma_1 - \cos^2\beta_1 - 2\cos\alpha_1\cos\beta_1\cos\gamma_1}}{\cos\alpha_1\cos\gamma_1 + \cos\beta_1},$$

$$\cos\beta = \sin\alpha\sin\gamma\cos\alpha_1 + \cos\alpha\cos\gamma.$$

Le tableau I rassemble les valeurs des angles α, β, γ calculés par les deux méthodes et par diffraction X.

TABLEAU I.

	Diffraction X.	Calcul 1re méthode.	Calcul 2e méthode.
$\alpha_1 = 96°32' \pm 5'$......	$\alpha = 97°$	$\alpha = 98°16' \pm 6'$	$\alpha = 98°16' \pm 3'$
$\beta_1 = 79°50' \pm 8'$......	$\beta = 78°$	$\beta = 78°39' \pm 9'$	$\beta = 79°4' \pm 11'$
$\gamma_1 = 98°31' \pm 4'$......	$\gamma = 100°$	$\gamma = 99°53' \pm 6'$	$\gamma = 99°55' \pm 4'$

3. SYMÉTRIE DU CRISTAL. — Dans l'hypothèse où les troncatures (4) et (5) sont les plans cristallographiques ayant, après les faces 1, 2, 3, la plus grande densité de nœuds, les plans (4) et (5) doivent avoir des indices de Miller peu élevés. Nous leur avons attribué les indices $|h| = 1$, $|k| = 1$, $|l| = 1$.

Dans cette hypothèse, les rapports a/c, b/c peuvent être calculés :

$$\frac{b}{c} = \frac{\sin\alpha}{\sin\beta}\,\frac{\sin\omega}{\sin(\omega + \gamma_1)},$$

$$\frac{a}{c} = \frac{\sin\gamma}{\sin\beta}\,\frac{\sin\varphi}{\sin(\varphi + \alpha_1)}.$$

Le calcul numérique donne

$$\frac{a}{c} = 0,421 \pm 0,002, \qquad \frac{b}{c} = 0,653 \pm 0,004.$$

L'accord avec la diffraction X est excellent. Les mesures goniométriques confirment donc, indépendamment de la diffraction X,

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°,$$
$$a \neq b \neq c.$$

C'est-à-dire pour le cristal la forme triclinique.

D'autre part, l'hypothèse faite sur la position des plans hkl se trouve vérifiée. On peut alors déterminer un parallélépipède fictif ABCDEFGH

(*fig.* 3) tel que le plan IJKL (troncature 4 du cristal) soit parallèle au plan diagonal CDGH. Le centre de symétrie du parallélépipède fictif est alors aussi le centre de symétrie du parallélépipède primitif. Le même raisonnement peut être fait pour la troncature 5. Le cristal a donc un centre de symétrie. Dans ces conditions, le centre du cristal pris comme centre de la sphère de projection apparaît sur le stéréogramme (*fig.* 4) comme le

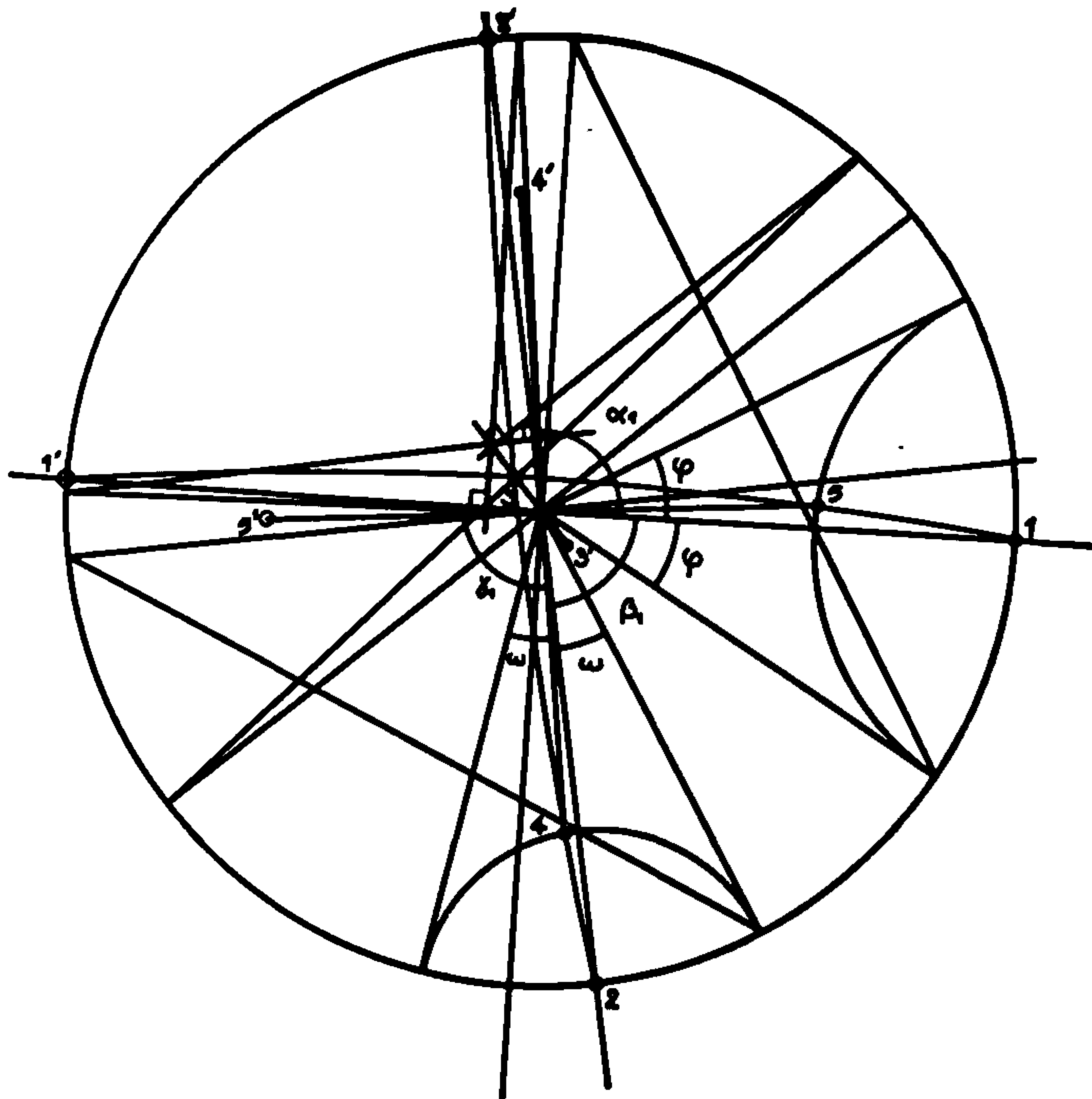


Fig. 4.

centre de symétrie de la figure; la classe du cristal est ainsi complètement déterminée. De l'identité de symétrie de la maille élémentaire avec la forme cristalline générale, on déduit que le groupe spatial de la maille est P $\bar{1}$.

Ces résultats sont donnés en préliminaires à une étude structurale complète de l'acide cyclooctène-1 *cis* carboxylique-1.

L'obtention de cet acide et son étude spectrale (infrarouge-résonance magnétique nucléaire) ont été mises au point par ailleurs [1].

(*) Séance du 24 avril 1967.

(1) R. BRAIDY (à paraître).

(*Laboratoire de Recherches de Chimie systématique, 24, rue Lhomond, Paris, 5e, et Laboratoire de Chimie organique structurale, Faculté des Sciences de Paris, 8, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses dans la série des benzyl-2 et phénéthyl-2 thiazoles.* Note (*) de MM. **Robert Vivaldi, Henri J. M. Dou** et **Jacques Metzger**, présentée par M. Georges Champetier.

Six nouveaux composés du thiazole sont décrits. On précise leurs modes de synthèse et leurs propriétés fondamentales, ainsi que leur caractéristiques expérimentales en spectrométrie de R.M.N. et ultraviolette.

Afin d'étudier la réactivité radicalaire du thiazole vis-à-vis des radicaux libres benzyle, nous avons été amenés à préparer tous les dérivés mono et diméthylés des benzyl-2 et phénéthyl-2 thiazoles. Nous décrivons ces derniers en précisant leurs modes de synthèse et leurs propriétés fondamentales.

1. Synthèses et propriétés physiques. — La fermeture du cycle thiazolique résulte de la condensation d'une cétone α bromée et d'un thioamide ou de la thiourée ([1]). Le thioamide est préparé dans le milieu réactionnel par action du pentasulfure de phosphore sur l'amide correspondant. Le solvant est le dioxanne anhydre, du carbonate de magnésium est ajouté au milieu réactionnel afin de diminuer son acidité.

Les groupements benzyle ou phénéthyle en position 2 sont introduits par utilisation de la phényl-acétamide ou de l'hydrocinnamide (les quantités de cétone α-bromée et d'amide sont équimoléculaires).

Thiazole préparé.			Cétone halogénée.		Rdt %.	
R_2......	R_4	R_5	Dibrométher	([2])	R_2... 29	R_2'... 25
ΦCH_2 ou ΦCH_2CH_2	CH_3	H	Bromacétone	([3])	ΦCH_2 35	ΦCH_2 30
	H	CH_3	Bromopropanal	([4])	25	21
	CH_3	CH_3	Bromo-3 butanone-2	([5])	37	31

Tous les phénéthyl-2 et benzyl-2 thiazoles ainsi préparés sont des liquides réfringents très peu solubles dans l'eau, hygroscopiques et de densité supérieure à 1. Les propriétés de ces composés sont les suivantes :

Thiazoles.	Indice (lit.) *n*.	F picrate (lit.).	F sel quat. iodure de Me.	ε Éthanol.	
Benzyl-2.........	1,591 (1,591) ([6])	161-163	182-183	2 430	5 629
Méthyl-4.........	1,578 (1,580) ([7])	116 (116) ([8])	169-170	2 510	4 619
Méthyl-5.........	1,581	160-161	190-191	2 500	6 835
Diméthyl-4.5.....	1,573	Non obtenu	230-232	2 570	5 674
Phénéthyl-2......	1,576	127-128	143-144	2 400	6 283
Méthyl-4.........	1,569	116-117	137-138	2 491	4 843
Méthyl-5.........	1,569	110-112	158-160	2 480	6 464
Diméthyl-4.5.....	1,566	154-156	129-130	2 555	6 040

La spectrographie de R. M. N., effectuée dans deux solvants, l'un aprotique (CCl_4), l'autre acide fort (CF_3COOH) qui conduit au spectre de l'acide conjugué, ont été enregistrés sur un appareil « Varian A 60 ». Les concentrations en thiazoles sont de l'ordre de 5 % en poids. Les déplacements sont

indiqués ici à titre analytique. Ils sont exprimés en parties par million relativement au TMS qui sert de référence interne. Dans les figures de couplage (groupement $CH_2—CH_2$ ou phényl), c'est le centre de la figure de couplage qui est indiqué.

A. Benzyl-2 thiazoles :

	Parties par million des différents types d'hydrogènes.					
Thiazoles.	Phényl.	H 4.	H 5.	Me 4.	Me 5.	CH_2.
Benzyl-2	7,11	7,47	6,93	–	–	4,18
Acide conjugué	7,43	8,10	7,89	–	–	4,66
Méthyl-4 benzyl-2	7,20	–	6,63	2,40	–	4,18
Acide conjugué	7,39	–	7,38	2,56	–	4,56
Méthyl-5 benzyl-2	7,20	7,20	–	–	2,19	4,10
Acide conjugué	7,44	7,80	–	–	2,55	4,61
Diméthyl-4.5 benzyl-2	7,17	–	–	2,19	2,19	4,07
Acide conjugué	7,41	–	–	2,46	2,46	4,53

B. Phénéthyl-2 thiazoles :

	Parties par million des différents types d'hydrogènes.					
Thiazoles.	Phényl.	H 4.	H 5.	Me 4.	Me 5.	$CH_2—CH_2$.
Phényl-2	7,31	7,65	7,03	–	–	3,15
Acide conjugué	7,35	8,06	7,81	–	–	3,45
Méthyl-4	7,17	–	6,57	2,38	–	3,14
Acide conjugué	7,30	–	7,30	2,52	–	3,40
Méthyl-5	7,32	–	7,32	–	2,33	3,10
Acide conjugué	7,34	–	7,70	–	2,57	3,47
Diméthyl-4.5	7,20	–	–	2,23	2,23	3,07
Acide conjugué	7,30	–	–	2,38	2,38	3,37

2. Réactivité. — A. *Autres voies d'accès aux benzyl- et phénéthyl-thiazoles.* — Nous avons réalisé la synthèse de ces dérivés en ayant préalablement formé le cycle thiazolique par les méthodes suivantes :

(i) décomposition thermique des chlorures de N-benzyl-thiazolium. Ce travail a fait l'objet d'une Note [9], mais ne semble pas devoir apporter de résultats valables du point de vue de la synthèse;

(ii) dérivés lithiés des alcoyl-thiazoles : on fait réagir le dérivé lithié du thiazole [15] sur le chlorure de benzyle. On obtient :

Thiazoles utilisés.	Produits obtenus.		Température de réaction (°C).	Rdt %.
Diméthyl-4.5	Benzyl-2 diméthyl-4.5		—10	6
Diméthyl-2.4	Phénéthyl-2 méthyl-4	93 %	0	11
	Benzyl-5 diméthyl-2.4	7		
Méthyl-4	Benzyl-2 méthyl-4	96	0	5
	Benzyl-5 méthyl-4	4		
Thiazole	Benzyl-2 thiazole		—10	4

B. *Mobilité des hydrogènes du groupement méthylène du benzyl-2 thiazole.* — La mobilité de ces hydrogènes doit être beaucoup plus importante que celle du méthyl-2 thiazole ce qui devrait ouvrir la voie à d'intéressantes

synthèses. Cette grande mobilité a été mise en évidence par la formation des dérivés lithiés de ces deux thiazoles dont l'hydrolyse par l'eau lourde donne des mélanges que nous avons analysés par spectrométrie de R. M. N.

Dérivé lithié du	Site de deutérisation.		Température de réaction (°C).
Méthyl-2 thiazole...........	Position 5 :	90 %	0
	Groupement méthyle :	10	
Benzyl-2 thiazole...........	Groupement benzyle :	76	0
	Position 5 :	14	

En opposant le même dérivé lithié du benzyl-2 thiazole au tosylate de méthyle on obtient le méthyl-phényl-thiazole-2 méthane avec un rendement de 17 % par rapport au thiazole de départ. L'identification de ce composé a été réalisée par spectrométrie de R. M. N. en solution dans le CCl_4 : le groupement méthyle donne un doublet centré à $1{,}75.10^{-6}$ avec $J = 7$ c/s, l'hydrogène donne un quadruplet de même constante de couplage centré à $4{,}43.10^{-6}$; les déplacements des hydrogènes en position 4 et 5 ainsi que ceux du groupement phényle sont identiques à ceux du benzyl-2 thiazole.

Notons que la même réaction réalisée avec le dérivé lithié du méthyl-2 thiazole ([11]), donne 70 % de diméthyl-2.5 thiazole et 30 % d'éthyl-2 thiazole.

C. *Nitration du benzyl-2 thiazole.* — La nitration du benzyl-2 thiazole effectuée à des températures différentes (de 20 à 75° pendant des temps de réaction variant de 2 à 6 h) et avec le mélange sulfonitrique selon la méthode utilisée pour les phényl-thiazoles ([12]) conduit uniquement à la nitration du cycle benzénique. Des expériences préliminaires ont montré qu'il se formait préférentiellement les isomères méta et para, avec une faible quantité de l'isomère ortho.

(*) Séance du 3 mai 1967.

(1) R. C. ELDERFIELD, *Heterocyclic Compounds*, John Wiley and Sons, New York, 5, 1957, p. 495.

(2) R. COTTET, *Diplôme d'Études supérieures, Sciences*, Marseille, 1963.

(3) J. R. CATCH et D. F. ELLIOT, *J. Chem. Soc.*, 1, 1941, p. 272.

(4) M. POITE, *Thèse, Sciences*, Marseille, 1916.

(5) J. R. CATCH et D. F. ELLIOT, *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 272.

(6) A. BURGER et G. E. ULLYOT, *J. Org. Chem.*, 12, 1947, p. 324.

(7) D. J. BROWN, H. A. COOK et I. HEILBRON, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 5106.

(8) H. ERLENMEYER, H. BAUMANN et E. SORKIN, *Helv. Chim. Acta*, 31, 1948, p. 1978.

(9) R. VIVALDI, H. J. M. DOU et J. METZGER, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967 (à paraître).

(10) J. BÉRAUD, *Thèse, Sciences*, Marseille, 1957.

(11) J. CROUSIER, Laboratoire de Chimie organique I, Faculté des Sciences de Marseille, Travaux en cours.

(12) J. B. DICKEY et E. B. TOWNÉ, *J. Org. Chem.*, 24, 1954, p. 187.

(H. J. M. D. : *Laboratoire de Recherche de l'Institut de Pétroléochimie et de Synthèse organique industrielle de Marseille, Faculté des Sciences, Saint-Jérôme, Marseille*;
R. V. et J. M. : *Laboratoire de Chimie organique I, Faculté des Sciences de Marseille, Saint-Jérôme, Marseille.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude comparée de la force saponifiante des solutions aqueuses* N ×0,5 *de potasse, de soude et de lithine.* Note (*) de MM. **Émile André** et **Jacques Henry**, présentée par M. Henri Moureu.

Les auteurs confirment et rendent plus certaine la conclusion précédemment annoncée par eux concernant la force sponifiante de la lithine. Elle est nettement supérieure à celle de la potasse et à celle de la soude.

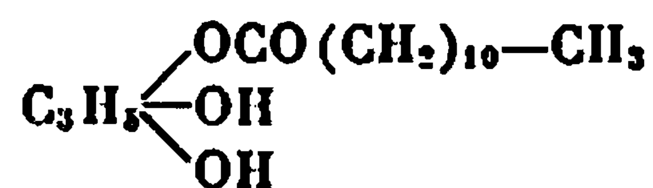
Dans une Note précédente [1], nous avons consigné les premiers résultats obtenus en étudiant comparativement la force saponifiante des trois hydroxydes alcalins, potasse, soude, lithine. Les données expérimentales qui figurent dans les tableaux publiés par nous ont permis de conclure que la solution aqueuse de lithine N ×0,5 possède une activité saponifiante nettement supérieure à celle de la potasse et de la soude employées en solution aqueuse de même titre et dans des conditions expérimentales identiques. Cette conclusion nous a paru surprenante et, pour la confirmer, de nouvelles expériences ont été entreprises.

Pour assurer le contact entre les solutions alcalines aqueuses et les corps gras mis en réaction, nous nous sommes bien trouvés de l'emploi d'un agitateur-émulsionneur à vibrations de haute fréquence dit appareil « Baird et Tatlock ». Il permet d'émulsionner finement les corps gras au sein des solutions alcalines diluées. Toutefois, les vibrations que subissent les récipients dans lesquels on opère ne permettent pas d'adapter sur eux un réfrigérant à reflux de telle sorte qu'il est impossible de pratiquer des essais au-delà d'une température de 45 à 50°C.

Nous avons cependant pu trouver un appareil émulsionneur dans lequel l'agitation est obtenue par une petite lame d'acier plongée dans le milieu réagissant; elle est enrobée dans un épais revêtement de matière plastique et peut être animée d'un mouvement circulaire très rapide par un champ magnétique tournant à grande vitesse (agitateur-émulsionneur « Labotherm »). Le dispositif tournant est associé à un réchaud thermoélectrique qui permet de chauffer les récipients dans lesquels s'opère la saponification; ceux-ci restent parfaitement fixes. Il est possible, en prolongeant plus ou moins la durée des expériences, d'étudier la vitesse et la limite de la réaction.

Comme premier produit étudié notre choix s'est porté sur un monoglycéride vendu sous l'étiquette de « monolaurine ». Il est obtenu à partir de la graisse de noix de coco (coprah) et utilisé comme produit facilitant l'émulsion de l'eau dans les mélanges de corps gras qui servent à fabriquer les margarines. Les industries de la boulangerie et de la biscuiterie en

emploient aussi des quantités importantes. L'indice de saponification de ce produit déterminé par la méthode standardisée (internationale) a été de 227,5. Il ne s'agit pas, évidemment, du monoglycéride pur



dont l'indice de saponification théorique est de 204,3. Il ne correspond qu'assez mal à l'étiquette sous laquelle il est vendu.

TABLEAU I.

Monolaurine commerciale. Indice de saponification : 227,5.
Étude de l'action saponifiante des solutions aqueuses N × 0,5 *de lithine de potasse et de soude.*
Agitateur émulsionneur « Labotherm » : température, 100°.

LiOH.	KOH.	NaOH.
	Durée d'agitation : 3 h (*).	
224,0–223,5	198,5–200,0	206–207
	Durée d'agitation : 2 h.	
218,0–220–0	205,0–206,0	210,0
	Durée d'agitation : 1 h.	
205,5	200,0–201,0	206,0
	Durée d'agitation : 30 mn.	
206,0	196,0	202,0

(*) *Nota.* — Pour faciliter les comparaisons, les résultats sont tous exprimés en milligrammes de potasse et rapportés à 1 g de la substance étudiée.

Pour compléter cette étude, en diversifiant le plus possible les essais, nous avons déterminé la force saponifiante des trois solutions aqueuses alcalines N × 0,5 à 100° sur un petit lot d'huiles de poissons d'eau douce en provenance du Cambodge (Service des pêches de Phnom-Penh). Son Altesse Royale le Prince Sihanouk, chef de l'État du Cambodge, nous a fait l'honneur de s'intéresser à ces recherches et a fait préparer pour nous six échantillons d'huiles de poissons d'eau douce pêchés dans la région du grand lac dit « Tonlé-Sap » au moment des hautes eaux. Il s'agissait d'huiles obtenues à partir de la chair musculaire de poissons gras; elles étaient peu colorées, fluides à + 15° avec dépôt cristallin à l'exception de l'huile n° 2 qui était de consistance pâteuse molle. Les indices d'iode (faibles) ont varié de 92,2 à 103. Le tableau II comporte la liste de ces huiles en même temps que leur origine zoologique et leur origine géographique.

TABLEAU II.

Noms vernaculaires des poissons.	Noms scientifiques des poissons.	Lieux de pêche.
1. Trey Lenh échantillon n° 1.....	*Thynnichlys thynnoïdes*	Kampong Cham
2. Trey Lenh échantillon n° 2.....	»	Banam
3. Trey Po............	*Panganus larnaudi*	»
4. Trey heal..........	*Cirrhinus Julieni*	Kampong Cham
5. Trey Kanthor.......	*Trichogassa pectoralis*	Takeo
6. Divers poissons d'eau douce..............	–	Kampong Cham

Nous avons tenu à faire sur ces échantillons d'huile un essai particulier. La valeur de la force saponifiante des trois solutions aqueuses alcalines N ×0,5 de lithine, de potasse et de soude a été déterminée en opérant exactement dans les conditions prescrites, pour déterminer l'indice de saponification par la méthode standardisée internationale, à cette différence près cependant que les huiles essayées étaient émulsionnées dans les réactifs aqueux au moyen de l'agitateur émulsionneur « Labotherm ».

TABLEAU III.

Noms scientifiques des poissons.	Indice de saponification, méthode standard.	Durée d'action des réactifs aqueux : 30 mn. Température : 100°. Essais avec solutions N × 0,5.		
		Li OH.	KOH.	Na OH.
1. *Thynnichlys thynnoïdes*, échantillon n° 1.......	205,0	142,0–129,0	33,3–34,2	25,8–40,4
2. *Thynnichlys thynnoïdes*, échantillon n° 2.......	207,0	182,0–170,0	52,0–50,0	66,3–64,3
3. *Panganus larnaudi*....	210,0	150,0–136,0	80,0–75,0	92,5–98,0
4. CIRRHINUS JULIENI....	204,4	30,9– 28,4	6,9– 7,0	8,5– 9,9
5. *Trichagasla pectoralis*...	209,0	104,0–100,0	30,0–32,0	24,8–26,0
6. Poissons d'eau douce divers................	203,0	145,0–146,0	29,0–29,2	66,4–67,0

Les résultats numériques qui figurent sur le tableau III sont exprimés en milligrammes de potasse et rapportés à 1 g de matière grasse mise en œuvre. Il ressort de leur lecture la conclusion très nette que la solution aqueuse N ×0,5 de lithine possède une force saponifiante beaucoup plus grande que les solutions correspondantes de potasse ou de soude.

On remarquera toutefois que l'huile de *Cirrhinus Julieni* (huile n° 4) se singularise par sa résistance à l'action saponifiante des solutions alcalines aqueuses. Ce phénomène reste inexpliqué.

(*) Séance du 3 mai 1967.
(1) *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1084.

(*École pratique des Hautes Études, Laboratoire des Oléagineux,
12, square Pétrarque, Paris, 16e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Métallation de l'indène, du fluorène et du cyanure de benzyle par les composés d'addition du magnésium avec le naphtalène, le biphényle et le phénanthrène dans l'ammoniac liquide.* Note (*) de

MM. PETER MARKOV et CHRISTO IVANOV, présentée par M. Henri Normant.

On a préparé au moyen des composés d'addition du magnésium avec le naphtalène, le biphényle et le phénanthrène dans l'ammoniac liquide les sels magnésiens de l'indène, du fluorène et du cyanure de benzyle. Par action avec le chlorure de benzyle dans l'éther absolu ces sels ont été transformés en dérivés benzylés correspondants.

Au cours de nos recherches sur la réduction des hydrocarbures aromatiques polynucléaires avec du magnésium dans l'ammoniac liquide, nous avons obtenu les composés d'addition du magnésium avec le naphtalène [1], le biphényle et le phénanthrène [2]. Comme nous l'avons communiqué précédemment, le naphtalène-magnésium [1], peut être utilisé pour la métallation de composés contenant des groupes méthylènes activés. Nos essais préliminaires ont mis en évidence que le biphényle-magnésium et le phénanthrène-magnésium sont également de bons agents de métallation. Cette Note expose les résultats de la métallation de l'indène, du fluorène et du cyanure de benzyle par les trois composés d'addition de magnésium.

La métallation a été effectuée dans l'ammoniac liquide. Une mole du composé à hydrogène mobile est ajoutée à deux moles du composé d'addition de magnésium. Compte tenu des résultats d'une étude plus poussée sur la réduction du naphtalène par le magnésium dans l'ammoniac liquide [3], la réaction de métallation peut s'exprimer par le schéma suivant :



$$(C_{10}H_8)_2Mg + 2\,HA \rightarrow A_2Mg + C_{10}H_8 + C_{10}H_{10},$$

où HA est le composé à hydrogène mobile.

L'indène-magnésium et le magnésium-cyanure de benzyle sont des substances cristallines d'une coloration vert clair. Le fluorène-magnésium a une couleur jaune citron. A l'air, ceux-ci changent rapidement de couleur. Par son aspect, le magnésium-cyanure de benzyle obtenu ainsi, ressemble de très près au magnésium-cyanure de benzyle obtenu par action directe du cyanure de benzyle et de magnésium dans l'ammoniac liquide [4]. Une comparaison plus approfondie des deux produits n'a pas été effectuée. Le fluorène-magnésium soumis à un essai de filtration s'est oxydé violemment; il s'est formé une masse brune d'où l'on a isolé la fluorénone.

Nous avons évalué le degré de métallation dans les différents cas, par les rendements des dérivés benzylés obtenus par actions des sels magnésiens avec le chlorure de benzyle, après avoir remplacé l'ammoniac par de l'éther absolu. Nous avons préféré cette technique, ces sels étant insolubles dans

l'éther. Ceci permet après plusieurs lavages du précipité avec le même solvant d'extraire l'hydrocarbure aromatique qui s'est formé lors de la métallation (naphtalène, biphényle ou phénanthrène), ainsi que le produit de réduction correspondant. On évite ainsi l'élimination extrêmement malaisée des substances sus-indiquées, pendant la purification des produits réactionnels. Car il semble qu'en procédent à la métallation au moyen du naphtalène-sodium [(5), (6)], on n'y arrive que difficilement.

Mode opératoire. — A partir de quantités équimoléculaires de magnésium, de naphtalène, de biphényle et de phénanthrène (*voir* tableau) on a obtenu, d'après la méthode décrite [(1), (2)], le composé d'addition voulu. On a utilisé de l'ammoniac liquide sec du commerce. En opérant avec du biphényle, on a utilisé la solution verte.

Tableau I.

Benzylation des sels magnésiens de l'indène, du fluorène et du cyanure de benzyle.

Composés acides (moles).	Agent de métallation (magnésium) ([a]).	Dérivés monobenzylés (Rdt %).
Indène (0,05)	Naphtalène-magnésium (0,05)	Benzylindène (73) ([b])
Fluorène (0,025)	Naphtalèue-magnésium (0,025)	9-benzylfluorène (64) ([c])
Cyanure de benzyle (0,05)	Naphtalène-magnésium (0,05)	α, β-diphényl-propionitrile (29) ([d])
Indène (0,07)	Biphényle-magnésium (0,07)	Benzylindène (96)
Fluorène (0,05)	Biphényle-magnésium (0,05)	9-benzylfluorène (80)
Cyanure de benzyle (0,07)	Biphényle-magnésium (0,07)	α, β-diphényl-propionitrile (59)
Indène (0,045)	Phénanthrène-magnésium (0,045)	Benzylindène (87)
Fluorène (0,03)	Phénanthrène-magnésium (0,03)	9-benzylfluorène (74)
Cyanure de benzyle (0,04)	Phénanthrène-magnésium (0,04)	α, β-diphényl-propionitrile (51)

([a]) Quantité moléculaire du magnésium, employé pour la préparation du composé d'addition correspondant.

([b]) $É_4$ 148-149°. Analyse ($C_{16}H_{14}$) : calculé %, C 93,16; H 6,84; trouvé %, C 93,38; H 6,70. L'essai de séparation en isomères probables n'a pas été effectué (7).

([c]) F 132-134° (alcool isopropylique), litt. F 130-131° (8). Analyse ($C_{20}H_{16}$) : calculé %, C 93,72; H 6,28; trouvé %, C 93,53; H 6,31.

([d]) F 56-57° (éthanol), litt. F 57° (9). Analyse ($C_{15}H_{13}N$) : calculé %, C 86,93; H 6,32; trouvé %, C 86,14, H 6,51.

([e]) On isole aussi 17 % environ de α, β, β'-triphényle-isobutyronitrile, F 82-83° (éthanol); litt. F 89° (9). Analyse ($C_{22}H_{19}N$) : calculé % : C 88,84; H 6,46; trouvé %, C 89,06; H 6,71.

On a ajouté à la solution ammoniacale du composé d'addition une quantité équimoléculaire (par rapport au magnésium) du composé à groupe méthylène activé dissous dans 40-50 ml d'éther absolu. Le mélange

réactionnel est agité 90 mn, après on ajoute 150 ml d'éther, et en immergeant le ballon dans un bain d'éthanol on élimine l'ammoniac. On ajoute ensuite 100 ml d'éther. Lorsqu'on obtient les sels magnésiens de l'indène ou du fluorène, il est préférable de remplacer l'éther par 100 ml d'hexane. La couche d'éther-hexane qui reste au-dessus du précipité, est ensuite décantée à l'aide d'un siphon, en ajoutant en même temps une nouvelle quantité d'éther. Par ce procédé, le précipité est lavé dans environ 600 ml d'éther.

On ajoute au sel de magnésium lavé qui se trouve en suspension dans environ 200 ml d'éther un peu plus de la quantité stœchiométrique de chlorure de benzyle dilué par 30-40 ml d'éther. La réaction est achevée par chauffage au reflux pendant 90 mn. Après refroidissement le mélange réactionnel est filtré et le précipité de chlorure de magnésium est lavé avec de l'éther. Le filtrat éthéré est ensuite séché (Na_2SO_4). On chasse le solvant et distille sous vide.

Les résultats des essais indiqués dans le tableau I, montrent que dans la plupart des cas la métallation s'effectue avec des rendements élevés. Il semble que le rendement plus bas du dérivé monobenzylé du cyanure de benzyle doit être attribué à la tendance des sels métalliques de ce cyanure à donner facilement des dérivés dialcoylés (4).

Le fluorène-magnésium a été préparé récemment (10) par métallation du fluorène dans l'hexaméthylphosphotriamide à l'aide du naphtalène-magnésium dans l'ammoniac liquide.

(*) Séance du 17 avril 1967.

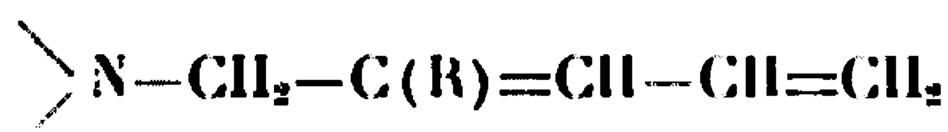
(1) C. Ivanoff et P. Markov, *Naturwiss.*, 50, 1963, p. 688.
(2) P. Markov et C. Ivanov, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1605.
(3) P. Markov, D. Lazarov et C. Ivanov, *Ann. Chem.*, 704, 1967 (sous presse).
(4) C. Ivanov, P. Markov et M. Arnaudov, *Chem. Ber.*, 100, 1967, p. 690.
(5) H. Normant et B. Angelo, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 354.
(6) L. Horner et H. Gusten, *Ann. Chem.*, 652, 1962, p. 99.
(7) Ch. Courtot, *Comptes rendus*, 160, 1915, p. 523.
(8) J. Thiele et F. Henle, *Ann. Chem.*, 347, 1906, p. 298.
(9) H. Normant et T. Cuvigny, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1881.
(10) M. Fontanille et P. Sigwalt, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1208.

(Chaire de Chimie organique de la Faculté de Chimie de l'Université de Sofia, Bulgarie.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrogénation de quelques amines diéthyléniques conjuguées.* Note (*) de MM. **René Tiollais**, **Hervé Bouget**, **Jean Huet**, et M[lle] **Monique Odeye**, présentée par M. Henri Normant.

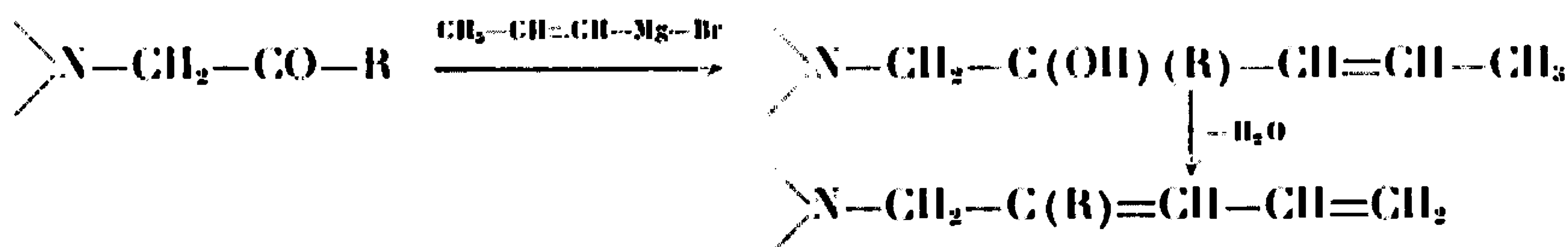
La réduction d'amines diéniques du type >N—CH₂—C(R)=CH—CH=CH₂ par l'éthanol et le sodium fournit des amines monoéthyléniques par addition 1-4 au système butadiénique. L'hydrogénation en présence de nickel de Raney conduit à la saturation totale.

Nous avons préparé un certain nombre d'amines tertiaires diéniques conjuguées du type



et les avons soumises à la réduction par l'éthanol et le sodium d'une part, par l'hydrogène en présence de nickel de Raney, d'autre part.

1. Préparation des amines butadiéniques. — Le mode de préparation de ces amines a été décrit par l'un de nous ([1]) à partir d'aminoalcools monoéthyléniques. Ceux-ci résultent pour la plupart de synthèses magnésiennes à partir d'aminocétones selon la méthode indiquée par Normant et Crisan ([2]).



A l'occasion de ce travail, nous avons été amenés à préparer un certain nombre d'aminoalcools et d'amines butadiéniques ne figurant pas, à notre connaissance, dans la littérature :

(N-diméthylamino)-1 méthyl-2 pentène-3 ol-2 :



$É_{21}$ 67°; n_D^{21} 1,4430; d_4^{21} 0,8593

(N-diméthylamino)-1 méthyl-2 pentadiène-2.4 :



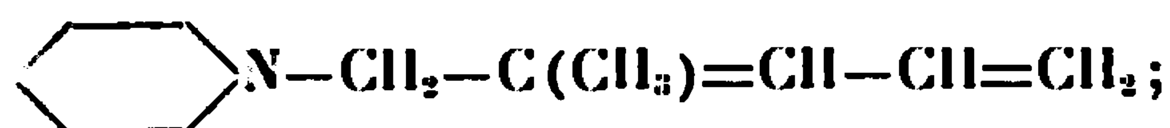
$É_{21}$ 47°5; n_D^{21} 1,4656; d_4^{21} 0,7960.

(N-pipéridino)-1 méthyl-2 pentène-3 ol-2 :



$É_{0,9}$ 65°; n_D^{22} 1,4705; d_D^{22} 0,9150.

(N-pipéridino)-1 méthyl-2 pentadiène-2.4 :



$É_{0,3}$ 43°; n_D^{24} 1,4960; d_4^{24} 0,8689.

Dans le cas particulier où R = H, la préparation de l'aminoalcool a été possible grâce à l'aminomagnésien :



décrit par Caubère ([3]) et que nous avons mis en réaction avec l'éthanal. Il faut signaler que la déshydratation de l'alcool secondaire s'effectue avec un très mauvais rendement.

(N-diéthylamino)-1 pentène-2 ol-4 :



$É_{13}$ 101°; n_4^{19} 1,4645; d_4^{19} 0,8939.

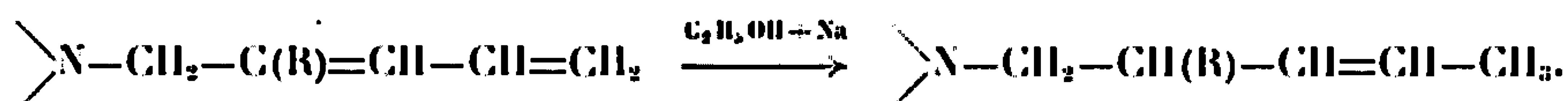
(N-diéthylamino)-1 pentadiène-2.4 :



$É_{16}$ 59°5; $n_D^{19,5}$ 1,4675; $d_4^{19,5}$ 0,8041.

2. Réduction des amines butadiéniques par l'éthanol et le sodium. — Les diverses amines, en solution éthanolique ont été traitées par le sodium de manière à obtenir un très large excès d'hydrogène : 10 molécules d'hydrogène pour une molécule d'amine.

Dans tous les cas, nous avons observé la fixation de deux atomes d'hydrogène sur les pôles extrêmes du système butadiénique (addition 1-4) et la réaction fournit des amines tertiaires monoéthyléniques :



Les rendements des diverses préparations et les constantes physiques des produits obtenus figurent dans le tableau suivant :

>N—.	R—.	$É_p$.	n_D^t.	d_4^t.	Rdt %.
$(C_2H_5)_2N$—	CH_3—	62 /$_{15}$	1,4357/$_{21}$	0,7806/$_{21}$	95
$(CH_3)_2N$—	CH_3—	35,5/$_{15}$	1,4285/$_{22}$	0,7621/$_{22}$	80
$(C_2H_5)_2N$—	C_2H_5—	74 /$_{13}$	1,4422/$_{21,5}$	0,7916/$_{21,5}$	85
$(C_2H_5)_2N$—	C_6H_5—	91,5/$_{1}$	1,4985/$_{20,5}$	0,8929/$_{20,5}$	75
N—	CH_3—	38 /$_{0,35}$	1,4635/$_{23,5}$	0,8415/$_{23,5}$	86
O N—	CH_3—	52,5/$_{0,3}$	1,4639/$_{20}$	0,9044/$_{20}$	90
$(C_2H_5)_2N$—	H—	52 /$_{11}$	1,4367/$_{21}$	–	–

3. Hydrogénation en présence de nickel de Raney. — L'action de l'hydrogène, à la pression atmosphérique et à la température ambiante, en présence de nickel de Raney W 2, se manifeste par une saturation totale des doubles liaisons.

L'absorption d'hydrogène, rapide au début de la réaction, devient très lente lorsque 70 à 80 % de la quantité théorique ont été fixés, si bien qu'il faut de 20 à 24 h pour obtenir la saturation complète.

Les rendements des diverses manipulations à partir des amines diéniques et les constantes physiques des amines tertiaires saturées figurent dans le tableau suivant :

$$>N—CH_2—CH(R)—CH_2—CH_2—CH_3.$$

>N—.	R—.	$É_p$.	n_D^t.	d_4^t.	Rdt %.
$(C_2H_5)_2N$—	CH_3—	$62/_{18}$	$1,4237/_{22}$	$0,7680/_{22}$	83
$(CH_3)_2N$—	CH_3—	$33/_{13,6}$	$1,4110/_{22}$	$0,7448/_{22}$	60
$(C_2H_5)_2N$—	C_2H_5—	$71/_{12}$	$1,4329/_{22}$	$0,7813/_{22}$	74
$(C_2H_5)_2N$—	C_6H_5—	$85/_{0,7}$	$1,4898/_{22}$	$0,8829/_{22}$	40
⟨ ⟩N—	CH_3—	$31,5/_{0,25}$	$1,4512/_{23}$	$0,7302/_{23}$	78
O⟨ ⟩N—	CH_3—	$32/_{0,3}$	$1,4485/_{21}$	$0,8848/_{21}$	81

Signalons également que l'hydrogénation des amines monoéthyléniques décrites au paragraphe précédent conduit également aux amines saturées, mais l'absorption d'hydrogène est très lente pendant toute la durée de l'opération (20 h environ).

(*) Séance du 3 mai 1967.

(1) H. Bouget, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2073.
(2) H. Normant et C. Crisan, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1946.
(3) P. Caubere, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 148.

(Laboratoire de Chimie organique et de Pharmacie chimique, Faculté Mixte de Médecine et de Pharmacie, 16, boulevard Laennec, Rennes, Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches dans la série de l'homoisochromanne.* Note (*) de Mme Claude Normant-Chefnay, MM. Yves Variéras et Pierre Maitte, présentée par M. Henri Normant.

Après avoir indiqué une amélioration de la synthèse de l'homoisochromanne, on étudie l'accès aux dérivés fonctionnels et aux homologues en -1; les ouvertures par oxydation sont décrites; accessoirement, une synthèse d'indanones-1 est indiquée.

Par cyclisation de l'éther chlorométhylique du phényl-3 propanol-1, A. Rieche et H. Gross ([1]) ont obtenu l'homoisochromanne (tétrahydro-benzoxépine-2), (I), et montré que l'oxydation photochimique de ce composé conduisait à l'homoisochromanone-1; ils ont aussi étudié quelques réactions d'ouverture de (I) au niveau de l'hétéroatome.

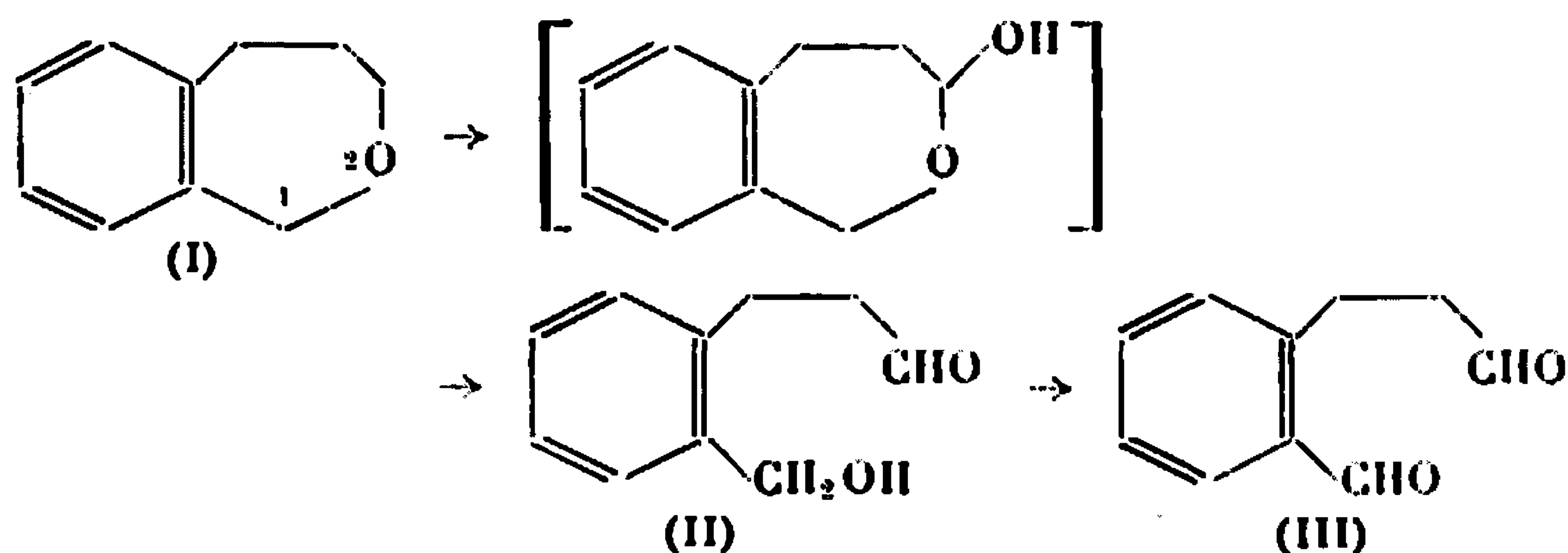
Les auteurs cités indiquent un rendement de 67,5 % dans la préparation de (I); nous avons observé qu'en utilisant comme solvant le dichloréthane au lieu de CS_2, le rendement est porté à 85 % avec une dilution deux fois plus faible. $AlCl_3$ est le seul catalyseur qui convienne.

Il aurait été intéressant de pouvoir appliquer cette méthode à des éthers chlorométhyliques possédant un groupe fonctionnel; mais, dans les conditions habituelles de formation d'un éther chlorométhylique, le benzoyl-éthanol fournit uniquement la β-chloropropiophénone (65 %); le phényl-1 éthoxy-1 propanol-3 conduit bien, à côté de chlorure de cinnamyle, au composé attendu, mais cet éther chlorométhylique n'a pu être cyclisé. Des échecs semblables ont été observés avec les homologues inférieurs ([2]).

Malgré la fragilité bien connue des éthers benzyliques en milieu acide, une voie d'accès à l'homoisochromanone-5 pouvait être, *a priori*, la cyclisation de l'acide benzyloxy-3 propionique. Dans les conditions classiques, le chlorure de l'acide conduit à des résines; par contre, en utilisant l'acide dans les conditions qui ont permis à G. Fontaine ([3]) de préparer l'homochromanone-5 à partir de l'acide phénoxy-4 butyrique (acide polyphosphorique, 120°, solution xylénique, Rdt 85 %), on aboutit à un diphénylméthane et à une indanone. La participation du solvant est évidente : le diphénylméthane résulte de l'attaque du xylène par le carbocation benzylique; l'autre fragment de l'acide de départ, par double réaction de Friedel et Crafts, fournit une diméthylindanone. Lorsque le solvant est du toluène ou du benzène, les rendements en indanone sont nettement plus faibles, mais le carbure est encore obtenu avec des rendements de 60 à 70 %.

Alors que l'isochromanne, par oxydation, conduit régulièrement à l'isochromanone-1 ([4]), l'homoisochromanne donne des résultats variables selon le réactif employé. SeO_2 attaque préférentiellement, mais très difficilement (Rdt 7 %) en position — 3 : en milieu xylénique bouillant, on

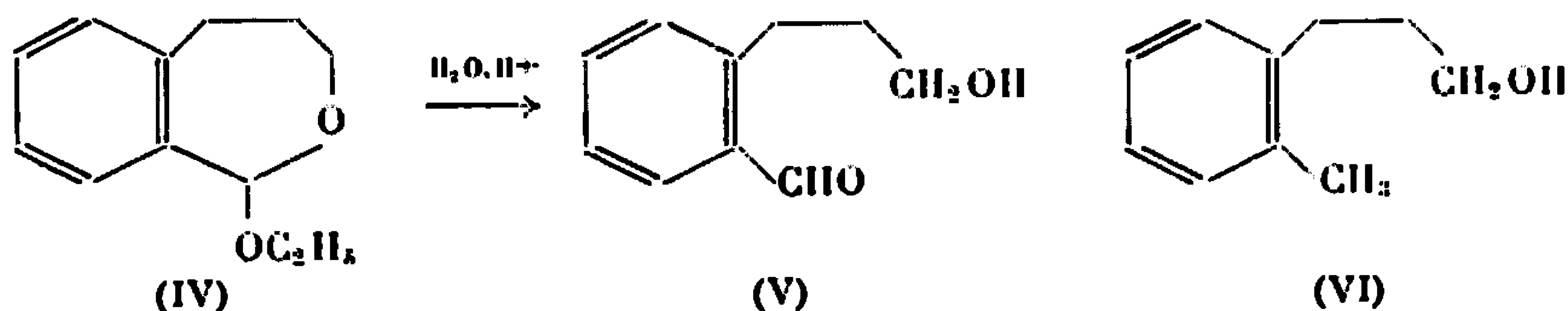
isole l' (*o*-bydroxyméthyl) phényl-3 propanal (II), ou l'(*o*-formyl) phényl-3 propanal (III) si l'on prolonge la durée de réaction.



Par contre, $H_2O_2 + V_2O_5$ [5] oxyde jusqu'au stade acide phtalique, comme $KMnO_4$ [1], tandis que l'acide nitrique à 60 % conduit au diacide correspondant à (III). L'oxydation acétochromique, moins nette, a permis d'isoler l'acide (*o*-hydroxy-3' propyl) benzoïque, déjà décrit [1].

(I) est donc plus résistant à l'oxydation que l'isochromanne, et la position — 1 est beaucoup moins sensible; l'ouverture, ici aisée, d'un hémiacétal intermédiaire (en — 1 ou en — 3 selon les réactifs) permet d'expliquer la diversité des résultats obtenus.

En fait, le seul moyen d'attaquer sûrement la position — 1 de l'homoisochromanne est l'utilisation du N-bromosuccinimide. Le produit brut de bromation, opposé à C_2H_5MgBr, la diéthylamine et C_2H_5ONa, conduit respectivement à l'éthyl-1, au diéthylamino-1 et à l'étboxy-1 homoisochromanne. Ce dernier composé, (IV), s'ouvre en milieu acide en *o*-(hydroxy-3' propyl) benzaldéhyde, (V), isomère de (II), alors que l'éthoxy-1 isochromanne, dans les mêmes conditions, donne l'oxyde de diisocbromannyle.



Enfin, l'hydrogénolyse de (I) est très facile : on obtient l'*o*-tolyl-3 propanol, (VI), par H_2 sous pression en présence de Ni Raney, sans que le cycle aromatique soit touché.

Ces diverses réactions montrent la grande sensibilité de l'homoisochromanne aux réactions d'ouverture de l'hétérocycle, et la moindre réactivité au niveau du carbone — 1, en comparaison avec l'isochromanne.

Description des produits obtenus :

— Éther chlorométhylique du phényl-1 éthoxy-1 propanol, $C_{12}H_{17}O_2Cl$; $É_3$ 118-120°; n_D^{25} 1,5145.

— Diméthyl-4.7 indanone-1, $C_{10}H_{12}O$; F 76° (eau-alcool); DNPH, F 280°.

— *o*-(hydroxyméthyl) phényl-3 propanal, $C_{10}H_{12}O_2$ (II); $É_5$ 70°; n_D^{25} 1,5305; DNPH, F 190°.

— (*o*-formyl) phényl-3 propanal, $C_{10}H_{10}O_2$ (III); $É_4$ 70°; n_D^{25} 1,5350; bis-DNPH, F 202°.

— Éthyl-1 homoisochromanne, $C_{12}H_{16}O$; $É_7$ 105°; n_D^{25} 1,5325.

— Diéthylamino-1 homoisochromanne, $C_{14}H_{21}NO$; $É_{0,1}$ 95°; n_D^{25} 1,5240; picrate, F 91°.

— *o*-(hydroxy-3′ propyl) benzaldéhyde (V) : n'a pas été isolé; DNPH, F 179°.

— *o*-tolyl-3 propanol-1 (VI); $É_{10}$ 127°; n_D^{22} 1,5283; 3.5-dinitrobenzoate, F 84-85°.

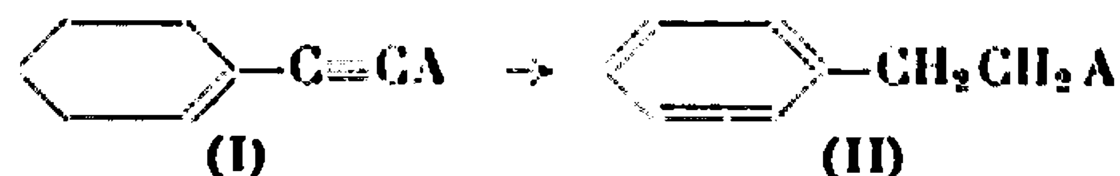
(*) Séance du 3 mai 1967.

(1) A. Rieche et H. Gross, *Ber. der deuts. chem. Ges.*, 95, 1962, p. 91.
(2) J. Thibault-Engler, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1967.
(3) G. Fontaine et P. Maitte, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4583.
(4) P. Maitte, *Ann. Chim.* (12), 9, 1954, p. 431.
(5) W. Treibs, *Ber. der deuts. chem. Ges.*, 86, 1953, p. 616.

(*Laboratoire de Chimie XIV, Faculté des Sciences, 8, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Isomérisation prototropique de dérivés de l'éthynyl₁ cyclohexène₁ avec formation de produits aromatiques.* Note (*) de M. RICHARD MANTIONE, présentée par M. Henri Normant.

Des dérivés de l'éthynyl₁ cyclohexène₁ peuvent être aromatisés aisément à température ambiante, sous l'action catalytique d'un agent alcalin dans un solvant aprotonique tel que le diméthylsulfoxyde (DMSO) ou l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT).

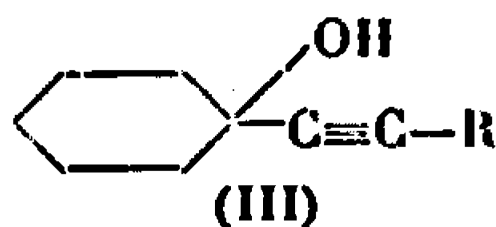


L'isomérisation de (I) A=CH $(OEt)_2$, réalisée dans le cadre plus général de l'étude de la transposition prototropique de dérivés propargyliques [(1), (2), (3)], nous a conduit à une réaction particulière d'aromatisation du noyau cyclohexénique. Nous avons ainsi obtenu en majeure partie l'acétal aromatique (II), A=CH $(OEt)_2$ et un sous-produit, également aromatique $PhCH_2$—CH=CHOEt dérivant de (II) par élimination d'alcool.

Nous avons recherché si cette réaction pouvait être généralisée à d'autres produits de même structure où le substituant A est l'hydrogène, un groupement alcoyle simple ou fonctionnel. Il s'est révélé que le HMPT, solvant aprotonique de forte basicité (4) est un milieu très favorable pour ces réactions d'aromatisation.

1. PRÉPARATION DES DÉRIVÉS CYCLOHEXÉNIQUES. — *a.* Les alcools acétyléniques (III) à groupe alcoyle saturé ont été obtenus avec d'excellents rendements en traitant la cyclohexanone par les magnésiens RC≡CMgBr, préparés par échange avec le bromure d'éthylmagnésien dans le THF.

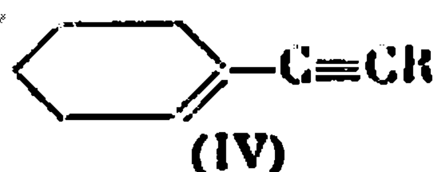
TABLEAU I.



R.	É (°C/mm Hg).	n_D^{22}.	Rdt %.	Analyse. Calculé.	Trouvé.
n-C_4H_9	84/0,3	1,481 8	79	C 80,00 H 11,11	80,27 11,08
C_2H_5	98/10	1,484 8	73	C 78,94 H 10,52	78,41 10,24
CH_3	93/13	F 49,5	70	C 78,26 H 10,14	78,82 9,87
H	Commercial				

Ces alcools, déshydratés facilement par l'action de l'oxychlorure de phosphore en présence de pyridine à 70°, donnent les hydrocarbures cyclohexéniques (IV).

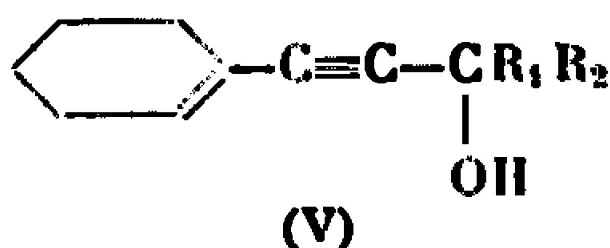
TABLEAU II.



n.	É (°C/mm Hg).	n_D^{22}.	Rdt %.	Analyse. Calculé.		Trouvé.
n-C_4H_9	77/0,3	1,496 7	74	C	92,31	92,35
				H	7,69	7,91
C_2H_5	83/10	1,501 8	78	C	89,55	88,80
				H	10,45	10,70
CH_3	68/10	1,509 2	78	C	90,00	90,25
				H	10,00	9,70
H	40/12	1,492	82	C	90,56	90,72
				H	9,43	9,58

b. Les alcools (V) ont été préparés par action du magnésien de l'éthynyl-1 cyclohexène-1 sur les cétones.

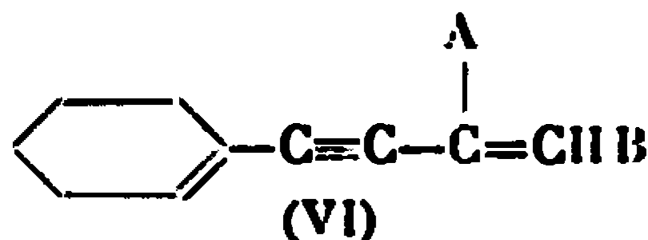
TABLEAU III.



R_1.	R_2.	É (°C/mm Hg).	n_D^{22}.	Rdt %.	Analyse. Calculé.		Trouvé.
CH_3	CH_3	82/0,2	1,509	65	C	80,48	80,66
					H	9,76	9,79
C_2H_5	C_2H_5	98/0,3	1,506	74	C	78,57	78,70
					H	11,90	11,91
CH_3	C_2H_5	98/0,6	1,507 5	70	C	80,89	81,32
					H	10,11	10,01

La déshydratation de ces alcools, réalisée par la méthode déjà indiquée, fournit les hydrocarbures (VI).

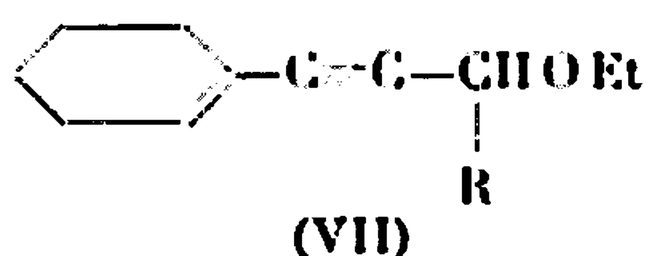
TABLEAU IV.



A.	B.	É (°C/mm Hg).	n_D^{22}.	Rdt %.	Analyse. Calculé.		Trouvé.
CH_3	H	82/1	1,534	65	C	90,41	90,30
					H	9,59	9,45
C_2H_5	CH_3	82,5/0,4	1,527	60	C	89,65	89,60
					H	10,34	10,75
CH_3	CH_3	74/0,3	1,532	64	C	90,00	89,87
					H	10,00	10,35

c. Enfin, divers éthers acétyléniques (VII) ont été obtenus par action du magnésien de l'éthynyl, cyclohexène, sur les éthers α-chlorés.

TABLEAU V.



(VII)

R.	É (°C/mm Hg).	n_D^{22}.	Rdt %.	Analyse. Calculé.	Trouvé.
H.............	$120/_{15}$	1,498	75	C 80,49	80,15
				H 9,76	10,03
i-C_3H_7.........	$84/_{0,1}$	1,485	81	C 90,00	89,76
				H 10,00	9,94

2. Réactions d'aromatisation. — La technique d'isomérisation varie peu avec la valeur de la substance à isomériser. Dans un ballon à trois tubulures de 250 ml, muni d'un agitateur mécanique, une ampoule à brome et un thermomètre, on introduit 1/20 mole du dérivé cyclohexénique dissous dans 20 g de DMSO. Par l'ampoule à brome, on verse une solution de 1,5 g de tertiobutylate de potassium dans 20 g de DMSO. La réaction qui dure environ 1 h est très exothermique. L'élévation de température est supérieure à 25°. Le produit isomérisé est traité à l'eau acidulée, repris à l'éther, lavé, séché et distillé.

Le remplacement du DMSO par le HMPT, toutes conditions identiques par ailleurs, permet également de réaliser cette réaction; celle-ci s'effectue dans des conditions plus douces et avec des rendements comparables.

TABLEAU VI.



Produits de départ (A).	Produits obtenus.	É (°C/mm Hg).	n_D^t.	Rdt (%).
H	$PhCH_2CH_3$	$39/_{20}$	n_D^{20} 1,495	70
CH_3	PhC_3H_7	$51/_{12}$	n_D^{22} 1,4916	80
CH_2CH_3	PhC_4H_9	$70/_{11}$	n_D^{24} 1,489	80
n-C_4H_9	PhC_6H_{13}	$58/_{0,2}$	n_D^{23} 1,486	90
$C(=CH_2)CH_3$ (*)	$PhCH=CHMe_2$	$45/_{0,2}$	n_D^{24} 1,524	65
$C(=CHCH_3)CH_3$ (*)	$PhCH=CHCH(CH_3)Et$	$61/_{0,2}$	n_D^{23} 1,524	80
$C(=CHCH_3)$ Et (*)	$PhCH=CHCHEt_2$	$68/_{0,2}$	n_D^{22} 1,519	70
CH_2OEt (*)	$PhCH=CHCH_3$	$65/_{12}$	n_D^{23} 1,547	20
$CH(CHMe_2)OEt$ (*)	$PhCH=CHCH_2CHMe_2$	$107/_{11}$	n_D^{22} 1,519	25

(*) L'étude de la position de la double liaison est en cours.

L'aromatisation des éthers acétyléniques (VII) s'effectue avec élimination d'alcool. Cette isomérisation passe sans doute par un intermé-

diaire allénique; celui-ci a pu être caractérisé (bande allénique intense à 1950 cm^{-1}).

Les résultats sont donnés dans le tableau VI.

(*) Séance du 3 mai 1967.

(1) R. MANTIONE, M. L. MARTIN, G. J. MARTIN et H. NORMANT, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).

(2) H. NORMANT et R. MANTIONE, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1347.

(3) M. L. MARTIN, R. MANTIONE et G. J. MARTIN, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4205.

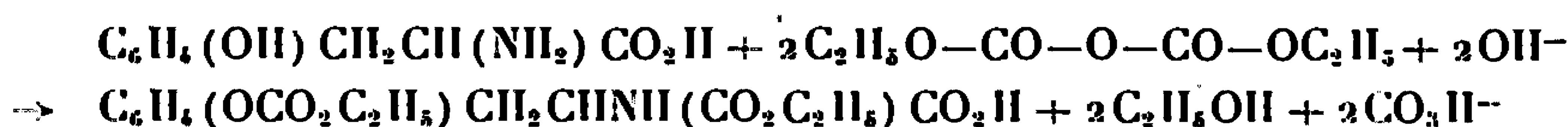
(4) T. CUVIGNY et H. NORMANT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2000; H. NORMANT, T. CUVIGNY, J. NORMANT et B. ANGELO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1531, 3441 et 3446.

(*Laboratoire de Synthèse organique, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la réactivité du groupe tyrosyle de la tyrosine et de l'angiotensinamide.* Note (*) de M. **Jean Larrouquère**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

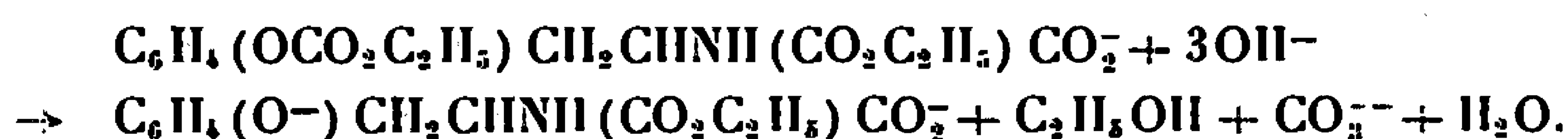
La vitesse d'hydrolyse à pH 12 du dérivé éthoxycarbonylé sur l'oxygène phénolique du groupe tyrosyle de l'angiotensinamide est quatre fois plus rapide que celle du dérivé correspondant de la tyrosine libre. De même, la substitution par l'iode à pH 6 des hydrogènes en ortho de la fonction phénol du groupe tyrosyle du même peptide est quatre fois plus rapide que celle de la tyrosine libre. Le groupe tyrosyle d'un peptide tel que l'angiotensinamide est donc plus réactionnel que la tyrosine libre.

Le pyrocarbonate d'éthyle réagit sur la tyrosine libre à un pH voisin de 8 pour donner rapidement en milieu aqueux étendu un dérivé éthoxycarbonylé sur l'oxygène et sur l'azote ([1]) :



$$C_6H_4(OH)CH_2CH(NH_2)CO_2H + 2C_2H_5O-CO-O-CO-OC_2H_5 + 2OH^-$$
$$\rightarrow C_6H_4(OCO_2C_2H_5)CH_2CHNH(CO_2C_2H_5)CO_2H + 2C_2H_5OH + 2CO_3H^-$$

Cette réaction a un grand intérêt analytique parce que la bande d'absorption caractéristique de la tyrosine à 275 nm (HCl N/10) ($\varepsilon = 1920$) disparaît, pour donner naissance à une bande très aplatie, ayant un sommet à 260 nm ($\varepsilon = 390$) et un épaulement à 267 nm ($\varepsilon = 300$); un spectrophotomètre enregistreur permet donc de suivre la cinétique de la réaction. Il est commode de suivre au spectrophotomètre la réaction inverse d'hydrolyse, qui, pour le dérivé de la fonction phénol, se fait à froid à pH 12 en quelques minutes; on voit alors apparaître la bande caractéristique de la fonction phénol en milieu alcalin à 290 nm ($\varepsilon = 3\,080$) :



$$C_6H_4(OCO_2C_2H_5)CH_2CHNH(CO_2C_2H_5)CO_2^- + 3OH^-$$
$$\rightarrow C_6H_4(O^-)CH_2CHNH(CO_2C_2H_5)CO_2^- + C_2H_5OH + CO_3^{--} + H_2O.$$

En milieu tamponné à pH 12 (tampon phosphate disodique M/50) la réaction est du premier ordre quant au dérivé éthoxycarbonylé, qui est en concentration de l'ordre de M/4 000. La liaison $-NHCO_2C_2H_5$ est stable à froid et ne s'hydrolyse qu'à l'ébullition avec une vitesse mesurable ([2]).

Les deux réactions sont données par le groupe tyrosyle de l'angiotensinamide (octopeptide) :



Asparaginyl-Arginyl-Valyl-Tyrosyl-Isoleucyl-Histidyl-Prolyl-Phénylalanine
1 2 3 4 5 6 7 8

La bande d'absorption caractéristique du groupe tyrosyle à 275 nm (HCl N/10) ($\varepsilon = 2\,200$) disparaît après éthoxycarbonylation ($\varepsilon = 540$) et réapparaît à 290 nm après hydrolyse à pH 12 ($\varepsilon = 3\,460$). Si l'on mesure la vitesse de la réaction d'hydrolyse au moyen du spectrophotomètre

enregistreur on constate que le temps de demi-réaction est de 4 mn pour le dérivé de la tyrosine, de 1 mn pour le dérivé de l'angiotensinamide. Le peptide réagit donc beaucoup plus facilement que l'aminoacide libre.

Nous avons comparé tyrosine et peptide par une autre réaction : la substitution des hydrogènes en ortho de la fonction phénol par l'iode en excès à pH 6, selon une technique préconisée par Baraud et Genevois ([3]), précisée par Baraud ([4]) et par Lacoste, Roque et Neuzil ([5]). Nous avons utilisé un tampon phosphate de Na M/10 + citrate de Na M/35 à pH 6,0 et l'iode en solution étendue (N/500). La réaction peut être suivie très simplement par diminution de l'absorption due à l'iode à 460 nm; l'iode au départ a une concentration 20.10^{-4} M, la tyrosine 2.10^{-4} M, la réaction consomme 40 % de l'iode présent dans le milieu.



$$C_6H_4(OH)CH_2CH(NH_2)CO_2H + 4I \rightarrow C_6H_2I_2(OH)CH_2CH(NH_2)CO_2H + 2HI.$$

On mesure le temps nécessaire pour que 20 % de l'iode ait réagi. Ce temps est de 144 s pour la tyrosine libre, de 35 s seulement pour l'angiotensinamide. Ici encore le peptide réagit quatre fois plus vite que l'aminoacide libre.

Genevois et Larrouquère mesurant la vitesse de réaction de l'iodacétate sur la déshydrogénase alcoolique de la levure et sur la déshydrogénase du phosphoglycéraldéhyde du muscle ([6]) avaient trouvé une vitesse beaucoup plus élevée que celle de la cystéine libre à pH 7,2 ([7]), et indépendante du pH entre 6,8 et 8.

(*) Séance du 3 mai 1967.

([1]) J. Larrouquère, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2972.

([2]) J. Larrouquère, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1026 et 1964, p. 1543.

([3]) J. Baraud et L. Genevois, *J. Chim. analyt.*, 38, 1956, p. 87; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 1499.

([4]) J. Baraud, *J. Chim. analyt.*, 48, 1966, p. 179.

([5]) A.-M. Lacoste, J.-P. Roque et E. Neuzil, *Bull. Soc. Pharm.*, Bordeaux, 105, 1966, p. 98.

([6]) L. Genevois et J. Larrouquère, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2523.

([7]) J. Larrouquère, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Bordeaux, 1961; *Ann. Chim.*, 13e série, 1961, p. 780.

(Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté des Sciences de Bordeaux, 351, cours de la Libération, Talence, Gironde.)

ERRATUMS.

—

(*Comptes rendus* du 3 avril 1967.)

Note présentée le 6 mars 1967, de Mlle *Michèle Maillet* et M. *Michel Sy*, Sur la dismutation de phényldihydrobenzo (*b*) thiophènes et nouvelle synthèse d'alcoylbiphényles :

Page 1194, 4e paragraphe, 1re ligne, *au lieu de* a ensuite été réduit, *lire* a ensuite été déshydrogéné.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude du rayonnement γ de haute énergie du germanium 77 à l'aide d'un spectromètre à paires.* Note (*) de Mmes HENRIETTE MARIA, JOSETTE DALMASSO et M. CHRISTIAN YTHIER, transmise par M. Georges Champetier.

Le rayonnement γ de ^{77}Ge a été étudié au-dessus de 1150 keV, à l'aide d'un spectromètre à paires. L'énergie et l'intensité relative de 42 γ ont été mesurées.

INTRODUCTION. — Le rayonnement γ de ^{77}Ge a été étudié récemment à l'aide d'un spectromètre ayant comme détecteur une diode *n-i-p* au germanium ([1]). Le spectre obtenu ainsi était si complexe et les distributions Compton si gênantes, qu'il est apparu nécessaire de reprendre cette étude à l'aide d'un spectromètre à paires.

TABLEAU I.

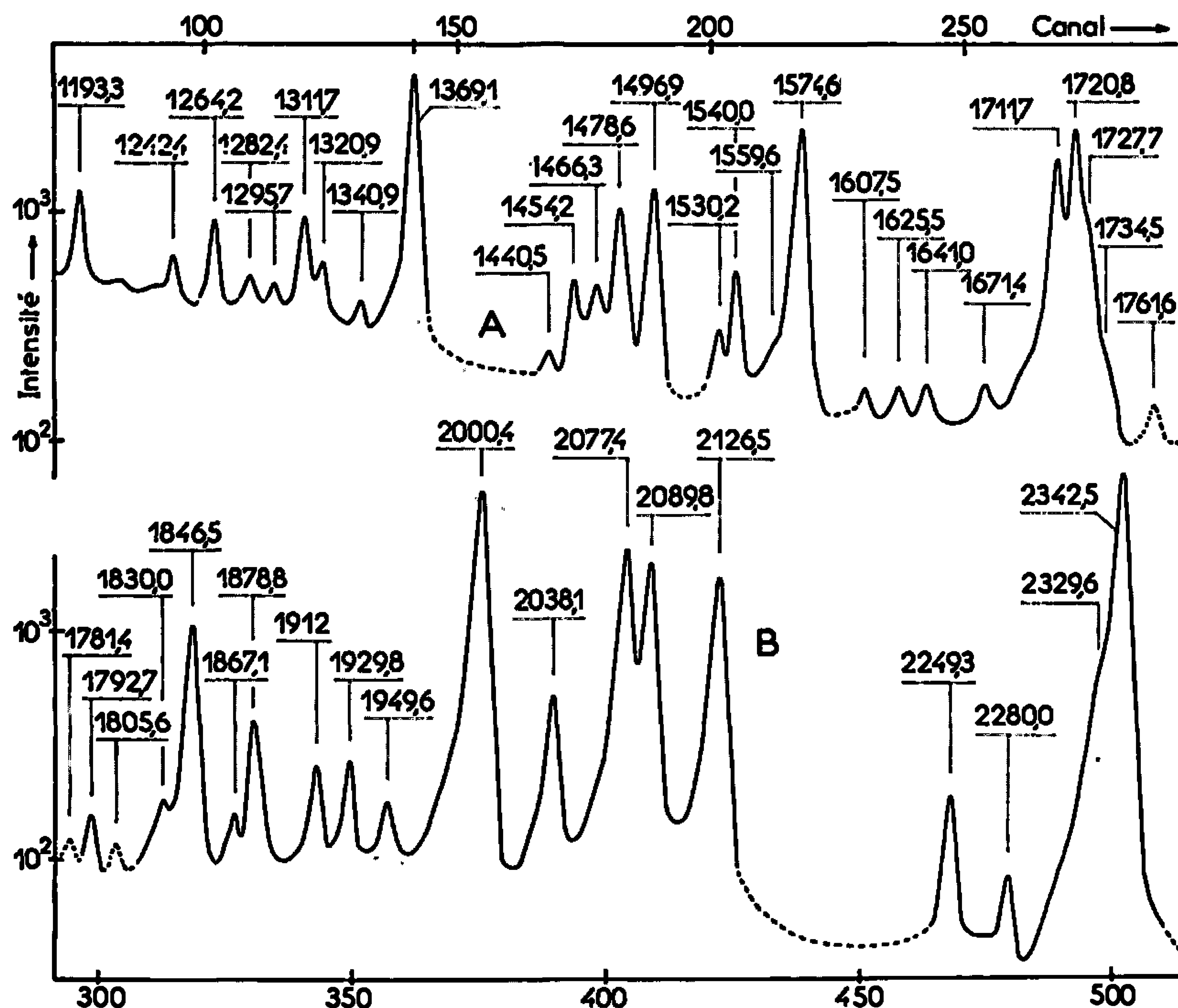
Énergie et intensité relative des rayons γ de haute énergie du germanium 77.

Énergie (keV).	Intensité relative (**).	Énergie (keV).	Intensité relative (**).
1193,3 ± 0,8	5,0 ± 0,8 (*)	1 720,8 ± 1,0	0,82 ± 0,16 (*)
1242,4 ± 1,0	1,3 ± 0,3	1 727,7 ± 2,0	0,24 ± 0,05
1264,2 ± 1,0	1,7 ± 0,3 (*)	1 734,5 ± 2,0	0,061 ± 0,018
1282,4 ± 1,2	0,35 ± 0,07	1 761,6 ± 2,5 (*d*)	< 0,014
1295,7 ± 1,2	0,32 ± 0,07 (*)	1 781,4 ± 2,5 (*d*)	< 0,013
1311,7 ± 1,0	1,0 ± 0,2 (*)	1 792,7 ± 2,0	0,026 ± 0,006
1320,9 ± 1,2	0,43 ± 0,09	1 805,6 ± 2,5 (*d*)	< 0,008
1340,9 ± 2,0	0,09 ± 0,02	1 830,0 ± 2,0	0,023 ± 0,005
1369,1 ± 0,8	4,0 ± 0,4 (*)	1 846,5 ± 0,8	0,32 ± 0,06 (*)
1440,5 ± 2,0	0,08 ± 0,02	1 867,1 ± 2,2	0,024 ± 0,006
1454,2 ± 1,2	0,31 ± 0,07	1 878,8 ± 1,5 (D)	0,09 ± 0,02
1466,3 ± 1,2 (D)	0,22 ± 0,05	1 912,0 ± 1,2	0,06 ± 0,02
1478,6 ± 1,0	0,66 ± 0,13 (*)	1 929,8 ± 1,2	0,059 ± 0,012
1496,9 ± 0,8	0,86 ± 0,17 (*)	1 949,6 ± 2,0	0,018 ± 0,005
1530,2 ± 1,8	0,063 ± 0,020 (*)	2 000,4 ± 0,8	1,26 ± 0,20 (*)
1540,0 ± 1,0	0,25 ± 0,05 (*)	2 038,1 ± 1,2	0,13 ± 0,03
1559,6 ± 2,0	0,045 ± 0,010 (*)	2 077,4 ± 1,0	0,57 ± 0,10 (*)
1574,6 ± 0,8	1,2 ± 0,2 (*)	2 089,8 ± 1,0	0,57 ± 0,10 (*)
1607,5 ± 2,5	0,020 ± 0,005	2 126,5 ± 0,8	0,47 ± 0,01 (*)
1625,7 ± 2,0	0,025 ± 0,006	2 249,3 ± 1,5	0,035 ± 0,007
1641,0 ± 2,0	0,024 ± 0,006	2 280,0 ± 2,0	0,008 ± 0,002
1671,4 ± 2,0	0,021 ± 0,005	2 329,6 ± 4,0 (*d*)	< 0,036
1711,7 ± 1,0	0,55 ± 0,10 (*)	2 342,5 ± 0,8	1,10 ± 0,15 (*)

D : probablement double; *d* : douteux.
(*) Gammas observés par Dalmasso et coll. ([1]) dans l'étude directe.
(**) Rapportée au gamma de 264 keV du spectre direct (100).

Méthode de mesure. — Le spectromètre utilisé dans le présent travail a été décrit ailleurs (²). Les sources étaient constituées de ^{77}Ge, préparé par irradiation de GeO_2 dans un réacteur, et purifié chimiquement par extraction dans le benzène et précipitation à l'état de sulfure.

L'énergie des pics de double échappement a été déterminée par comparaison aux pics de double échappement de ^{56}Co, pour lequel les énergies de (³) ont été adoptées. Il a été tenu compte de la non-linéarité du spectromètre, déterminée également à l'aide des gammas de ^{56}Co. Pour la détermination de l'intensité relative, on s'est servi d'une courbe d'efficacité du spectromètre relative à son fonctionnement « en paires ».



Spectre de paires de ^{77}Ge;
A, région de 1150 à 1770 keV; B, région de 1770 à 2370 keV.
La dispersion est de 2,7 keV par canal.

Résultats. — La figure 1 montre le spectre de paires de ^{77}Ge. La résolution, mesurée sur le pic de double échappement du gamma de 1574 keV, est de 5,4 keV. Le tableau I donne l'énergie et l'intensité relative des gammas de ce spectre. 23 d'entre eux n'avaient pas pu être observés dans le spectre direct de (¹). Si l'on compare aux résultats de Dalmasso et Maria (¹), on voit que les énergies rapportées précédemment sont confirmées. Il en est de même des intensités relatives sauf dans la région

de 1478 à 1574. Le désaccord pour cette région peut s'expliquer, d'une part, par les difficultés de l'analyse du spectre direct de ([1]), difficultés dues à la présence de toutes les distributions Compton ; d'autre part, par la présence dans le spectre direct de cette région de pics d'échappement de gammas de haute énergie précédemment insoupçonnés et que la présente étude a pu mettre en évidence.

En l'absence de mesures de coïncidences, il n'est pas possible de proposer un schéma de désintégration de ^{77}Ge.

(*) Séance du 8 mai 1967.

([1]) J. Dalmasso et H. Maria, *Comptes rendus*, 263, série B, 1966, p. 1415.
([2]) M. Huguet, H. Forest et C. Ythier, *Comptes rendus*, 263, série B, 1966, p. 79.
([3]) M. Huguet, H. Forest et C. Ythier, *Comptes rendus*, 263, série B, 1966, p. 1342.

(*Laboratoire de Chimie physique atomique et structurale, Faculté des Sciences, 28, avenue de Valrose, Nice, Alpes-Maritimes.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Une échelle de pH dans le diméthylformamide.* Note (*) de MM. **Jean Juillard** et **Bernard Loubinoux**, présentée par M. Paul Pascal.

Par une méthode potentiométrique nous déterminons le pH de quelques tampons dans le diméthylformamide.

Nous avons étudié dans un Mémoire récent [1] le fonctionnement de la pile :

$$\text{Hg-Hg}_2\text{Cl}_2,\ \text{KCl sat.}//\text{AH}(c_1),\ \text{AB}(c_2)/\text{Électrode de verre dans le diméthylformamide.}$$

Cette pile nous a permis la détermination du pH de divers tampons par deux méthodes distinctes. Le terme pH s'entend ici dans sa définition « opérationnelle » donnée par Bates [2] :

$$\text{pH}(\text{X}) = \text{pH}(\text{S}) + \frac{\text{E}_\text{X} - \text{E}_\text{S}}{\text{RT Log}\,10},$$

les indices S et X se rapportant respectivement à une solution de pH étalon et une solution de pH inconnu. Cette définition suppose des variations du potentiel d'asymétrie de l'électrode de verre et du potentiel de jonction liquide de l'électrode au calomel inférieures à la précision des mesures expérimentales. Ce pH est relié à une activité exprimée dans l'échelle molaire. L'état de référence est défini dans le diméthylformamide, c'est-à-dire qu'on considère que le facteur d'activité d'une espèce ionique tend vers 1 lorsque la concentration de cette espèce tend vers zéro dans le milieu considéré. Nous avons admis pour le calcul de ces facteurs d'activité la validité de la deuxième loi limite de Debye-Hückel :

$$\log y_{\pm} = \frac{-\text{A}\sqrt{\text{I}}}{1 + \beta \mathring{a} \sqrt{\text{I}}},$$

avec $\text{A} = 1{,}594$ et $\beta \mathring{a} = 2{,}40$ pour le diméthylformamide à 25°C.

Sears, Wolford et Dawson [3] ont étudié par conductométrie le comportement de l'acide picrique. Sa constante de dissociation serait $6{,}3 . 10^{-2}$ à 25°C. L'étude de tampons acide picrique-picrate à l'aide de la pile précédemment décrite devrait nous permettre de déterminer le pH de ces tampons. Nous avons effectué une étude systématique de la variation de la force électromotrice de telles piles, les tampons contenant acide picrique et picrate à concentration équimolaire, lorsque cette dernière varie. Les mesures ont été effectuées avec les sels de potassium, tétraéthylammonium et tétrabutylammonium.

Si l'on suppose le sel totalement dissocié, le pH des solutions peut être calculé par l'intermédiaire de la formule

$$\mathrm{pH} = \mathrm{pK_A} + \log \frac{c_{AH} + c_{H^+}}{c_{AH} - c_{H^+}} + \log y_{\pm}.$$

Le facteur d'activité ionique moyen est calculé par la loi de Debye-Hückel. La concentration, et non l'activité des ions, intervenant dans l'expression de Debye-Hückel, il est nécessaire de recourir à un calcul par approximations successives.

Le tableau suivant permet de comparer les valeurs calculées et expérimentales. ΔpH traduit la variation du pH à partir d'une valeur de la concentration prise comme référence. Dans le cas du picrate de tétraéthylammonium, on a effectué une correction liée à la variation du potentiel de jonction liquide de l'électrode au calomel avec la concentration en sel de tétraéthylammonium dans la solution [1].

TABLEAU I.

Variation du pH avec la concentration des tampons.

C (moles.l⁻¹).	Δ pH (1).	Δ pH (2).	Δ pH (3).	Δ pH (4).	Δ pH (5).
0,99.10⁻³	0,82	0,89	0,89	0,85	0,87
1,96 »	0,54	0,61	0,58	0,59	0,59
3,84 »	0,29	0,33	0,31	0,32	0,33
5,66 »	0,17	0,18	0,17	0,17	0,18
7,40 »	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
9,09 »	0	0	0	0	0

(1) Calculés à partir du pK de l'acide picrique.
(2) Tampons acide picrique-picrate de tétrabutylammonium.
(3) Tampons acide picrique-picrate de potassium.
(4) Tampons acide picrique-picrate de tétraéthylammonium.
(5) Calculés en considérant une dissociation totale de l'acide picrique.

Ritchie et Megerle considèrent dans un travail récent [4] que l'acide picrique est totalement dissocié dans le diméthylformamide. Les valeurs de ΔpH calculées dans cette hypothèse semblent plus proches des valeurs expérimentales que les précédentes. Il convient toutefois de noter que celles-ci ne sont qu'approchées car on a négligé toute association des sels.

Dans les deux hypothèses envisagées : dissociation partielle ou totale de l'acide picrique, le pH du tampon acide picrique 10^{-2} N, picrate de potassium 10^{-2} N serait respectivement 2,22 et 2,17.

Nous avons d'autre part comparé le potentiel de divers tampons au potentiel d'une solution 10^{-2} N en acide perchlorique déshydratée par la technique de Coetzee [5]. Le pH de cette dernière solution est 2,13. Les indications de la pile utilisée, parfaitement reproductibles en milieu tamponné, sont sujettes à variations plus importantes dans les solutions d'acide perchlorique. Pour le tampon précédent la valeur moyenne du pH obtenue est 2,21.

L'ensemble des considérations précédentes nous a conduit à adopter comme référence pour la détermination d'une échelle de pH la valeur 2,20 ± 0,05 comme pH du tampon acide picrique 10^{-2} M-picrate de potassium 10^{-2} M.

Nous donnons ci-dessous le pH de quelques tampons dans le diméthylformamide à 25°C.

Toutes ces mesures ont été effectuées avec un solvant conforme aux normes précédemment définies : teneur en eau de l'ordre de 10^{-5}, conductance spécifique de l'ordre de $3.10^{-7}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$.

TABLEAU II.

pH de quelques tampons de concentration 10^{-2} M *en acide et* 10^{-2} M *en sel de cet acide* (précision ± 0,05 unité pH).

Acide picrique-sel de potassium	2,20
Dinitro-2.6 phénol-sel de potassium	6,05
Acide salicylique-sel de sodium	7,94
» paranitrobenzoïque-sel de lithium	10,00
» benzoïque-sel de lithium	11,70

(*) Séance du 3 mai 1967.

([1]) J. Juillard, *J. Chim. Phys.*, 64, 1966, p. 1190.
([2]) R. G. Bates, *Determination of pH, theory and practice*, John Willey, New-York, 1964, p. 31.
([3]) P. G. Sears, R. K. Wolford et L. R. Dawson, *J. Electrochem. Soc.*, 103, 1965, p. 683.
([4]) C. D. Ritchie et G. H. Megerle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 1447.
([5]) J. F. Coetzee et G. R. Padmanabhan, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 1708.

(*Chimie générale, Faculté des Sciences,
17 ter, rue Paul-Collomp, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme*).

MÉTALLURGIE. — *Corrosion par piqûres des aciers austénitiques « fer-chrome-nickel ». Étude de quelques facteurs intervenant dans le développement de l'attaque.* Note (*) de M[lle] ANNE MONNIER, MM. HENRI CORIOU et GEORGES PLANTE, présentée par M. Georges Chaudron.

Certaines piqûres, formées sur des aciers inoxydables en milieu chloruré, se développent en créant des cavités séparées de la solution environnante par une mince pellicule et peuvent présenter des formes géométriques particulières. Les analyses, effectuées dans ce cas, montrent que la poursuite de l'attaque aux emplacements où des piqûres ont été amorcées n'exige pas nécessairement une accumulation des ions Cl^- ou H^+. La poudre métallique provenant de la corrosion forme un dépôt jouant un rôle important dans l'évolution de l'attaque.

La corrosion par piqûres se manifeste sur les métaux passifs lorsque des ions agressifs, tels que les chlorures, rompent localement la protection. Les piqûres apparaissent généralement à l'emplacement d'hétérogénéités superficielles. L'attaque faisant disparaître celles-ci, il convient d'expliquer pourquoi la corrosion se poursuit sur les mêmes sites. Divers auteurs [(1) à (4)] considèrent que les ions Cl^- et H^+ s'accumulent dans les piqûres, d'où un accroissement de la vitesse d'attaque. Schwenk [(5), (6)] fait appel à la même modification de la solution pour expliquer la différence de comportement entre diverses zones du métal supposées à la même tension d'électrode. Selon Kolotyrkin (7), Novakovski et Sorokina (8), la concentration atteinte par les ions chlorures dans les piqûres résulte d'un équilibre entre leur attraction due au champ électrique et leur diffusion vers la solution.

Les difficultés expérimentales rencontrées pour effectuer des mesures s'appliquant uniquement aux piqûres ont conduit certains auteurs, tels Novakovski et Sorokina (8), Green et Fontana (4), à réaliser des modèles artificiels. Ces derniers auteurs, en s'appuyant sur des mesures électrochimiques, concluent à une accumulation des ions Cl^- dans la piqûre mais n'effectuent aucune détermination analytique.

Les aciers austénitiques « fer-chrome-nickel » peuvent donner lieu à un type particulier de développement de la corrosion par piqûres dans lequel l'attaque forme une caverne relativement séparée de la solution. Ces conditions favorables nous ont permis de dégager l'influence de plusieurs facteurs sur cette attaque localisée. Les expériences portent sur des aciers à très bas carbone ($C \leq 0{,}030$ %) du type Cr 18 %, Ni 10 % et Cr 17 %, Ni 13 %, Mo 2,5 à 3 %. Les échantillons (30×50 mm) ont été prélevés dans une tôle de 1 mm ayant subi les opérations suivantes : recuit

à 1100°C pendant 5 mn, trempe à l'air, polissage au papier 120; ils sont expérimentés à la température ambiante dans une solution chlorurée oxydante (Cl^- : 1 ion g/l, Fe^{3+} : 10^{-1} ion g/l).

Sur les échantillons verticaux, l'attaque se développe à partir d'une piqûre initiale en respectant une pellicule superficielle (*fig.* 1 et 2). Des photographies d'apparence voisine ont été rapportées par Schwenk ([8]) et surtout Tomashov, Chernova et Marcova ([9]). Nous avons constaté

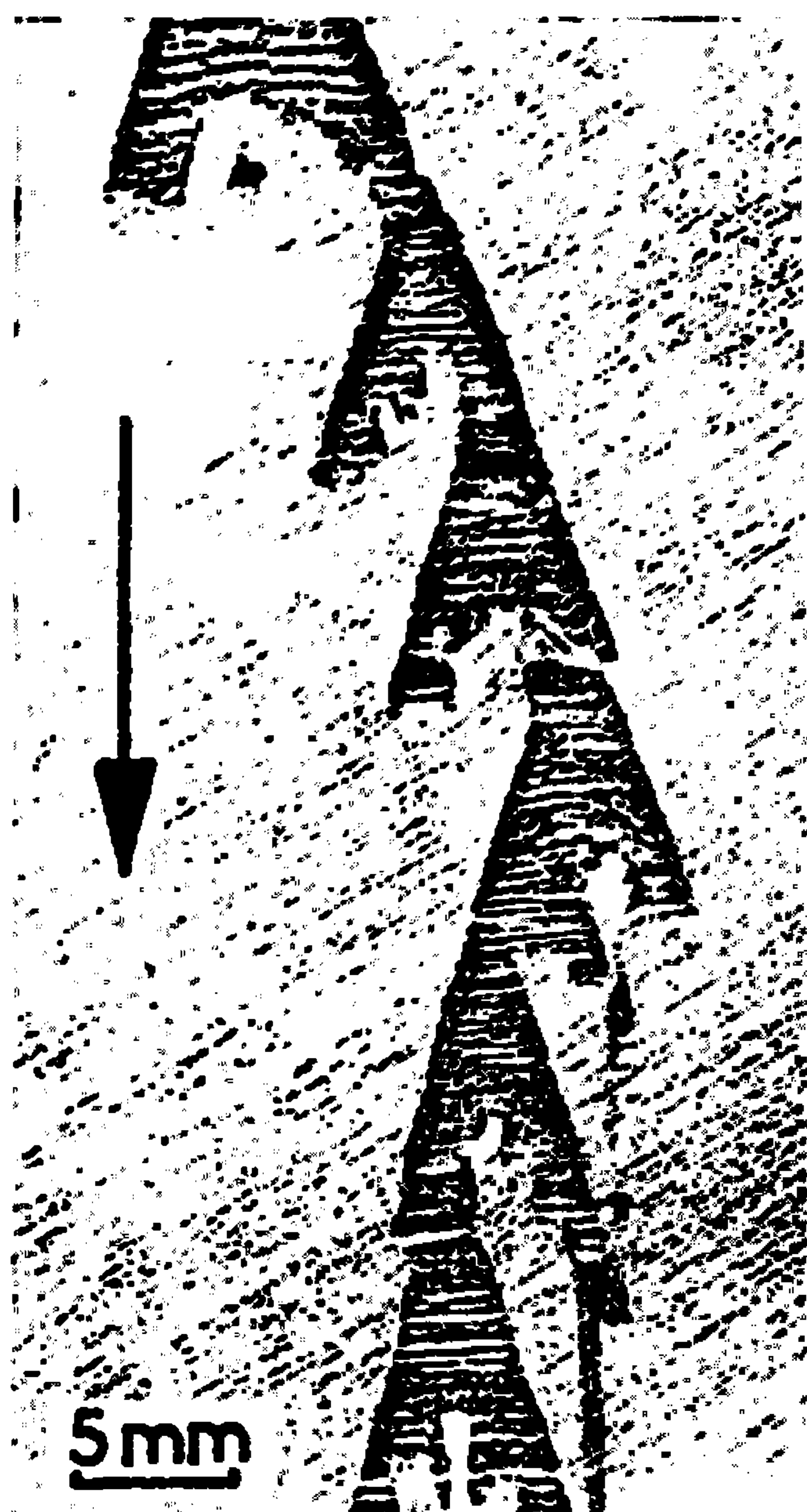


Fig. 1.

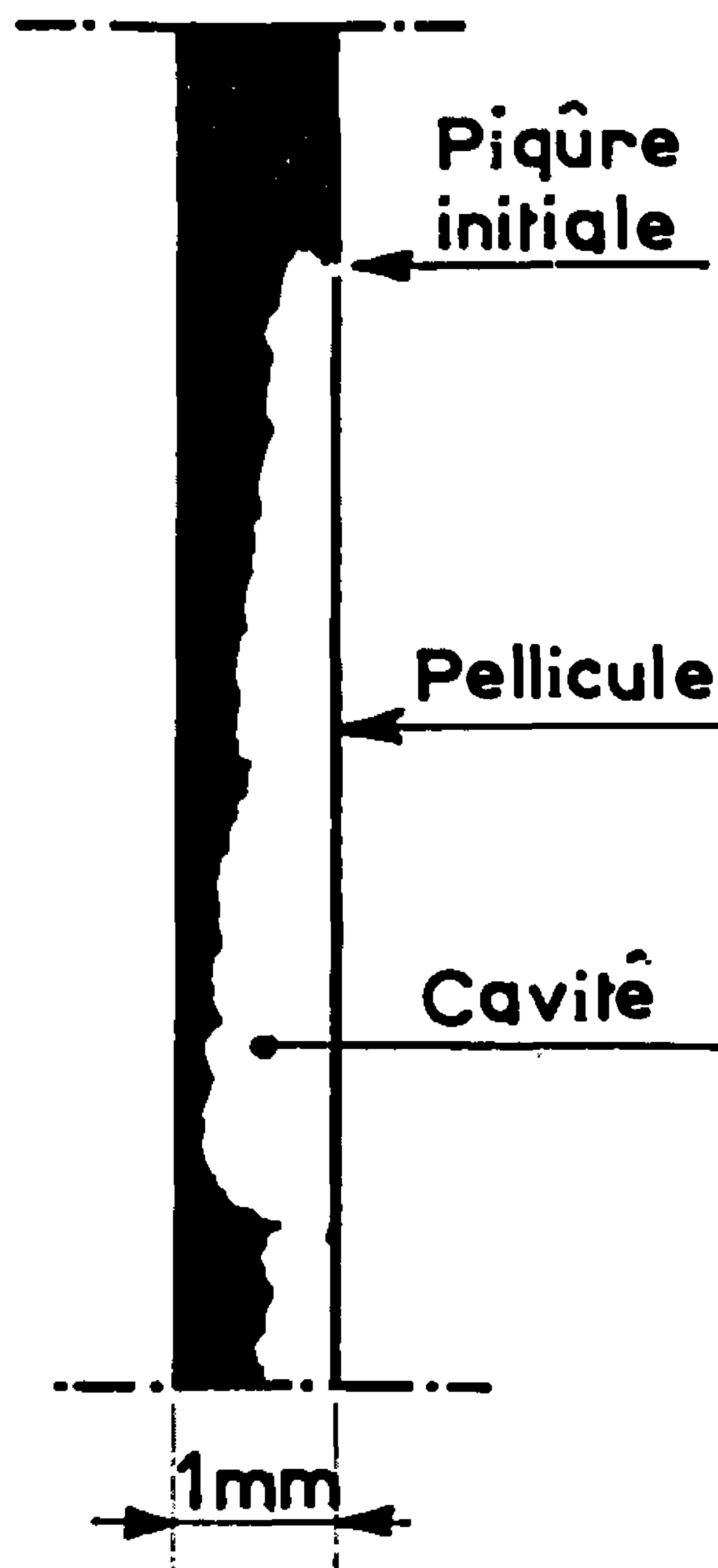


Fig. 2.

Corrosion d'un acier Cr 17 %, Ni 13 %, Mo 3 %, C $\leq$ 0,030 %
(surface polie au papier 120) en milieu chloruré.
Solution initiale : $Cl^- = 1$ ion g/l; $Fe^{+3} = 10^{-1}$ ion g/l.
Durée de l'essai : 20 jours.

Fig. 1. — Photographie après élimination de la pellicule superficielle (la flèche indique la direction de la pesanteur).

Fig. 2. — Coupe d'une cavité.

que la progression s'effectue toujours *vers le bas* et donne, dans un premier stade, un triangle dont la piqûre est le sommet. Chaque fois qu'une fissure de la pellicule permet une communication avec l'extérieur, elle devient le sommet d'un nouveau triangle. On observe ainsi des attaques en étroits sillons verticaux quand les pellicules sont très fragiles, des successions de trapèzes lorsqu'elles se fendillent et des suites de triangles semblables (*fig.* 1) si les fissures apparaissent seulement sur les côtés de ceux-ci, à la

jonction entre la pellicule et le métal inattaqué. Un écrouissage superficiel léger semble favoriser la résistance de la pellicule à la fissuration et un traitement de recuit produire l'effet inverse.

Dans le cas d'échantillons horizontaux, l'attaque se poursuit seulement sous les piqûres de la face supérieure et donne des cavités en forme d'entonnoir renversé. La face inférieure n'est pas traversée et une mince pellicule y subsiste.

On peut attribuer la forme des cavités observées à l'effet de deux facteurs, l'un faisant progresser l'attaque vers le bas, l'autre latéralement. Le premier est nécessairement lié à l'existence dans la solution d'un corps plus dense. En prélevant le liquide contenu dans les cavernes, aucun précipité n'a été observé, mais on a constaté la présence d'une fine poudre métallique. On peut supposer que cette dernière, déposée au fond de la cavité, y crée une zone de mauvais renouvellement où la corrosion s'effectue de préférence, ce qui expliquerait la progression verticale de l'attaque. La dissolution s'effectuant seulement à la base des cavités inférieures, l'élargissement est dû à une attaque latérale limitée à ce niveau : le mécanisme précédent peut donc en rendre compte si le dépôt métallique atteint une épaisseur suffisante.

L'analyse du liquide contenu dans les cavités et de la solution environnante (tableau I) ne fait pas ressortir de différences en ce qui concerne la concentration des ions Cl^- et le pH. Par contre, les cavités ne renferment pratiquement pas d'ions ferriques. Ce dernier résultat, confirmé par un essai ultérieur au thiocyanate (sensibilité de détection des ions Fe^{3+} : 0,02 g/l), prouve que l'isolement par rapport à la solution environnante est suffisant pour que les autres indications soient significatives. Il montre également qu'une réduction cathodique des ions Fe^{3+} s'effectue à l'intérieur des cavernes.

TABLEAU I.

Concentrations (exprimées en grammes par litre) des principaux ions à l'intérieur et à l'extérieur des cavités.

Solutions initiales : Cl^- = 36 g/l; Fe^{3+} = 5,6 g/l.
Acier Cr 17 %, Ni 13 %, Mo 3 %, C $\leq$ 0,030 %.

	Cl^-.	pH.	Fe^{2+}.	Fe^{3+}.
Extérieur	37	1,86	5,7	1,8
Intérieur	34	1,83	8,2	<0,2

En conclusion, l'attaque d'un échantillon d'acier inoxydable à partir d'une piqûre peut, dans certaines conditions, produire des cavités séparées de la solution environnante par une mince pellicule. La poudre métallique provenant de la corrosion y forme un dépôt sous lequel se continue la dissolution de l'alliage. Ce cas particulier permet de montrer que la

poursuite de l'attaque aux emplacements où des piqûres ont été amorcées n'exige pas nécessairement une accumulation des ions Cl^- ou H^+ dans la cavité.

(*) Séance du 24 avril 1967.

(1) C. Edeleanu, *J. Inst. Metals*, 89, n° 5, 1960, p. 90-94.
(2) W. Schwenk et G. Pier, *Werkst. und Korr.*, 10, 1959, p. 78-81.
(3) N. D. Green et J. Judd, *Corr. U. S.*, 21, n° 1, 1965, p. 15-18.
(4) N. D. Green et M. G. Fontana, *Corr. U. S.*, 15, n° 1, 1959, p. 25 t-44 t.
(5) W. Schwenk, *Corr. Sci.*, 3, n° 2, 1963, p. 107-121.
(6) W. Schwenk, *Corr. U. S.*, 20, n° 4, 1964, p. 129 t-137 t.
(7) J. M. Kolotyrkin, *Corr. U. S.*, 19, n° 8, 1963, p. 261 t-267 t.
(8) V. M. Novakovski et A. N. Sorokina, *Corr. Sci.*, 6, n° 5, 1966, p. 227-235.
(9) N. D. Tomashov, G. D. Chernova et O. N. Marcova, *Corr. U. S.*, 20, n° 5, 1964, p. 166 t-173 t.

*(Commissariat à l'Énergie atomique,
Service d'Étude de la Corrosion aqueuse et d'Électrochimie,
Centre d'Etudes Nucléaires, Saclay, Gif-sur-Yvette, Essonne.)*

MÉTALLURGIE. — *Étude des microségrégations dans l'eutectique des alliages à base de fer et de carbone du système stable et du système métastable.* Note (*) de MM. JEAN CHARBONNIER, JEAN-CLAUDE MARGERIE et CLAUDE MASCRÉ, transmise par M. Paul Bastien.

Ou a mesuré les coefficients de ségrégation dans les eutectiques fer-graphite et fer-cémentite des éléments Al, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, P, Sb, Si, Sn, Ti, V, W. On propose une explication du caractère graphitisant de certains éléments.

INTRODUCTION. — Il est connu que l'eutectique des alliages fer-carbone peut cristalliser suivant deux systèmes :

a. dans le système stable, l'unité de structure ou grain est à peu près sphérique, l'austénite englobant un noyau de graphite dont les ramifications (lamelles) rayonnent approximativement autour d'un centre de germination; la température de l'eutectique binaire est 1153°C [1];

b. dans le système métastable, le grain est polygonal, allongé dans le sens du gradient thermique, l'austénite étant associée à la cémentite selon un motif plus ou moins régulier; la température de l'eutectique binaire est 1147°C [1].

Lorsqu'on ajoute un ou plusieurs autres éléments, la solidification de l'eutectique à base de fer et de carbone se trouve orientée préférentiellement vers le système stable ou vers le système métastable, ce qui conduit à attribuer aux éléments un pouvoir, soit « graphitisant », soit « antigraphitisant »; dans ce dernier cas l'effet peut être lié à la formation de carbures spéciaux ou de cémentite alliée et l'élément est dit alors « carburigène ».

Parallèlement, la température de solidification commençante de l'eutectique est modifiée mais on manque de précisions à ce sujet car les diagrammes ternaires Fe-C-M (M étant un troisième élément quelconque) ne sont généralement connus que dans l'un ou l'autre des deux systèmes. Nous avons mis à profit l'observation des microségrégations à l'échelle du grain eutectique pour combler cette lacune. En effet, si la température eutectique est abaissée par l'élément M, sa teneur ira en croissant du début à la fin de la solidification; au contraire, si la température de l'eutectique est élevée, la teneur en M ira en décroissant au cours de la solidification.

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES ET RÉSULTATS. — Les alliages ont été fondus à l'air, dans le creuset silicoalumineux d'un four à induction à haute fréquence. On détaille dans une autre publication [2] le mode de coulée. Les microségrégations ont été suivies des régions centrales aux régions marginales des grains à l'aide d'une microsonde de Castaing, soit seulement dans l'austénite transformée en perlite (alliages à graphite), soit simultanément dans l'austénite transformée en perlite et dans la cémentite (alliages à cémentite). Les résultats numériques sont donnés dans le

tableau joint sous forme d'indices de ségrégation eutectique, rapport de la teneur moyenne au joint des grains à la teneur moyenne au centre. L'indice est plus grand que 1 quand la teneur de l'élément s'accroît au cours de la solidification (autrement dit quand la température eutectique est abaissée par l'élément).

Pour les alliages fer-graphite on a choisi des compositions modérément hypoeutectiques (C = 3,0 %; Si = 2,0 %; Mn = 0,6 %; S et P traces) et l'on a ajouté séparément divers éléments en quantité compatible avec l'obtention d'une structure graphite-perlite (teneur comprise entre 0,5 et 1,5 %). Pour les alliages fer-cémentite on a choisi des compositions à peu près eutectiques (C = 4,0 à 4,8 %; Si = 0,10 %; Mn = 0,7 %; P = 0,12 %; S traces) et l'on a introduit les mêmes éléments que précédemment séparément ou en association avec du chrome, de manière à obtenir toujours une structure perlite-cémentite avec un grain bien visible (joint tracé par quelques cristaux d'eutectique phosphoreux).

Les quelques éléments étudiés ont été répartis en quatre classes : I, II, III et IV, selon leur action sur la température de chacun des deux eutectiques (*voir* tableau).

Indices de ségrégation eutectique.

Entre parenthèses : l'indice pour l'alliage fer-graphite suivi de l'indice pour l'alliage fer-cémentite.

		Système fer-cémentite.	
		Élèvent la température eutectique.	Abaissent la température eutectique.
Système fer-graphite.	Élèvent la température eutectique.	I. Al (0,11 et 0,95)	II. Co (0,72 et 1,2) Ni (0,68 » 1,1) Cu (0,48 » 1,1) Si (0,65 » 1,4)
	Abaissent la température eutectique.	IV. Ti (2,2 et 0,7) V (1,9 » 0,9) Cr (2,8 » 0,75)	III. Mn (1,8 et 1,1) Mo (6,6 » 3,2) Sb (3,0 » 1,8) W (5,7 » 2,3) P (10 » 14) Sn (2,6 » 2,7)

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS. — 1° *Règle des éléments graphitisants.* — Les éléments connus comme graphitisants élèvent tous la température de l'eutectique fer-graphite (classes I et II) et réciproquement.

2° *Cas des éléments antigraphitisants.* — Les éléments connus comme antigraphitisants abaissent la température de l'eutectique fer-graphite (classes III et IV). La réciproque est inexacte car le phosphore et l'étain, qui sont indifférents, abaissent pourtant la température de cet eutectique.

3° *Explication de l'action graphitisante.* — L'aluminium est le seul élément de la classe I; encore faut-il noter que son action sur l'eutectique Fe-Fe_3C est faible (indice proche de 1). Pour les éléments étudiés ici il y a donc une incompatibilité entre une augmentation simultanée de la température eutectique des deux systèmes — stable et métastable.

Cette constatation jointe à la règle des éléments graphitisants suggère l'interprétation suivante du mécanisme de l'action graphitisante : les éléments doués de cette propriété (classe II) écartent les températures des deux eutectiques; ils ne permettent l'apparition de l'eutectique Fe-Fe_3C qu'au prix d'une surfusion accrue, donc moins probable.

On comprend de même que les éléments de la classe IV qui rapprochent les températures des deux eutectiques rendent plus facile la cristallisation dans le système métastable et sont donc des antigraphitisants.

Le cas de la classe III est moins clair : d'une part il faudrait pouvoir comparer les abaissements des deux températures eutectiques; d'autre part il faudrait tenir compte de l'apparition dans certains cas de phases nouvelles (phosphure par exemple).

Il y a un effet de compensation remarquable dans le cas des éléments les plus actifs (classes II et IV). Par le jeu de la ségrégation, si la solidification commence dans le système fer-graphite, elle tend à s'achever dans le système fer-cémentite et réciproquement.

(*) Séance du 8 mai 1967.

(1) M. HANSEN, *Constitution of Binary alloys*, Mac Graw Hill, New York, 1958.

(2) A paraître dans les Mémoires scientifiques de la *Revue de Métallurgie*, 64, n° 4, 1967.

(*Centre technique des Industries de la Fonderie,*
12, *avenue Raphaël, Paris,* 16e.)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Application de la technique de fractionnement sur gel aux polypeptides de synthèse.* Note (*) de Mlle ZLATKA GRUBISIC et MM. LÉONARD REIBEL et GÉRARD SPACH, présentée par M. Georges Champetier.

La technique de chromatographie sur gel a été appliquée à l'étude du poly-L-glutamate de benzyle et le comportement de ce polymère a été comparé à celui du polystyrène. En portant log $[\eta]$ M_w en fonction du volume d'élution, on obtient une courbe d'étalonnage indépendante de la configuration du polymère.

La technique de chromatographie sur gel présente un intérêt considérable pour l'étude de la polydispersité des polymères [1]. Nous l'avons appliquée à l'examen de quelques échantillons de poly-L-glutamate de benzyle (PLGB) en solution dans le diméthylformamide, solvant qui provoque la formation d'une configuration hélicoïdale [2]. Nous avons comparé, dans le même solvant, le comportement de ces molécules fortement allongées et rigides à celui de molécules souples de polystyrène. L'appareil utilisé est un chromatographe « Waters Associates » à gel de polystyrène.

M_w par diffusion de la lumière ou viscosité.	M_w à partir de la courbe d'étalonnage.	$\frac{M_w}{M_n}$.	Méthode de préparation.
640 000	605 000	1,27	II
360 000 (*)	325 000	1,3	Fraction
350 000	335 000	1,37	I
220 000	223 000	1,6	II
215 000 (*)	225 800	1,16	Fraction
167 000 (*)	175 000	1,33	I
106 000 (*)	114 000	1,4	I
77 000 (*)	92 400	1,2	I
35 000 (*)	35 900	—	—
24 000	24 000	1,3	Polycondensation

(*) M_w mesurée par diffusion de la lumière. Les échantillons ont servi à l'étalonnage de l'appareil.

Les échantillons de PLGB ont été préparés, à l'exception d'un seul, par polymérisation du dérivé N-carboxyanhydride correspondant, soit dans le dioxanne (concentration initiale en monomère de 4 %), avec, comme promoteur, le méthanolate de sodium (méthode I), soit dans le benzène (concentration initiale de 1,5 %) à l'aide de triéthylamine (méthode II). Les polymères ont été précipités par le méthanol, puis séchés à 40°C. Pour l'étalonnage de l'appareil nous avons utilisé des échantillons bruts dont la masse moléculaire moyenne en poids M_w a été déterminée par diffusion de la lumière, ainsi que deux fractions obtenues en précipitant par le méthanol le polymère dissous dans le dichloréthane [2].

Les chromatogrammes que nous avons obtenus pour les échantillons non fractionnés sont relativement larges et asymétriques. Aussi n'avons-nous pas pu admettre, comme on le fait habituellement, que le sommet des courbes correspondait à M_w. Pour pouvoir tracer alors la courbe d'étalonnage représentant le logarithme de M_w en fonction du volume d'élution, nous avons admis qu'il s'agissait d'une droite, tout au moins dans un certain domaine de masses moléculaires et nous l'avons déterminée par essais successifs de façon que la valeur de M_w qu'elle fournit, corres-

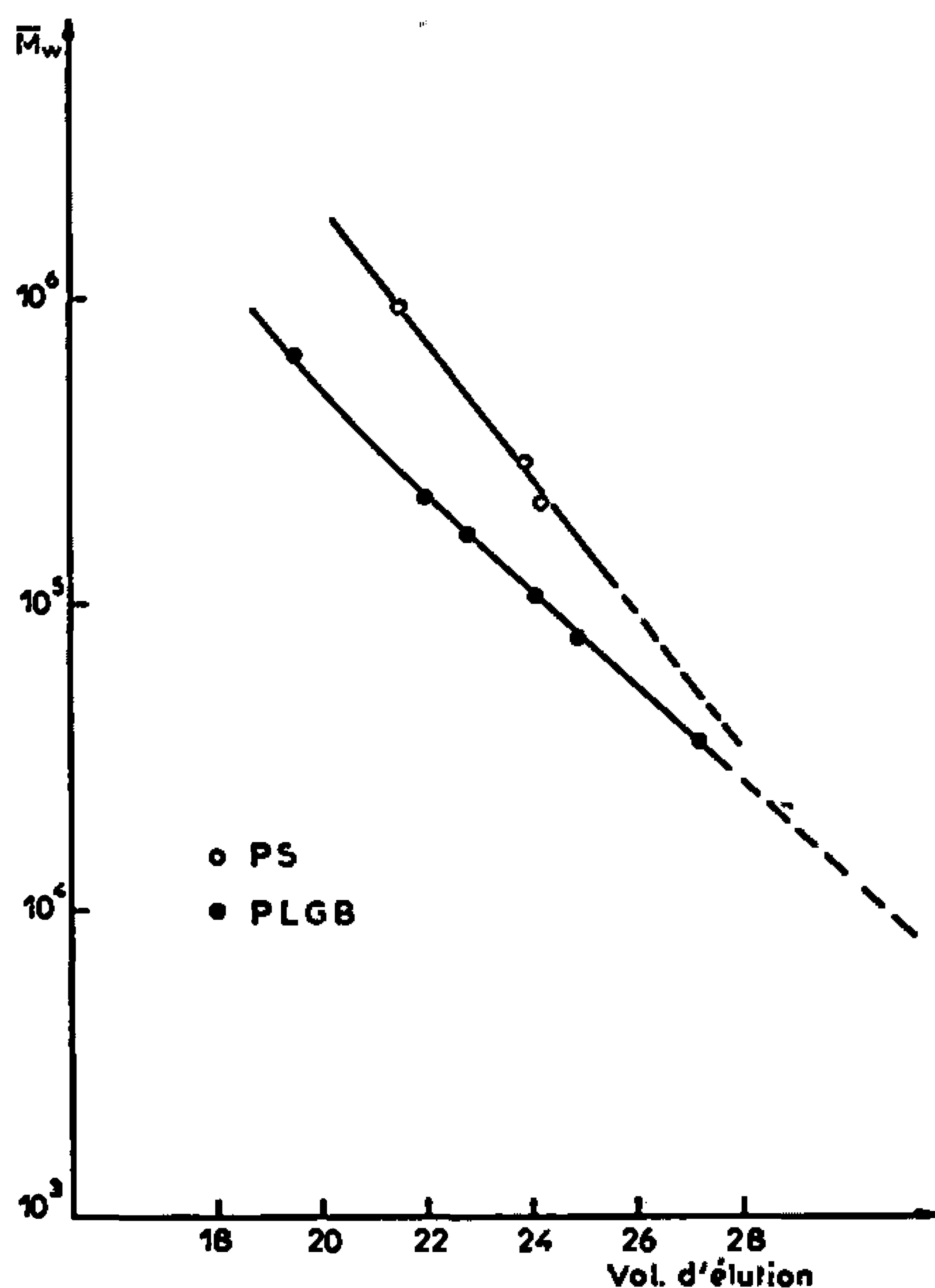


Fig. 1.

ponde au mieux, pour l'ensemble des échantillons, à la même moyenne mesurée par diffusion de la lumière. En examinant les résultats plus minutieusement, on est amené à incurver la droite vers le haut dans le domaine des fortes masses moléculaires (*fig.* 1), comme c'est aussi le cas pour le polystyrène en solution dans le tétrahydrofuranne ([3]).

A l'aide de l'étalonnage ainsi établi, nous avons calculé M_w pour d'autres échantillons de PLGB dont la masse moléculaire avait été estimée d'après la viscosité intrinsèque $[\eta]$ de leur solution dans le diméthylformamide ([2]). Les résultats obtenus par les deux méthodes sont en bon accord (tableau), sauf pour les masses moléculaires faibles, inférieures à 20 000 environ. Dans ce cas, les chromatogrammes présentent deux pics et les masses moléculaires calculées à partir de la courbe d'étalonnage sont nettement supérieures à celles qui sont déterminées par viscosité. Il est vraisemblable qu'on a atteint la limite de résolution des colonnes. Cette explication est

confirmée par le fait que la position de l'un des pics reste pratiquement constante; en outre, l'écart entre masse mesurée et masse calculée s'accroît lorsque le poids moléculaire mesuré par viscosité diminue. Nous avons observé sur les chromatogrammes d'échantillons de masses moléculaires comprises entre 25 000 et 100 000 un épaulement dont la présence est sans doute liée au mécanisme de polymérisation.

D'après les résultats du tableau, on voit que les valeurs du rapport M_w/M_n des moyennes en poids et en nombre de la masse moléculaire, calculées

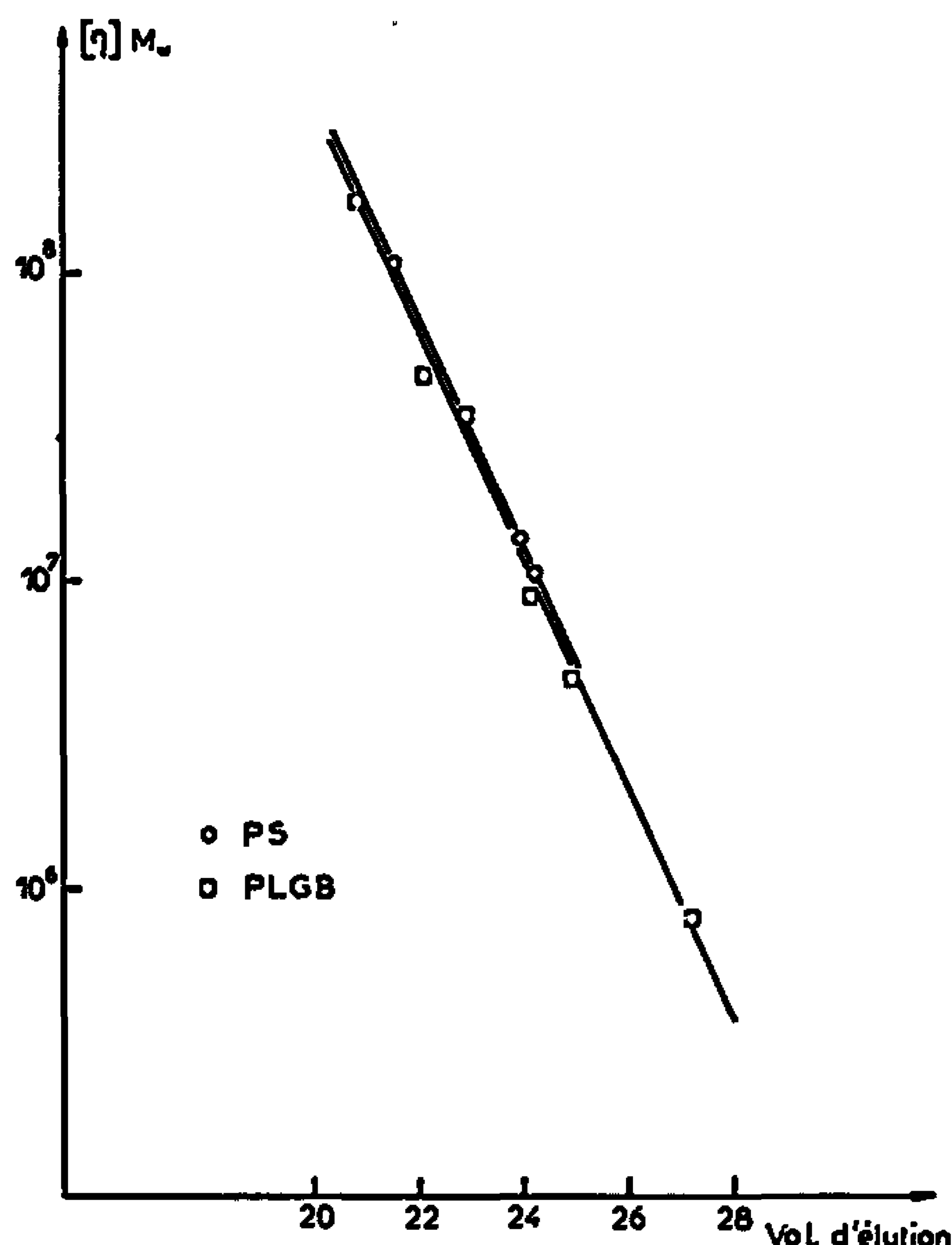


Fig. 2.

à partir des résultats de la figure 1, sont comprises entre 1,3 et 1,6, pour des polymères non fractionnés. D'autres auteurs ont trouvé une valeur comparable en fractionnant du PLGB préparé par la méthode I ($M_w/M_n = 1{,}35$ pour $M_w = 450\,000$) ([4]). Par contre, l'étude de la dispersion diélectrique ([5]) a conduit à des valeurs du rapport M_w/M_n généralement plus élevées pour des polymères préparés dans les mêmes conditions. L'échantillon de masse 24 000 obtenu par polycondensation de l'ester *p*-nitrophénylique du glutamate de benzyle ([6]) possède une polydispersité comparable; comme cet échantillon a été précipité par l'éthanol, la valeur du rapport M_w/M_n est sans doute sous-estimée dans ce cas.

Nous avons cherché à étudier des échantillons de poly-DL-glutamate de benzyle (PDLGB) de forme A et B ([7]) et de poly-acide L-glutamique. Ces polymères paraissent avoir été retenus dans les colonnes, ce qui est surprenant dans le cas du PDLGB qui a, à l'asymétrie du carbone près, la même composition chimique que le PLGB. Dans le cas du poly-acide

L-glutamique, ce résultat peut être expliqué par la forte polarité de ce polymère. Une étude de copolymères séquencés PLGB-poly-oxyde d'éthylène ([8]) montre qu'ils possèdent une courbe de distribution très large, même lorsqu'ils sont fractionnés.

Sur la figure 1, nous avons aussi représenté le logarithme de M_w en fonction du volume d'élution pour quelques fractions de polystyrène. La pente de la droite correspondante est plus forte que celle du PLGB, le pouvoir séparateur est donc meilleur pour ce dernier polymère. Sur la figure 2, nous avons exprimé le logarithme du produit $[\eta] M_w$ en fonction du volume d'élution. On constate que les résultats obtenus pour les deux polymères, qui présentent en solution dans le même solvant des configurations différentes, peuvent être représentés pratiquement par une droite unique. Cette représentation semble donc constituer un étalonnage qui est valable quelle que soit la nature chimique ou la configuration en solution du polymère considéré.

(*) Séance du 3 mai 1967.

([1]) J. C. Moore et J. G. Hendrickson, *J. Polymer Sc.*, C, 8, 1965, p. 233.
([2]) G. Spach, L. Freund, M. Daune et H. Benoit, *J. Mol. Biol.*, 7, 1963, p. 468.
([3]) H. Benoit, Z. Grubisic, P. Rempp, D. Decker et J. G. Zilliox, *J. Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 1507.
([4]) E. Peggion, E. Scoffone, A. Cosani et A. Portulan, *Biopolymers*, 4, 1966, p. 695.
([5]) E. Marchal, *Thèse*, Strasbourg, 1964. E. Marchal et J. Marchal, *J. Chim. Phys.*, (sous presse).
([6]) G. Spach et A. Brack, Résultats non publiés.
([7]) G. Spach, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 543.
([8]) G. Spach, L. Reibel, M. H. Loucheux et J. Parrod, *Symposium international de Chimie macromoléculaire*, Prague, septembre 1965, preprint 635.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation de quelques polymétallophénylsiloxanes.* Note (*) de MM. MICHEL BARTHOLIN et ALAIN GUYOT, transmise par M. Marcel Prettre.

Une méthode générale de préparation de polycondensats métallophénylsiloxaniques a été élaborée. Elle consiste à faire réagir un sel métallique soluble dans l'eau avec un produit d'hydrolyse du phényltrichlorosilane préalablement solubilisé dans l'eau par traitement à la soude. Quelques propriétés des produits obtenus sont décrites.

La préparation de polymétalloorganosiloxanes est possible à partir de nombreuses réactions [1] : en particulier par double décomposition de sels métalliques et de composés sodés. Nous avons ainsi préparé un composé phénylsilicié sodé, soluble dans l'eau, qui a été mis en réaction avec un sel d'un autre métal, également soluble dans l'eau.

1. PRÉPARATION D'UN COMPOSÉ SILANOLATE DE SODIUM DANS L'EAU. — Pour préparer le dérivé sodé du phénylsilanetriol $C_6H_5Si(ONa)_3$, on a fait réagir la soude alcoolique sur une solution benzénique du produit d'hydrolyse de $C_6H_5SiCl_3$; puis le benzène est éliminé par distillation progressive avec addition de méthanol : le milieu est alors étendu d'eau et le méthanol distillé. Ainsi, tout en conservant l'homogénéité du milieu réactionnel, on obtient une solution aqueuse. La neutralisation par l'acide chlorhydrique, suivie au pH mètre, se fait en deux étapes : la première correspond à la soude non combinée, la seconde à la neutralisation des groupes Si—O—Na, ce qui entraîne la précipitation d'un produit insoluble. La stœchiométrie du dosage montre que la seconde étape n'intervient que lorsqu'il ne reste qu'un atome de sodium par atome de silicium. Le comportement est indépendant de la quantité de soude engagée dès lors que le rapport molaire Na/Si est supérieur à 1. Inversement il suffit de mettre en œuvre une quantité de soude correspondant à cette valeur unité pour obtenir la solubilisation quasi complète en milieu aqueux du dérivé silicié. Une solution ainsi préparée peut être concentrée et, par traitement à l'acétone, elle donne un précipité de formule brute $C_6H_5SiO_2Na$.

Ce solide est soluble dans l'eau ainsi que dans le diméthylsulfoxyde (DMSO). La cryoscopie dans ce solvant donne pour valeur de la masse moléculaire : 120. Il est probable que ce produit est un composé cyclique correspondant donc à $T_4(ONa)_4$.

En solution dans le DMSO un tel produit devrait être entièrement dissocié et la masse moléculaire cryoscopique serait le cinquième de la masse réelle. On obtiendrait ainsi 600 au lieu de 640 théoriquement.

Le même produit $T_4(ONa)_4$ peut aussi être obtenu en faisant agir la soude en excès sur un polyphénylsiloxane « en échelle » de haut poids moléculaire.

2. Préparation de polymétallophénylsiloxanes. — Le composé $T_4(ONa)_4$ en solution aqueuse, est ajouté goutte à goutte à une solution aqueuse de trichlorure d'aluminium. Il se forme lentement un précipité qui peut être entièrement solubilisé dans le benzène. L'utilisation du nitrate ou du sulfate d'aluminium à la place du trichlorure ne modifie pas le résultat. La réaction réussit aussi avec des chlorures ou des nitrates d'autres métaux.

Il a été ainsi possible de préparer des polymétallophénylsiloxanes solubles dans le benzène et plusieurs autres solvants organiques avec les métaux suivants : fer, nickel, cobalt, chrome, manganèse, étain, titane, antimoine, magnésium et cuivre.

La composition ainsi que les masses moléculaires des produits obtenus sont indiquées dans le tableau I. Il s'agit toujours de produits de masses moléculaires modérées.

Tableau I.

Caractéristiques des polymétallophénylsiloxanes.

Métal.	% métal.	% Si.	Si/Me.	$\bar{M}n$.
Mg	1,02	18,1	15,4	1 950
Cu	2,64	19,5	16,8	5 150
Co	1,59	19,5	25,9	4 480
Ni	4,80	19,5	8,5	3 120
Fe	3,58	19,2	10,7	3 900
Cr	0,43	–	–	2 200
Ti	2,32	20,7	15,3	1 930
Mn	5,32	18,9	6,9	2 450
Sn	21,85	14,3	2,8	6 300
Sb	–	–	–	1 210

Les spectres infrarouges de tous les produits sont assez semblables. Ils comportent tous une bande à 920 cm^{-1} analogue à celle attribuée par Andrianov ([2]), à la liaison Ti—O d'un groupe Ti—O—Si, la bande vers 1045 cm^{-1} attribuée par Brown ([3]) à la liaison Si—O—Si de chaîne ouverte (hauts polymères) ainsi qu'une bande fine à 1130 cm^{-1} caractéristique des liaisons Si—O—Si des produits à structure en cage.

Les diagrammes de diffraction X sont caractéristiques de composés semi-cristallins dont la cristallinité dépend du métal. Il nous semble probable qu'il s'agisse de mélanges de composés.

Des préparations analogues ont déjà été décrites, en particulier par Andrianov et son école ([4]). Mais ces auteurs utilisaient toujours un ordre d'addition inverse : de ce fait ils observaient souvent la formation d'hydroxydes métalliques qui parfois (cas du nickel et du cobalt) ([5]) empêchaient l'introduction du métal dans le produit organosoluble : il est probable que ces difficultés provenaient de ce que les conditions de pH ont une influence importante sur le cours de la réaction.

A propos des composés de l'aluminium, quelques expériences préliminaires ont été effectuées, relatives aux paramètres de la réaction. Tout d'abord il a été observé que la précipitation du condensat, qui se poursuit pendant environ trois jours à température ordinaire, est d'autant plus rapide que la température est plus élevée.

Les résultats consignés dans le tableau II, relatifs à l'utilisation de $AlCl_3$, montrent que le pH a une influence déterminante sur la composition du condensat final : dans ces essais, la valeur du pH pris à la fin de l'addition des réactifs est fixée par la composition du mélange (rapport molaire Si/Al mis en œuvre) et par une addition éventuelle de soude après l'introduction du silanolate. L'influence du pH est confirmée par le résultat obtenu avec le nickel : une précipitation d'hydroxyde de nickel ayant été observée, le milieu a été acidifié par HCl puis l'introduction du silanolate poursuivie. La teneur du produit en nickel est alors beaucoup plus importante que celle du produit similaire au cobalt qui a été préparé sans acidification.

Les résultats consignés dans les trois dernières colonnes du tableau II montrent qu'en dehors du pH, la nature de l'anion a une influence sur la vitesse de la réaction plus que sur la composition du produit.

TABLEAU II.

Résultats relatifs à la préparation des polyaluminophénylsiloxanes.

Sel d'aluminium.	$AlCl_3$.	$AlCl_3$.	$AlCl_3$.	$Al(NO_3)_3$.	$Al_2(SO_4)_3$.
Rapport Al/Si des réactifs...	28	28	5	5	5
pH....................	2,5	2,9	3,82	3,76	3,87
Rendement..............	–	–	95,5	93,7	56
% Al..................	2,54	5,43	7,7	8,1	8,5
% Si..................	18,9	17,2	15,9	15,8	15,7
Si/Al produit............	7,2	3,3	1,99	1,88	1,78

Ce travail a bénéficié de l'aide de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique. M. Urbain et Mlle Lhuillier ont effectué des dosages et des mesures de masse moléculaire.

(*) Séance du 8 mai 1967.

(1) A. J. BARRY et H. N. BECK dans F. G. A. STONE et W. A. G. GRAHAM, *Inorganic Polymers*, Academic Press, New York, 1962, p. 305.

(2) K. A. ANDRIANOV et E. Z. ASNOVICH, *Vysokomolek-Soyedin*, 2, 1960, p. 136.

(3) J. F. BROWN Jr, L. H. VOGT Jr et P. J. PRESCOTT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 1120.

(4) K. A. ANDRIANOV, *Metalorganic Polymers*, Interscience, New York, 1965.

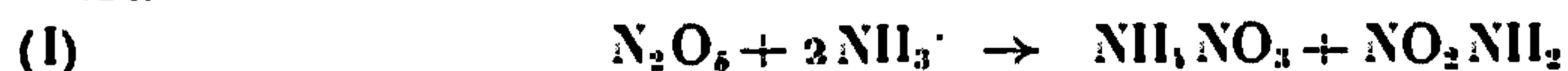
(5) K. A. ANDRIANOV et A. A. ZHDANOV, *Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R. otd. Khim. Nauk.*, n° 9, 1959, p. 1590.

(*Institut de Recherches sur la Catalyse, C. N. R. S.,*
39, *boulevard du Onze-Novembre* 1918, *Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Réactions entre l'ammoniac liquide et quelques sels de nitryle.* Note (*) de MM. **Pierre Vast** et **Joseph Heubel**, transmise par M. Georges Champetier.

Parmi sept sels de nitryle dont on a étudié la réaction avec l'ammoniac liquide à basse température, six donnent de la nitramide. En se basant sur les rendements un classement est possible. Ce classement est probablement en relation avec une ionisation plus ou moins marquée.

Une Note précédente (¹) montre que N_2O_5 réagit à basse température sur l'ammoniac liquide en donnant du nitrate d'ammonium et de la nitramide. La réaction



(I) $$N_2O_5 + 2NH_3 \rightarrow NH_4NO_3 + NO_2NH_2$$

paraît la plus probable. Elle confirme la structure ionique — nitrate de nitryle — de N_2O_5 solide.

On peut être frappé, d'autre part, par le fait que NO_2Cl, réagissant avec l'ammoniac ne donne pas de nitramide [(²), (³)] ce que nos propres essais ont confirmé. En effet le chlorure de nitryle se comporte comme $NO_2^+Cl^-$ ou $NO_2^-Cl^+$ suivant le partenaire associé (⁴) et l'examen des produits de réaction s'accorde avec la seconde polarisation lorsque ce partenaire est l'ammoniac.

Il nous a donc semblé intéressant d'utiliser une réaction du type (I) pour tester d'autres sels de nitryle et d'en établir un classement suivant le rendement en nitramide de cette réaction généralisée :



(II) $$ANO_2 + 2NH_3 \rightarrow ANH_4 + NO_2NH_2.$$

A notre connaissance seul le chlorure de nitryle [(²), (³)] a fait l'objet de tels essais, de même que le fluorure. Ainsi H. C. Mandell (⁵) a détecté de la nitramide en faisant réagir NO_2F sur NH_3 dans l'éther.

Une étude quantitative rigoureuse est impossible en raison de l'extrême fragilité de la nitramide, cependant en dosant ce réactif, après passage en solution aqueuse, on soustrait l'expérimentation aux aléas de l'extraction.

Nous avons néanmoins extrait la nitramide à chaque essai et calculé le rendement net. En effet dans le cas de NO_2BF_4 le dosage dans la solution aqueuse mère (potentiométrie) est très difficile en raison de la présence des ions, résultant de l'hydrolyse, qui masquent la nitramide. En appliquant toujours strictement le même mode opératoire nous avons pour une réaction donnée, réussi à maintenir sauf exception, le pourcentage de nitramide extraite avec une approximation de + ou — 5, sur des lots de trois ou quatre expériences, ce qui permet, dans le cas où le rendement brut est indéterminable de comparer les rendements nets et de supputer le rendement après la première opération pour NO_2BF_4.

La réaction (II) est conduite suivant un mode opératoire identique à celui utilisé en (¹). Le sel de nitryle, conservé à —196°, est incorporé à

l'état divisé par petites quantités dans de l'ammoniac en excès, partiellement solide et brassé par un agitateur dont la vitesse est comprise entre 400 et 1200 tr/mn suivant la violence de la réaction. La finesse des grains joue un rôle important et ceci nous a amenés dans le cas de NO_2Cl à utiliser une technique particulière de broyage, puis de tamisage à —196°. NO_2Cl est congelé en gouttes et broyé sous une couche d'azote liquide. Le tamisage est effectué dans un appareil analogue à celui décrit en [1] dans lequel on loge à l'endroit de la butée annulaire deux toiles croisées en acier inox, serties dans un manchon de matière plastique.

TABLEAU I.

	Masse utilisée (g).	Rendement après passage en phase aqueuse (%).	Rendement d'extraction (%).	Rendement total net (%).	Masse de NO_2NH_2 extraite (*) (mg).
N_2O_5	100 à 200	–	–	18 à 22	–
	10,8	61,5	30	18	1120
	15	62	29	18	1560
	6,5	65	35	23	860
NO_2BF_4	11	43 ?	35 ?	15,5	800
	13			14,3	870
	9,3			12,7	550
NO_2ClO_4	19	–	–	13	1040
	13	–	–	13,5	740
	15	–	–	11	710
	9,5	40	34	13,7	550
	13	38,5	35,5	13,8	760
	15	39	33	13	830
FSO_3NO_2	16,5	32	–	–	–
	12	32	37	12	620
	18	31,6	33	10,4	800
	26	32	40	12,7	1420
$S_2O_7(NO_2)_2$	13	–	–	7,3	440
	28	–	–	7,8	1000
	16	28	32	8,7	650
	15,5	29	34	9,8	710
	19	26,5	29	7,5	660
$NO_2Cl, 2SO_3$	23	–	–	5	290
	13	–	–	3,3	110
	27	–	–	1,4	100
	15	6,5	22	1,4	50
	14	8	10,5	0,85	30
NO_2Cl	23	0	0	0	0
	5	0	0	0	0

(*) Essais antérieurs.

Un piston en aluminium portant des alvéoles irrégulières sur sa face plane inférieure et grossièrement ajusté au diamètre intérieur du manchon, permet, par rotation autour de son axe vertical de faire passer la poudre par le tamis. Ce piston est refroidi préalablement à —196°. Dans ces condi-

tions aucune attaque n'est décelable après tamisage. D'ailleurs il reste toujours un résidu de poudre sur le tamis de sorte qu'une pollution même en cas d'attaque superficielle est impossible.

En raison de cette technique particulière les masses de NO_2Cl utilisées ne peuvent être évaluées qu'à 1 g près alors que dans les autres cas, les pertes par adhérence sont faibles, les produits étant bien pulvérulents, ce qui permet de considérer que les masses introduites sont connues à $\pm 0,1$ g près. La masse de nitramide extraite est déterminée à 0,01 g près.

Le dosage de la nitramide se fait par potentiométrie suivant [(1), (6)] légèrement modifié, sur une prise de solution aqueuse préalablement neutralisée par l'acide nitrique de manière à se trouver vers pH 3. Le perchlorate de nitryle est obtenu d'après la méthode de Goddard, Hughes et Ingold (7), le chlorodisulfate est préparé soit par synthèse sans solvant (8), soit en présence de solvant (9), le fluorosulfate et le disulfate de nitryle sont obtenus suivant les indications de (7). Enfin NO_2BF_4 est un produit commercial « Ozark-Mahoning ». Signalons enfin que les volumes de solutions traitées et le nombre d'extractions étant du même ordre de grandeur dans chaque cas, le rendement d'extraction subit une baisse sensible lorsque le rendement brut est faible (cas 6).

Les résultats expérimentaux sont reportés dans le tableau I.

On ne peut, en raison de la fragilité de la nitramide, attribuer pour le moment qu'une signification semi-quantitative à ces résultats. Il semble d'après cela que l'ionisation dans l'ammoniac en A^- et NO_2^+ décroît dans le sens NO_2NO_3, NO_2BF_4, NO_2ClO_4, NO_2FSO_3, $(NO_2)_2S_2O_7$, $NO_2S_2O_6Cl$, NO_2Cl et cette décroissance pourrait être en relation avec la structure plus ou moins ionique de ces sels de nitryle, qui peut se répercuter sur le pouvoir nitrant. En effet N_2O_5 et les composés résultant d'une coordination avec un acide de Lewis tels que NO_2BF_4 (10) sont connus comme étant de bons agents nitrants. Alors que NO_2Cl en absence d'acide de Lewis réagit mal.

Nous renonçons pour le moment à une interprétation plus poussée. D'autres essais sont en cours.

(*) Séance du 8 mai 1967.

(1) P. Vast et J. Heubel, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5799.
(2) H. Batey et H. Sisler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1952, p. 3207.
(3) R. S. Shineman, *Univ. Microfilms* (*Ann. Arbor. Mich.*), 58.2104, 90 (L. C. Card. No. Mic. 58.2104); *Dissert. Abstr.*, 18, 1958, p. 2175-2176.
(4) M. Schmeisser, *Angew. Chem.*, 67, 1955, p. 497.
(5) H. C. Mandell, U. S. n° 3071.438 (23-190), 1963.
(6) C. Canis, *Thèse*, Lille, 1963.
(7) D. R. Goddard, E. D. Hughes et G. K. Ingold, *J. Chem. Soc. London*, 1950, p. 2559.
(8) B. Vandorpe et J. Heubel, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6619.
(9) G. H. Weinreich, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2820.
(10) J. J. Kuhn et G. A. Olah, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 4564.

(*Laboratoire de Chimie minérale* C. 8, *Faculté des Sciences de Lille*, B. P. n° 36, *Lille-Distribution, Nord.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Acétals cycliques des chlorhydrines du glycérol. Chloration par* $SOCl_2$ *des acétals cycliques du glycérol.* Note (*) de MM. **Jacques Gelas** et **René Rambaud**, présentée par M. Georges Champetier.

Les *cis* et *trans*-chlorométhyl-4 méthyl-2 dioxolannes-1.3 se différencient nettement par leurs spectres de R.M.N. Ils peuvent être obtenus par chloration de leurs homologues hydroxylés.

La chloration, dans les mêmes conditions, des hydroxy-5 méthyl-2 dioxannes-1.3 conduit surtout aux sulfites *cis* et *trans*. Les *cis* et *trans*-chloro-5 méthyl-2 dioxannes-1.3 ont été obtenus à partir de la chlorhydrine symétrique du glycérol.

A. Chlorométhyl-4 méthyl-2 dioxolannes-1.3 *cis* et *trans*. — En 1962, Triggle et Belleau [3] ont montré que le chlorométhyl-4 méthyl-2 dioxolanne-1.3 connu depuis Willfang [1] et Fourneau [2] est en fait un mélange de deux isomères *cis* et *trans*. Bien que n'ayant pas séparé les deux isomères, ces auteurs, par hydrogénolyse de leur mélange, ont pu accéder à celui des *cis* et *trans*-diméthyl-2.4 dioxolannes-1.3.

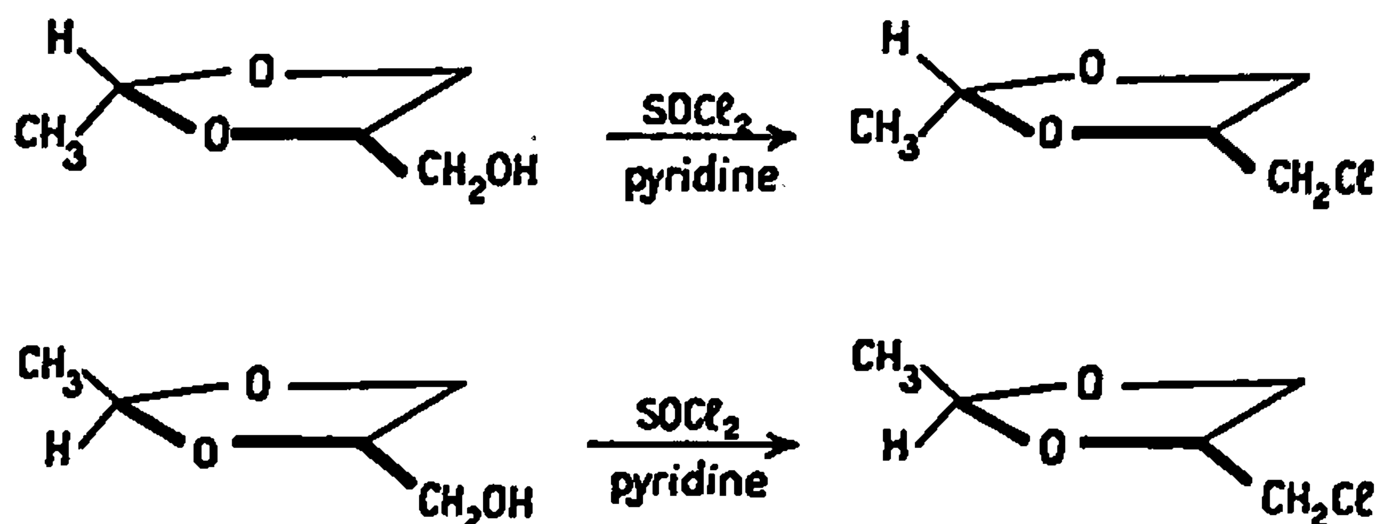
Nous avons nous-mêmes effectué la synthèse des deux stéréoisomères par distillation azéotropique, en milieu benzénique, d'α-monochlorhydrine du glycérol et de paraldéhyde, en présence d'acide paratoluène sulfonique catalyseur :



La chromatographie en phase vapeur (C.P.V.) du mélange, effectuée sur diverses phases stationnaires, montre effectivement deux pics distincts en proportions sensiblement équivalentes.

Un spectre de R.M.N. [4] effectué sur ce mélange, révèle un dédoublement des signaux correspondants au couplage des protons méthyliques (*b*) avec le proton (*a*).

Afin de caractériser sans ambiguïté la structure propre à chacun des produits responsables des pics repérés à la C.P.V., nous avons réalisé la chloration de chacun des stéréoisomères hydroxylés dont nous avions déterminé antérieurement la configuration [5] :



Les acétals étant affectés par un milieu acide, il convient d'opérer en présence de pyridine anhydre.

La C.P.V. de (I), obtenu pur, permet d'affirmer que le produit *cis* est celui qui présente la plus faible rétention, comme on avait déjà pu le constater pour l'homologue hydroxylé.

Un spectre de R.M.N. permet d'attribuer certains signaux du spectre du mélange à l'isomère *cis*. On vérifie ainsi ce que nous avions précédemment noté ([5]), à savoir que lorsqu'on passe du dérivé *trans* (II) au dérivé *cis* (I) le signal dû au proton isolé (*a*) du groupement éthylidène est déplacé vers les champs forts, tandis que le signal dû aux protons méthyliques (*b*) l'est vers les champs faibles :

	Quadruplet (*a*).	Doublet (*b*).
(II) $\delta(10^{-6})$...........	5,10	1,29
(I)....................	4,98	1,33

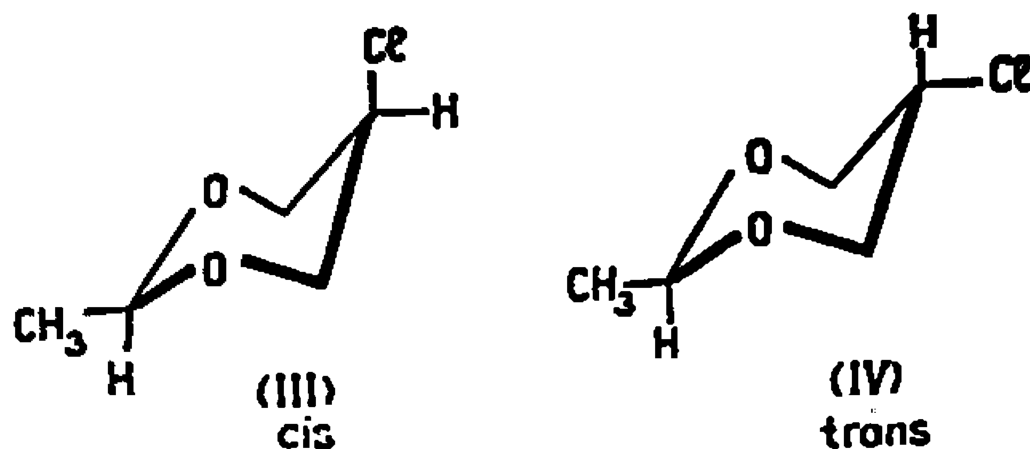
B. Chloro-5 méthyl-2 dioxannes-1.3 *cis* et *trans*. — La littérature fournit fort peu d'indications concernant ces acétals. A notre connaissance, seul Tsatsas ([6]) semble en avoir préparé des échantillons, sans toutefois y avoir décelé d'isomères *cis* et *trans*. Reprenant ses travaux, nous espérions accéder à la substance ($É_{12}$ 50-52°), constituée probablement, en fait, de ces deux isomères.

En premier lieu il convient de se procurer la chlorhydrine symétrique du glycérol, selon une méthode mise au point par Fairbourne ([7]) et reprise par Tsatsas ([6]), méthode longue et dont les résultats sont la plupart du temps décevants ([10]).

L'acétalisation de la chlorhydrine par le paraldéhyde en présence d'acide paratoluène sulfonique catalyseur, conduit à un mélange de deux substances qu'une distillation sur colonne à bande tournante permet de séparer en deux constituants chromatographiquement purs,

(III) $É_{12}$ 41°; d_4^{22} 1,152; n_D^{22} 1,4375;
(IV) $É_{12}$ 75°; d_4^{22} 1,195; n_D^{22} 1,4556.

On peut leur attribuer les structures suivantes :

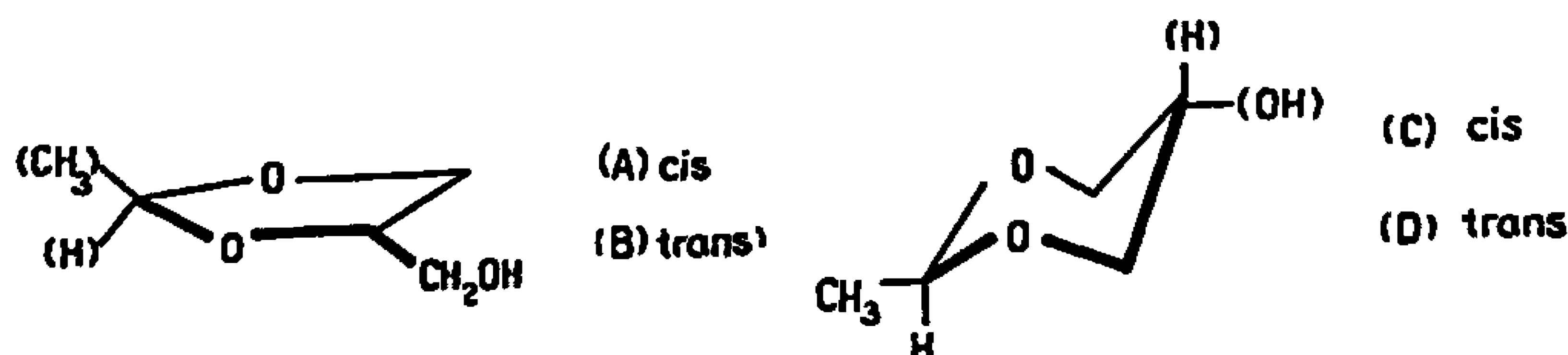


Analyses :

	C %.	H %.	O %.	Cl %.
Trouvé pour (III)...........	44,10	6,79	23,53	25,97
» » (IV)............	45,27	6,23	23,51	24,93
Calculé pour $C_5H_9ClO_2$.......	43,95	6,59	23,44	26,01

L'attribution des structures est justifiée par l'étude des spectres infrarouges (qui permettent en particulier de reconnaître l'enchaînement —C—O—C—O—C— de la fonction acétal) et de R.M.N. (qui montrent en particulier la présence du groupement éthylidène CH_3—CH<). Des vérifications chimiques sont possibles; les réactions de déchlorhydratation, qui feront l'objet d'une publication prochaine et la chloration des homologues hydroxylés sont démonstratives.

C. CHLORATION DES HYDROXY-5 MÉTHYL-2 DIOXANNES-1.3 *cis* ET *trans*.— Par chloration, au moyen de $SOCl_2$ en présence de pyridine anhydre, du mélange des quatre isomères hydroxylés, formés à partir de paraldéhyde et de glycérol :



on accède à un mélange de quatre substances. L'étude par C.P.V., sur différentes phases stationnaires, permet d'identifier ces quatre substances à (I) et (II), d'une part et à (III) et (IV), d'autre part.

Cependant, le rendement anormalement médiocre en (III) et (IV) attira notre attention sur les résidus importants de distillation.

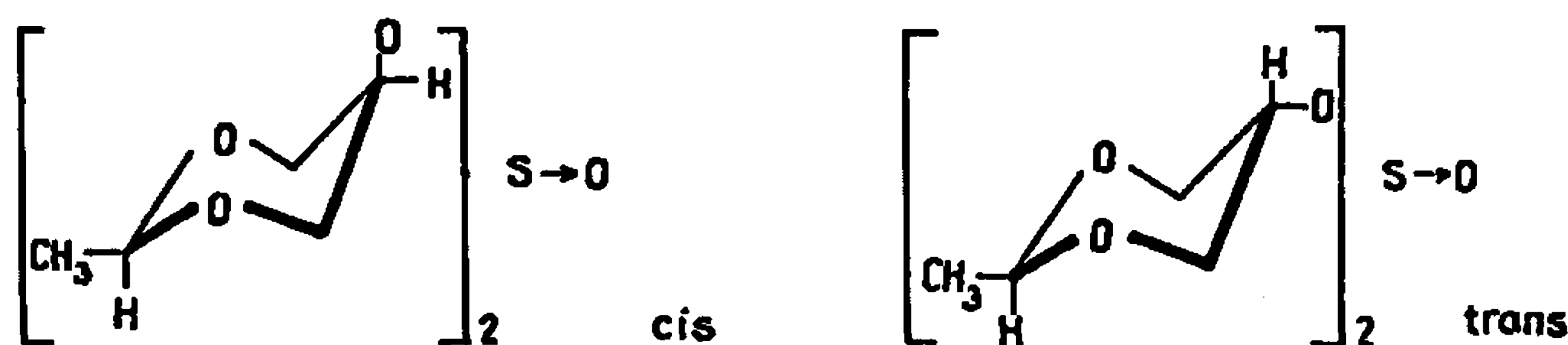
Reprenant la chloration, non plus sur le mélange des quatre isomères, mais sur (C) et (D) isolément purs, nous avons obtenu deux substances cristallisées (III') et (IV') :

$F_{(III')} = 116\text{-}117$, $F_{(IV')} = 95\text{-}96$ (éther de pétrole-benzène).

Analyses :

	C %.	H %.	Cl %.	S %.	O % mesuré par différence.
Trouvé pour (III')	42,57	6,53	1,55	10,71	38,64
	42,74	6,56	1,48	10,76	38,46
» » (IV')	42,89	6,86	1,43	11,23	37,59
	42,87	6,77	1,55	11,12	37,69

On peut penser que ces dérivés inattendus sont des sulfites :



(Analyse calculée % pour $C_{10}H_{18}O_7S$: C 42,55; H 6,38; S 11,35; O 39,72.)

Les spectres infrarouges et de R.M.N. de (III') et de (IV') sont en faveur de telles hypothèses (8).

De tels dérivés se forment parfois dans les chlorations par $SOCl_2$; en particulier, Stille et Sonnenberg (9) en ont récemment observé la production dans l'action de $SOCl_2$ sur les norbornéols endo et exo.

(*) Séance du 17 avril 1967.

(1) G. Willfang, *Ber. der Chem. Ges.*, 74 B, 1941, p. 145.

(2) J. P. Fourneau et S. Chantalou, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1945, p. 845.

(3) D. J. Triggle et B. Belleau, *Can. J. Chem.*, 40, 1962, p. 1201.

(4) Les spectres de R.M.N. ont été pris dans le CCl_4 et exprimés en 10^{-6} par rapport au tétraméthylsilane choisi comme référence interne. Appareil « Varian » A 60.

(5) J. Gelas et R. Rambaud, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 128.

(6) G. Tsatsas, *Ann. Pharm. franç.*, 8, 1950, p. 273.

(7) A. Fairbourne, C. S. Gibson et W. R. Stephens, *J. Chem. Soc.*, 1931, p. 456.

(8) Les spectres de R.M.N. de (III') et de (IV') ont été pris dans le benzène.

(9) J. K. Stille et F. M. Sonnenberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 4915.

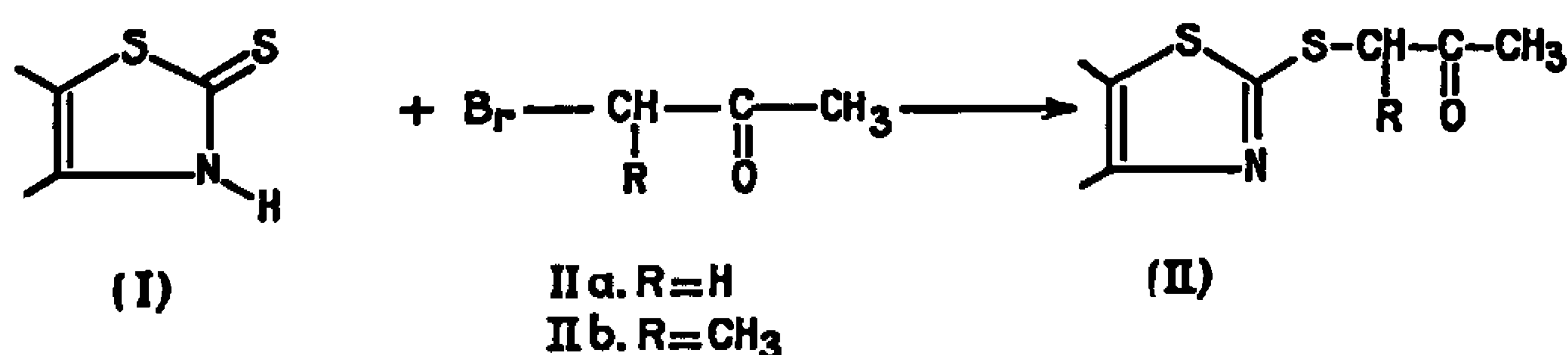
(10) Cette partie de notre travail a été effectuée en collaboration avec M. M. Teppaz-Misson.

(*Laboratoire de Chimie organique 1, Faculté des Sciences, 17 ter, rue Paul-Collomp, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité de la Δ_4-thiazolinethione-2 vis-à-vis des cétones et des aldéhydes halogénées.* Note (*) de MM. **Pierre Bastianelli, Michel Chanon** et **Jacques Metzger**, transmise par M. Georges Champetier.

La réaction des cétones α-halogénées et des aldéhydes α-halogénés sur la Δ_4 thiazolinethione-2 se produit sur la fonction thione. Les aldéhydes α-halogénés réagissent par leur fonction carbonyle tandis que les cétones α-halogénées réagissent au niveau de l'atome de carbone porteur de l'halogène. On décrit les produits de réaction de la Δ_4-thiazolinethione-2 sur le chloro-2 éthanal, le bromo-2 propanal, la bromo-I propanone et la bromo-3 butanone-2.

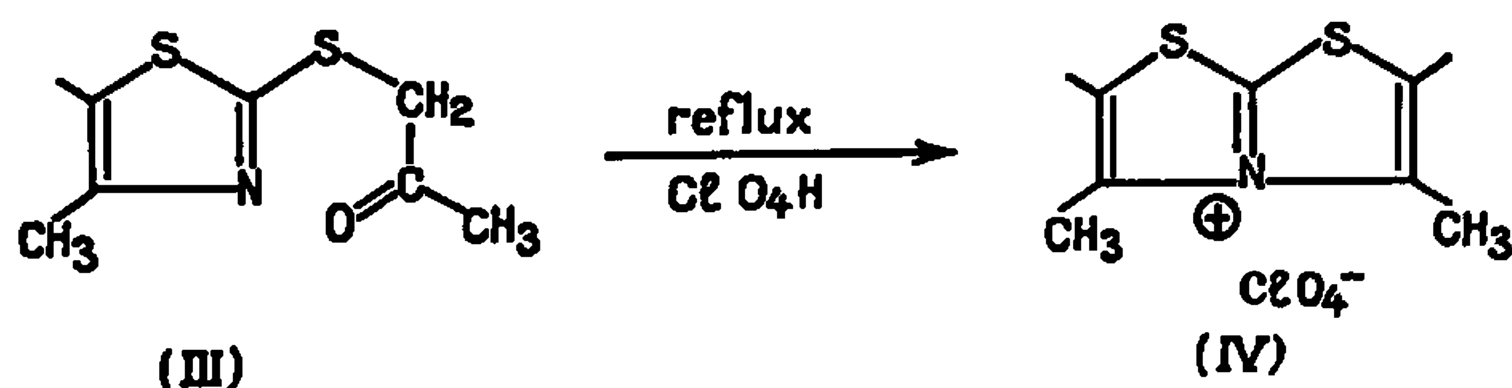
La bromo-1 propanone et la bromo-3 butanone-2 réagissent sur la Δ_4-thiazolinethione-2 conformément à la réactivité générale des cétones α-halogénées vis-à-vis des nucléophiles [1].



La structure des composés du type (II) est établie par spectrométrie ultraviolette : ils absorbent dans la région de 275 mμ [2], par spectrométrie infrarouge (présence de la fonction carbonyle, et des vibrations du cycle thiazolique) [3] et par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire du proton [4].

La réaction de ces cétones α-bromées sur la Δ_4-thiazolinethione-2 a été réalisée dans les conditions suivantes : la Δ_4-thiazolinethione-2 (I) et la cétone α-halogénée sont mises en solution dans le méthanol, puis on laisse reposer le mélange pendant 36 h à la température ambiante. Après l'obtention de l'acide conjugué des composés (II) il suffit de passer en milieu alcalin pour libérer la base. Les rendements obtenus sont de 55 %.

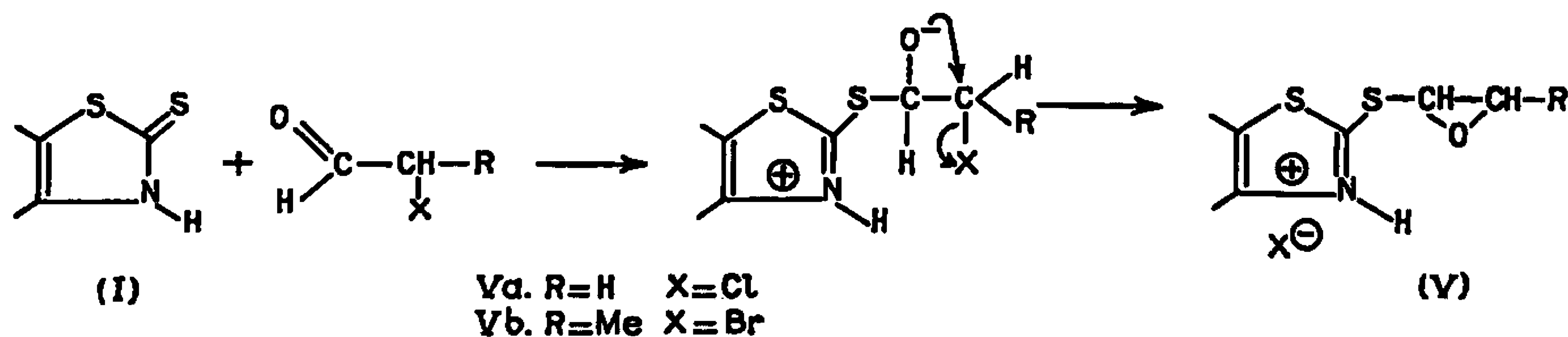
Ces composés acétonylthio-2 thiazoles peuvent conduire à des sels de thiazolium par cyclisation intramoléculaire ainsi que l'a décrit C. K. Bradsher [5] dans le cas du méthyl-4 acétonylthio-2 thiazole (III).



Le spectre de résonance magnétique nucléaire protonique de ce composé (IV) (acide trifluoroacétique) est très simple : un singulet à $2{,}94.10^{-6}$

(signal des six protons des deux méthyles) et un autre singulet à $7,57.10^{-6}$ (signal des deux protons en -2 et -6).

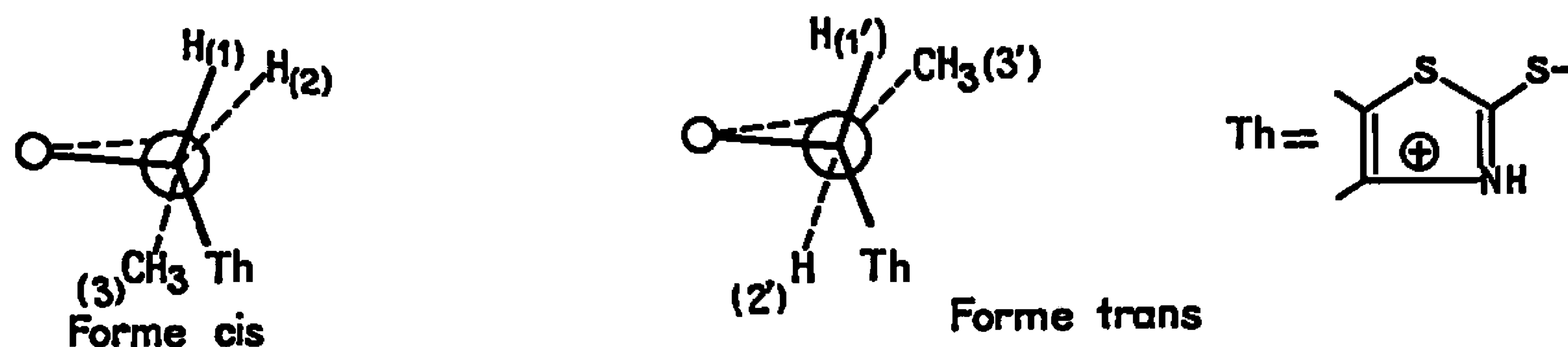
Le comportement des aldéhydes α-halogénéés est très différent car l'attaque du réactif nucléophile a lieu sur le carbone carbonylique. Les travaux de A. Kirrmann [6] permettent de prévoir pour nos produits réactionnels les structures décrites par l'équation ci-dessous :



Le groupement époxydique du chlorure d'époxyéthylthio-2 thiazolium (V*a*) se caractérise en spectrométrie infrarouge par une bande d'absorption à 3 040 cm^{-1} due au méthylène terminal et une bande à 1200 cm^{-1} due probablement aux vibrations planes du cycle époxydique. Ce groupement époxydique présente un spectre de R. M. N. protonique du type A. B. X dont la résolution a donné les résultats suivants :

$\lvert J.A.B \rvert = 13,3$ Hz,	$X = 6,95.10^{-6}$
$\lvert J.A.X \rvert = 7,1$ »	$A = 4,68$ »
$\lvert J.B.X \rvert = 3,5$ »	$B = 4,29$ »

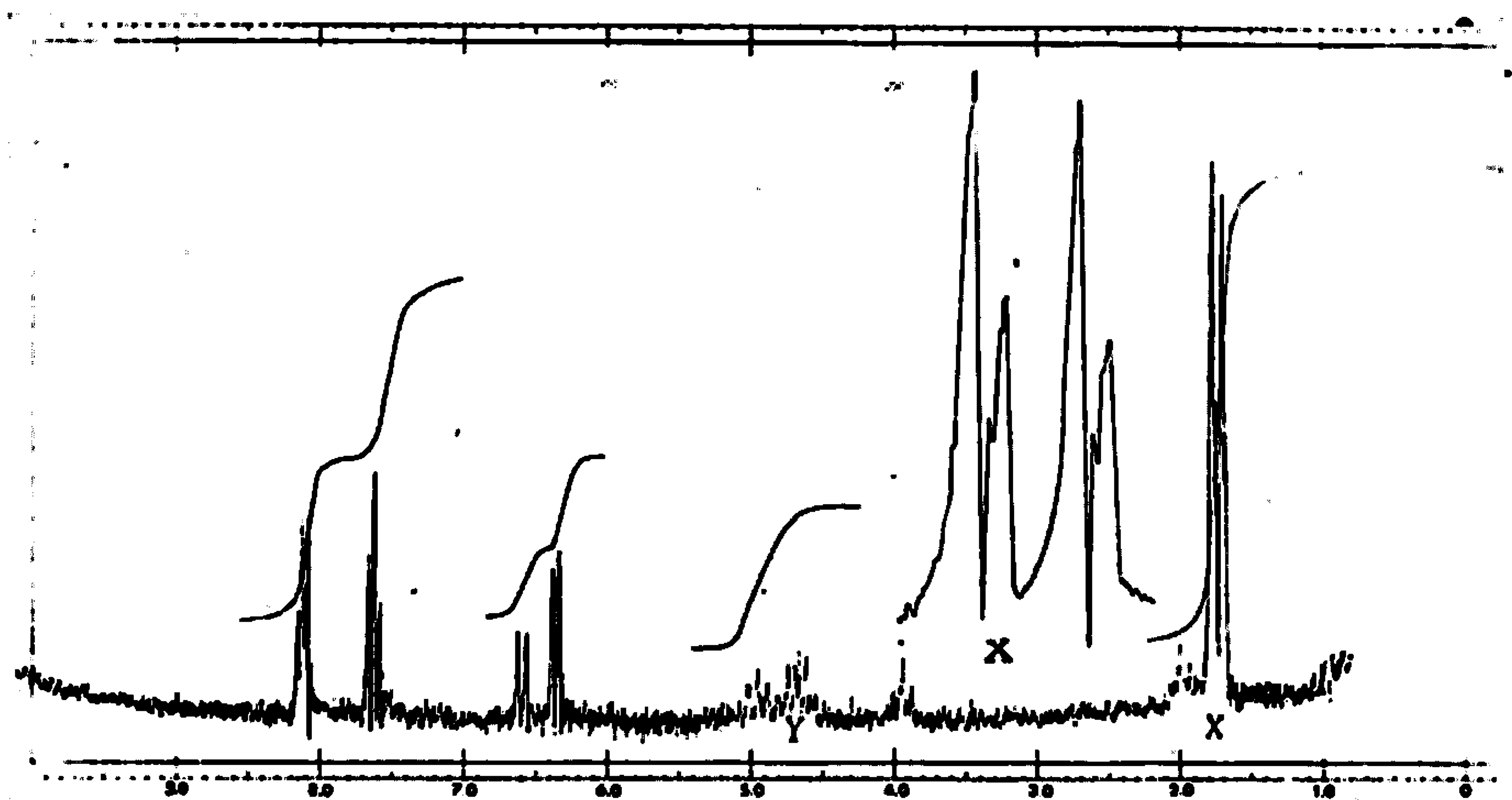
Le spectre de R. M. N. protonique du bromure d'(époxy-1', -2' propyl)-1' thio-2 thiazolium (V*b*) permet de mettre en évidence l'existence de deux isomères par rapport au plan du cycle époxydique, dont les configurations sont représentées ci-dessous :



Le spectre enregistré sur un appareil « Varian HA 100 », dans l'acide trifluoroacétique est reproduit sur la figure 1.

L'hydrogène $H_{(1)}$ le plus démasqué correspond à la forme *cis*, car dans les composés époxydiques la constante de couplage des hydrogènes dans la forme *cis* est supérieure à celle des hydrogènes dans la forme *trans* [7]. Le signal du proton $H_{(1)}$ apparaît donc à $6,6.10^{-6}$ et celui de $H_{(1')}$ à $6,35.10^{-6}$ et l'on observe J $H_1 H_2 = 6$ Hz, J$H_{1'}$, $H_{2'} = 4$ Hz. Les hydrogènes $H_{(2)}$ et $H_{(2')}$ apparaissent sous la forme d'un massif assez complexe entre 4,5 et 5.10^{-6}. Enfin à $1,7.10^{-6}$ on distingue les signaux des groupe-

ments $—CH_{3(3)}$ et $—CH_{3(3')}$ de la forme *cis* et de la forme *trans*. Chacun donne un doublet, l'aggrandissement de la partie A permet de bien les distinguer. L'intégration effectuée sur les protons $H_{(1)}$ et $H_{(1')}$ donne 68 % de composé *trans* et 32 % de composé *cis*.



La réaction de ces aldéhydes α-halogénés sur la Δ_4 thiazolinethione-2 a été réalisée dans les conditions suivantes : la Δ_4-thiazolinethione-2 et l'aldéhyde α-halogéné sont chauffés à reflux dans du nitrométhane pendant 30 mn en présence de dioxanne. Les composés (V*a*) et (V*b*) précipitent dans le milieu réactionnel.

L'étude qui précède a permis de mettre en évidence la différence de comportement des aldéhydes et des cétones α-halogénés vis-à-vis d'un réactif nucléophile : la Δ_4-thiazolinethione-2. Elle conduit d'autre part à la préparation de composés qui peuvent être des intermédiaires permettant d'accéder à des sels de dithiazolium.

(*) Séance du 24 avril 1967.

(1) B. Tchoubar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 1363.
(2) A. Chambonnet, *Thèse, Sciences*, Marseille, 1962.
(3) P. Bastianelli, M. Chanon et J. Metzger, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
(4) P. Bastianelli, *Thèse Sciences*, Marseille (à paraître).
(5) C. K. Bradsher, D. F. Lohr, Jr et W. J. Jones, *Tétrahedron*, 22, 1965, p. 1723-1725.
(6) A. Kirrmann, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 657.
(7) J. J. Riehl, J. M. Lehn et F. Hemmert, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 224.

(Laboratoire de Chimie organique A, Faculté des Sciences, Section Saint-Jérôme, Marseille, 13e, Bouches-du-Rhône.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcaloïdes stéroïdiques* (¹). *Transposition du squelette des amino-3-Δ^5-stéroïdes en milieu acide. Obtention de dérivés du* A-nor D-homo *androstane*. Note (*) de MM. **François Frappier, Qui Khuong-Huu, François-Xavier Jarreau, Jean Hannart** et **Robert Goutarel**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Le traitement, par l'acide sulfurique à 0°, de l'amino-3 α prégnène-5 one-20 conduit, par transposition du squelette stéroïdique, à la *bis-nor*-18.19 diméthyl-5 β.14 β amino-3 α prégnane-10 α ène-13 one-20, dont la structure est démontrée par transformation en *bis-nor*-18.19 diméthyl-5 β.14 β androstane-10 α.13 β dione-3.17. Le même traitement de la diméthylamino-3 β prégnène-5 one-20 conduit, en majorité, à la *bis-nor*-18.19 diméthyl-5 β.14 β diméthylamino-3 β prégnane-10 β ène-13 one-20 dont la stéréochimie A/B *cis* résulte d'une forte interaction, au cours de la réaction, entre le groupe diméthylamino-3 β et le méthyl-5 β.

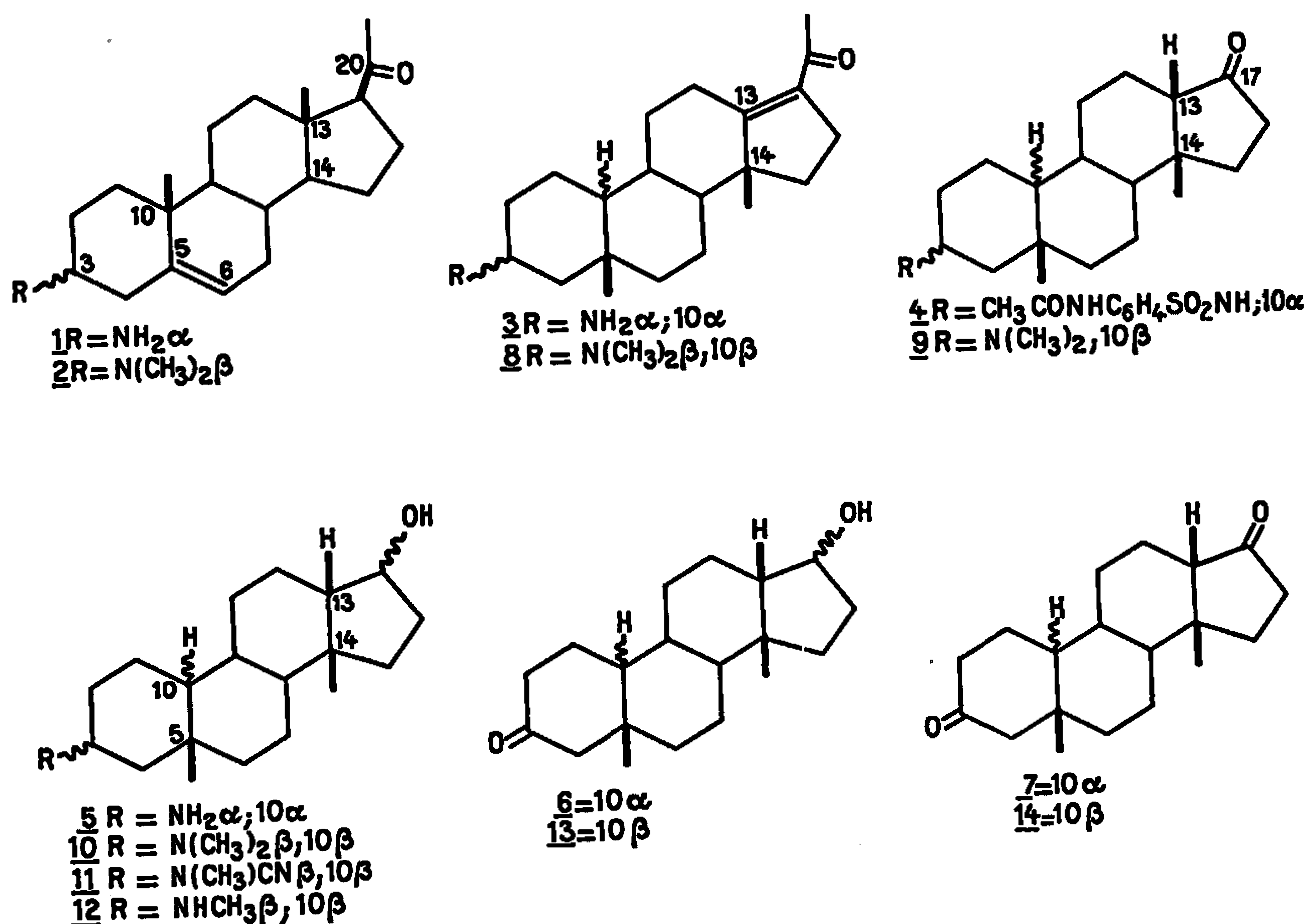
La démonstration de la structure (²) de l'isoconessine (³), produit de transposition de la conessine dans l'acide sulfurique à 0°, nous a conduit à considérer le rôle important joué par les substituants azotés au cours de la transposition du squelette stéroïdique. D'une part, la contrainte stérique imposée par la présence de l'hétérocycle azoté dans l'alcaloïde stabilise la double liaison en 8.9, et, d'autre part, la forte interaction entre le groupe diméthylamino-3β et le méthyl-5β, dans une configuration A/B *trans*, qui devrait être le résultat normal d'un mécanisme de transposition concerté, est responsable de la stéréochimie A/B *cis* de l'isoconessine (⁴).

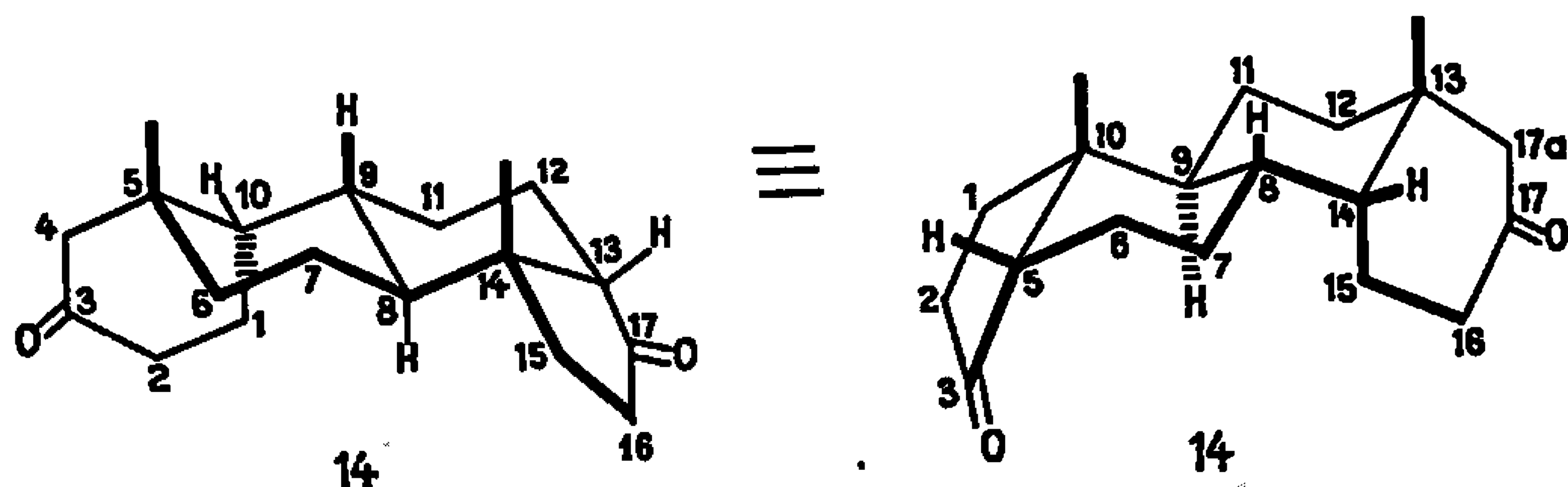
Il était donc important d'étudier la transposition d'amino-3-Δ^5-stéroïdes ne comportant pas d'hétérocycle azoté, afin de n'examiner que le seul rôle joué, éventuellement, par la configuration 3 α ou 3 β de l'amine. Deux alcaloïdes, l'holamine (⁵) et la méthylholaphylline (⁶), respectivement amino-3 α et diméthylamino-3 β prégnène-5 one-20 conviennent particulièrement à cette étude et l'on pouvait espérer que la présence d'une fonction cétone en 20 contribuerait à la stabilisation finale de la double liaison, ce qui ne semble pas être le cas des amino-3 androstène-5 ou des amino-3 cholestène-5.

L'holamine 1, dissoute dans l'acide sulfurique à 0° (1 h avec agitation) conduit au dérivé 3, $C_{21}H_{33}ON$ (⁷), F 137-141° (éther de pétrole), $[\alpha]_D + 84°$, spectre infrarouge : cétone conjuguée à 1612 et 1670 cm^{-1}; spectre ultraviolet (éthanol) : λ_{max} 257 mμ, ε 11180; spectre de R. M. N. : singulets des méthyles 18, 19 et 21 à τ 9,13, 9,00 et 7,77.

L'oxime de 3, $C_{21}H_{34}ON_2$, F 221° (acétate d'éthyle), $[\alpha]_D + 90°$, a été traitée, en solution pyridinique, par le chlorure de l'acide *p*-acétamidotoluènesulfonique (⁸). Après hydrolyse acide du produit de transposition de l'oxime (SO_4H_2/dioxanne/eau) on isole la cétone 4, $C_{27}H_{38}O_4N_2S$, F > 300° (éthanol absolu); spectre infrarouge : C=O à 1730 cm^{-1}, CH_3CONH à 1685 cm^{-1}, benzène disubstitué à 1590 cm^{-1}, —SO_2NH—

à 1310 cm^{-1}. L'hydrogénolyse du groupe sulfamide, réalisée par $AlLiH_4$ dans un mélange de diglyme et de tétrahydrofuranne anhydres (130-140°/72 h) conduit au mélange des deux aminoalcools 5 (hydroxy-17 α et hydroxy-17 β), La désamination de 5, par la méthode de Ruschig ([9]) donne le mélange





des deux dérivés céto-3 hydroxy-17, 6, qui n'ont pas été séparés, mais oxydés directement (acétone/réactif sulfochromique) en la dicétonc 7, $C_{19}H_{28}O_2$, F 168-169° (sublimée), $[\alpha]_D + 48°$; spectre infrarouge : C=O à 1738 et 1710 cm^{-1}; courbe de dichroïsme circulaire : λ_{max} 287, 296, 306, 317 mμ, $\Delta\varepsilon$ + 0,75, + 1,35, + 1,63, + 1,15, parfaitement identique (spectre infrarouge et dichroïsme circulaire) au produit récemment obtenu par Levisalles ([10]) par transposition du squelette de l'androstènc-5 diol-3 β.17 β, dans l'acide fluorhydrique.

La dicétone 7 est donc la *bis-nor*-18.19 diméthyl-5 β.14 β androstane-10 α.13 β dione-3.17, identique à la A-*nor* D-*homo* androstanc-5 β.14 α dione-3.17.

La même série de réaction a été réalisée à partir de la méthylholaphylline 2, dont la transposition dans l'acide sulfuriquc à 0° conduit à la

cétone conjuguée 8 (75 %) accompagnée d'une faible quantité de son épimère en 10. Les deux épimères ont été séparés par chromatographie sur alumine, le composé le plus polaire, élué par de l'éther, étant le dérivé 8, $C_{23}H_{37}ON$, F 97-101° (éther de pétrole), $[\alpha]_D + 112°$; spectre infrarouge : C=O conjugué à 1650 et 1617 cm^{-1}; spectre ultraviolet : λ_{max} 258 mμ, ε 12 300; spectre de R. M. N. : singulets des méthyles 18, 19 et 21 à τ 9,00, 8,98 et 7,77; singulet de $N(CH_3)_2$ à ε 7,75. L'oxime de 8, $C_{23}H_{38}ON_2$, F 173-175° (acétate d'éthyle), $[\alpha]_D + 74°$, traité dans les conditions de la transposition de Beckmann, suivie d'hydrolyse acide, conduit à l'aminocétone 9, $C_{21}H_{35}ON$, F 125-127° (éther), $[\alpha]_D + 133°$; spectre infrarouge : C=O à 1735 cm^{-1}; spectre de R. M. N. : singulets des méthyles 18, 19 à τ 9,00 et 8,85, singulet de $N(CH_3)_2$ à τ 7,75; courbe de dichroïsme circulaire : λ 296, 306, 316 mμ, Δε + 2,81, + 2,96, + 1,71, positive et confirmant l'enchaînement *cis* du cycle C et du cycle D comportant une fonction cétone en 17.

La transformation de la fonction diméthylamino-3β de 9, en fonction cétone a été réalisée à partir du mélange des deux aminoalcools 10, épimères en 17 obtenus par réduction de 9 (BH_4Na/méthanol). Le traitement par le bromure de cyanogène, dans le benzène anhydre, conduit aux « cyanamides » 11, dont l'hydrolyse alcaline (potasse alcoolique 6 *n*, reflux, 48 h) donne les deux épimères en 17, du composé méthylamino-3β, 12. La désamination de 12, selon la technique de Ruschig (9), conduit aux cétones correspondantes 13, dont la courbe de dichroïsme circulaire positive : λ 293, 302, 312 mμ, Δε + 0,51, + 0,51, + 0,31, est compatible avec une jonction *cis* des cycles A et B, avec un méthyl-5β axial et un hydrogène en 10β équatorial, par rapport au cycle B. La courbe de dichroïsme circulaire des deux cétoalcools 6 correspondant à la désamination des aminoalcools 5, provenant de l'holamine est, par contre, négative, ce qui confirme une jonction A/B *trans*, dans le dérivé de transposition de cet alcaloïde.

L'oxydation chromique des deux aminoalcools épimères 13, conduit à la dicétone 14, $C_{19}H_{28}O_2$, F 196-198° (éther de pétrole), $[\alpha]_D + 206°$; spectre infrarouge : C=O à 1712 et 1738 cm^{-1}; spectre de R. M. N. : singulets des méthyles 18 et 19 à τ 8,83 et 8,90; courbe de dichroïsme circulaire fortement positive : λ 287, 295,5, 304,5, 315 mμ, Δε + 2,79, + 3,75, + 3,83, + 2,26, confirmant les enchaînements A/B *cis* et C/D *cis* de la *bis-nor*-18, 19 diméthyl-5β.14β androstane-10β.13β dione-3.17.

Il est donc démontré que, au cours de la transposition du squelette des amino-3-Δ^5-stéroïdes, l'encombrement produit par le groupe amine joue un rôle important dans la stéréochimie du produit final de la réaction. Alors qu'une fonction amine axiale en 3 ne modifie pas le cours de la transposition concertée des différents éléments du squelette du stéroïde, la présence d'un groupe diméthylamino-3β se traduit par une très forte

interaction avec le groupe méthyl-5 β dans une éventuelle configuration A/B *trans*. Il s'ensuit que, dans ce dernier cas, le mécanisme ne peut plus être totalement concerté, puisque l'hydrogène en 10 β ne peut résulter du transfert de l'hydrogène 9 α. La stéréochimie de l'enchaînement des cycles B et C n'est pas déterminée, mais l'étude des modèles moléculaires montre que la dicétone 14 a vraisemblablement une conformation *cis-syn-trans-anti-cis* et est l'équivalent de la A-*nor* D-*homo* androstane-5 β.14 β dione-3.17.

(*) Séance du 24 avril 1967.

(1) Alcaloïdes stéroïdiques LXIII : X. Lusinchi et G. Roblot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967 (sous presse).

(2) Ph. Devissaguet, Mlle M. Pais, F. X. Jarreau, Q. Khuong-Huu et R. Goutarel, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 1073.

(3) S. Siddiqui, *Proc. Indian Acad. Sc.*, 2 A, 1935, p. 426.

(4) Ph. Devissaguet, *Thèse Doctorat ès sciences*, Paris, 1967.

(5) M.-M. Janot, A. Cavé et R. Goutarel, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 559.

(6) M.-M. Janot, A. Cavé et R. Goutarel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 896.

(7) Les produits décrits donnent des analyses centésimales satisfaisantes. Les points de fusion pris en tube capillaire sont corrigés. Les spectres infrarouges sont déterminés sur une suspension des produits dans le nujol. Les spectres ultraviolets sont déterminés en solution éthanolique. Les pouvoirs rotatoires ont été mesurés en solution chloroformique, à une concentration voisine de 1 %, à l'aide du polarimètre électronique « Jouan Roussel ». Les spectres de R. M. N. ont été déterminés en solution dans le deutériochloroforme à l'aide de l'appareil « Varian A 60 », les déplacements chimiques étant exprimés en τ (tétraméthylsilane, $\tau = 10$). Les dichroïsmes circulaires sont mesurés dans l'hexane à l'aide du dichrographe « Jouan-Roussel ».

(8) G. Rosenkranz, O. Mangera, F. Sondheimer et C. Djerassi, *J. Org. Chem.*, 21, 1956, p. 520.

(9) H. Ruschig, W. Fritsch, J. Schmidt-Thomé et W. Haede, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 88, 1955, p. 883.

(10) J. C. Jacquesy, J. Levisalles et J. Wagnon, *Chemical Communications*, 1967, p. 25.

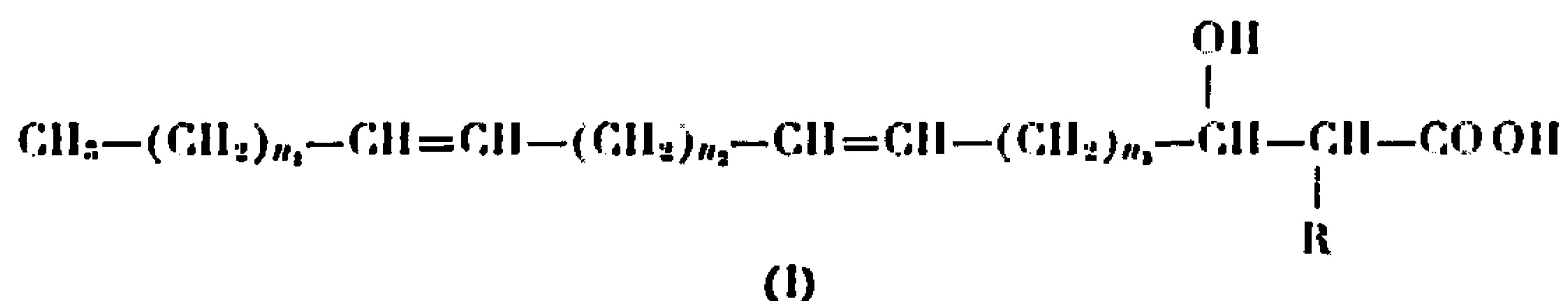
(Centre National de la Recherche Scientifique,
Groupe des Laboratoires de Gif-sur-Yvette,
Institut de Chimie des Substances naturelles,
Département de Chimie organique, Gif-sur-Yvette, Essonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la présence simultanée d'acides mycoliques comportant deux cycles propaniques ou deux insaturations dans les lipides de* Mycobacterium phlei. Note (*) de MM. **Giuseppe Lamonica** ([1]) et **Abol-Hassan Étémadi**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

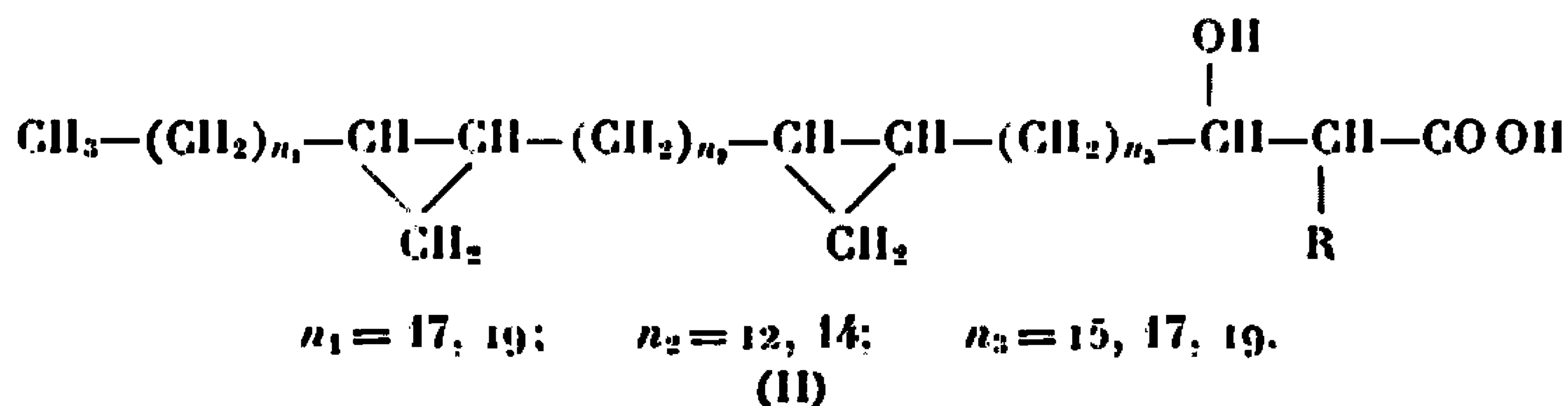
La présence simultanée des acides mycoliques diinsaturés (I) et des acides mycoliques comportant deux cycles propaniques (II), chez *Mycobacterium phlei*, est démontrée. Les données de dégradation disponibles confirment que dans les acides (II), n_1 est impair, n_2 pair et n_3 impair.

La parution récente d'un Mémoire de Minnikin et Polgar ([2]) nous incite à publier la Note suivante.

Des considérations biogénétiques nous ont amenés à proposer l'existence d'acides mycoliques de la catégorie (I) dans les lipides de *M. smegmatis* ([3]). Ces acides ont été ensuite isolés ([4]).



(I)



$n_1 = 17, 19$; $n_2 = 12, 14$; $n_3 = 15, 17, 19$.

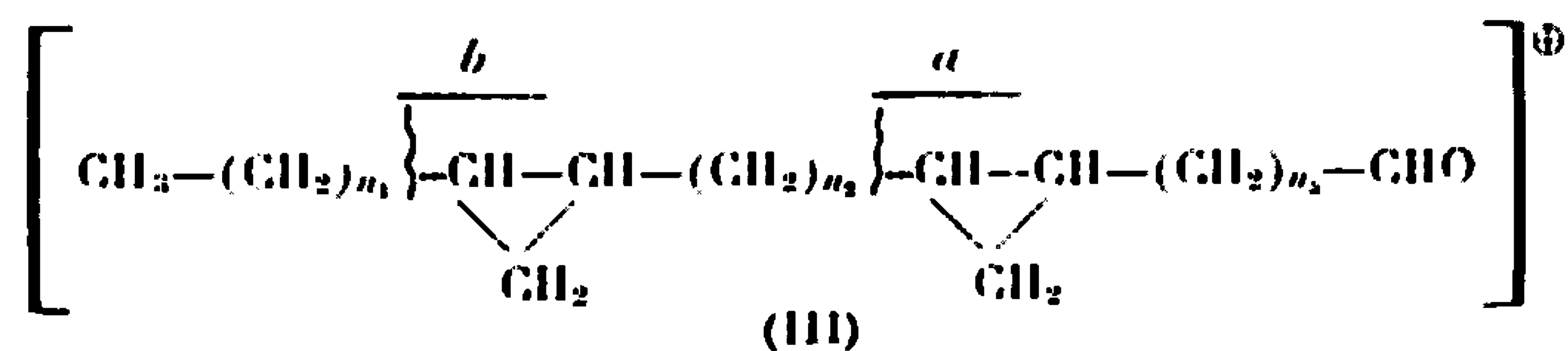
(II)

Considérant que des acides de cette catégorie devraient être les précurseurs d'acides de type (II), existant dans les lipides de différentes espèces de Mycobactéries [*M. kansasii* ([5]), *M. tuberculosis* var. *hominis*, souche Test ([6]), etc.], nous avons été conduits à reconsidérer la structure de ces derniers ([7]). Aujourd'hui, nous rapportons la présence simultanée des acides de catégories (I) et (II) chez *M. phlei*.

Les résidus de ces bactéries, après extraction selon Anderson ([8]) sont traités par la potasse méthanolique; les acides mycoliques sont fractionnés selon les techniques déjà décrites ([9a]); l'étude spectrométrique (infrarouge, R. M. N.) des acides α-mycoliques de cette espèce bactérienne ayant montré l'existence simultanée de signaux attribuables aux cycles propaniques et aux insaturations ([9b]) il a paru intéressant d'analyser ces acides. Nous avons soumis le mélange d'α-phleimycolates de méthyle à l'analyse sur plaques de gel de silice imprégnées de nitrate d'argent et isolé trois catégories de substances : les plus retenus et les moins retenus de ces

composés sont examinés ici. Le spectre de R. M. N. des composés les plus retenus [F 47,5-50°; $[\alpha]_D = +3°,1$ ($CHCl_3$, $c = 8$); analyse : $C_{78}H_{152}O_3$, calculé %, C 82,39; H 13,38; trouvé %, C 82,21; H 13,36] présente les signaux des protons oléfiniques centrés à 317 c/s (4 H). Le spectre infrarouge ne montre pas de bande vers 975 cm^{-1} (les doubles liaisons sont donc *cis*); d'autre part, l'importance des bandes de OH et de C=O chélatés indique que la configuration relative des centres asymétriques en positions 2 et 3 est *thréo* [9c]. Le spectre de masse montre les pics des produits de pyrolyse [9d] : les esters sont le docosanoate de méthyle et le tétracosanoate de méthyle; les pics moléculaires des aldéhydes se trouvent à *m/e* = 740 et 768 ($C_{52}H_{100}O$ et $C_{54}H_{104}O$), les pics d'homologues à nombre impair d'atomes de carbone existent également mais sont d'une plus faible intensité. On observe aussi les pics à M-18 pour les aldéhydes; d'après ces résultats, la structure (I) est valable pour la catégorie d'acides étudiés avec $n_1 + n_2 + n_3 = 46$ et 48 et $R = C_{20}H_{41}$ et $C_{22}H_{45}$. Par ozonolyse oxydative, suivie de traitement par CH_2N_2 [10], nous avons montré que pour le représentant quantitativement important dans le mélange $n_1 = 17$, $n_2 = 14$ et $n_3 = 17$.

Par l'étude des spectres infrarouges et de R. M. N. des mycolates de méthyle les moins retenus sur les plaques au nitrate d'argent [F 48-49°; $[\alpha]_D = 3°,4$ ($CHCl_3$, $c = 8,5$); analyse : $C_{80}H_{156}O_3$, calculé %, C 82,46; H 13,39; trouvé %, C 82,71; H 13,30], nous avons montré que les acides correspondants sont de la catégorie (II). Le spectre de masse présente les pics des esters de pyrolyse (docosanoate et tétracosanoate de méthyle); les pics moléculaires des aldéhydes méromycoliques (III) se trouvent à *m/e* = 768 et 796 à peu près de même importance ($C_{54}H_{104}O$ et $C_{56}H_{108}O$), les pics à M-18 pour ces aldéhydes existent également ainsi que des pics d'homologues de faible importance. On peut alors calculer $n_1 + n_2 + n_3 = 46$ et 48; par considération des pics de coupure selon (*a*) à *m/e* = 279, 307 et 335 et des pics de coupure selon (*b*) à *m/e* = 515 et 543 on arrive à déterminer $n_3 = 15$, 17 et 19, $n_2 = \ldots 12, 14\ldots$ et $n_1 = \ldots 17\ldots$ [7].



(III)

Pour confirmer ces résultats, les méromycolates de méthyle correspondant aux aldéhydes (III) [oxydation par Ag_2O selon [11] et traitement des acides par CH_2N_2] ont été préparés et soumis à la dégradation selon Hofmann et coll. [12] : à savoir l'hydrobromuration, déshydrobromuration et puis ozonolyse. Les ozononides ont été détruits par H_2O_2; du mélange complexe ainsi obtenu, la 2-eicosanone a été isolée et identifiée par son

comportement en chromatographie sur couche mince, par chromatographie en phase vapeur avec un produit authentique et par son spectre de masse ([13]); l'isolement de ce composé prouve, sans ambiguïté, la place qui est assignée au cycle proche de l'extrémité méthyle dans l'aldéhyde (III). De plus, dans les produits d'ozonolyse un mélange de diacides a été identifié; le représentant le plus abondant de ce mélange est l'acide nonadécanedioïque; ce fait s'explique au mieux si l'on place le 2e cycle conformément à la structure (III) ($n_3 = \ldots, 17, \ldots$ ([14])]. Enfin, de ce mélange une série de cétoacides a été isolée dont l'étude est en cours, mais dont les premiers examens semblent confirmer les attributions mentionnées.

Ces données montrent la corrélation structurale qui existe entre les acides (I) et (II); nous savons d'ailleurs que les méthylènes des cycles propaniques des acides de type (II) proviennent de la méthionine ([15]). Les résultats rapportés prouvent, encore une fois, la réalité de la coupure spécifique en α des cycles propaniques des aldéhydes cycliques.

On a pu contester que des pics de la série..., 515, 543, ... proviennent des aldéhydes méromycoliques, au cours de la spectrométrie de masse des mycolates de méthyle ([16]); or, nous avons montré, par spectrométrie directe de ces aldéhydes, obtenus par pyrolyse préalable, que les pics cités sont bien dus à ces composés ([17]).

La réalité des coupures selon *a* et *b* sur les aldéhydes de type (III) ne faisant aucun doute [*voir* aussi ([7]) et ([18])], il en découle que la proposition faite récemment ([2]) et selon laquelle n_2 devrait être impair et n_3 pair doit être rejetée. L'article mentionné suscite d'ailleurs d'autres commentaires; nous nous réservons donc le droit d'y revenir.

(*) Séance du 3 mai 1967.

([1]) Ce travail a été effectué au cours d'un stage à Gif, en automne 1966, de M. G. Lamonica, Direttore incaricalo dell' Instituto di Biochimica applicata dell' Università di Messina.

([2]) D. E. Minnikin et N. Polgar, *Chem. Comm.*, 1967, p. 312.
([3]) A. H. Étémadi et F. Pinte, *Comptes rendus*, 262, série D, 1966, p. 1151.
([4]) A. H. Étémadi, F. Pinte et J. Markovits, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1343.
([5]) A. H. Étémadi, A. M. Miquel, E. Lederer et M. Barber, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 3274.
([6]) A. H. Étémadi et E. Lederer, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2640.
([7]) A. H. Étémadi, F. Pinte et J. Markovits, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 195.
([8]) R. J. Anderson, *Fortsch. Chem. Organ. Naturst.*, 3, 1939, p. 145.
([9]) *a.* A. H. Étémadi, *Thèse de Doctorat d'État*, Paris, 1965; *b.* A. H. Étémadi, *Colloque sur la Chimiotaxonomie; Bull. Soc. Bot. Fr.*, Mémoires 1965, p. 47-74; *c.* A. H. Étémadi, *Chem. Phys. Lipids*, 1, 1967, p. 165; *d.* A. H. Étémadi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1537.
([10]) G. Kunesch, J. Ferluga et A. H. Étémadi, *Chem. Phys. Lipids*, 1, 1966, p. 42.
([11]) F. Asinger, *Chem. Ber.*, 75, 1942, p. 656.
([12]) K. Hofmann, G. J. Marco et G. A. Jeffrey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5717.
([13]) A. H. Étémadi et J. Gasche, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 47, 1965, p. 2095.

([14]) Le fragment central de la molécule donne également des diacides, mais on conçoit aisément que le diacide le plus abondant provienne du bout terminal, oxygéné, de la molécule.

(15) E. Walczak et A. H. Étémadi, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2771.
(16) Minninkin et N. Polgar, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 2643.
(17) A. H. Étémadi, *Colloque sur la Chromatographie pyrolytique et Chromatochimie*, octobre 1966; *J. Gas Chromatog.* (sous presse).
(18) G. Lamonica et A. H. Étémadi, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
Ce travail a bénéficié d'une subvention du National Institute of Allergy and Infectious Diseases (U. S. Public Health Service) Grant AI-2838.

(*Institut de Chimie des Substances naturelles, C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches dans la série des sulfonamides.* Note de MM. **Albert Lespagnol, Charles Lespagnol** et **Bernard Willecomme**, présentée par M. Jean Roche.

On décrit la préparation de dérivés constitués par une fraction benzène sulfamidée associée à l'hétérocycle pipérazinique. Des groupements variés ont été greffés sur cet ensemble.

Les diverses activités pharmocodynamiques des dérivés sulfamidés et des composés pipéraziniques nous ont amenés à associer ces structures en y ajoutant des fonctions chimiques variées. Les dérivés préparés figurent dans le tableau ci-dessous.

(Formule : R—C₆H₄—SO₂—N(pipérazine)N—R')

R.	R'.	
H, CH_3, F, Cl	$—COOC_2H_5$	A (I, II, III, IV)
H, CH_3, Cl	H	B (V, VI, VII)
H, CH_3, Cl	NO	C (VIII, IX, X)
H, CH_3, Cl	NH_2	D (XI, XII, XIII)
H, CH_3, Cl	$N=CH—C_6H_5$	E (XIV, XV, XVI)
H, CH_3, Cl	$CH_2—CH_2OH$	F (XVII, XVIII, XIX)
H, CH_3, Cl	$CH_2—CH_2—O—CH_2—CH_2OH$	G (XX, XXI, XXII)

Les composés I, II, III, IV (série A) sont obtenus par action de la monocarbéthoxypipérazine (1) sur le benzène sulfochlorure diversement substitué [en para par CH_3, F (2), (3), Cl].

La décarbéthoxylation (4) de ces dérivés conduit à la série B (V, VI, VII). On remarquera que le composé fluoré n'y figure pas. En effet, lors de la décarbéthoxylation, le fluor est plus ou moins complètement éliminé. Cette particularité s'accorde, d'ailleurs, avec des constatations faites en d'autres séries quant à la mobilité d'un atome de fluor attaché au noyau benzénique, possédant, d'autre part, des substituants attracteurs d'électrons (5).

La série C (VIII, IX, X) est constituée par des dérivés nitrosés dont la réduction conduit à la série D (XI, XII, XIII). La structure de ces aminopipérazines (à rapprocher des hydrazines) est confirmée par l'étude de leurs dérivés benzylidéniques (série E : XIV, XV, XVI). Les séries F (XVII, XVIII, XIX) et G (XX, XXI, XXII) résultent respectivement de l'action de la monochlorhydrine du glycol et du chloro-éthoxy-éthanol sur les composés V, VI et VII.

		F(°C).	Rdt (%).			F(°C).	Rdt (%).
A.	III	101-102	74	E.	XIV	155-158	60
	IV	104-106	87		XV	208-211	60
B.	VII	97-100	60		XVI	169-170	60
C.	VIII	175-177	quant.	F.	XVII	107-109	80
	IX	167-168	»		XVIII	130-131	80
	X	181-182	»		XIX	124-126	80
D.	XI	132-135	54	G.	XX	86-88	75
	XII	133-136	49		XXI	105-108	75
	XIII	139	42		XXII	96-99	75

Les analyses élémentaires correspondent aux formules attendues.

(*) Les produits I, II, V, VI sont décrits dans la littérature [*loc. cit.* (1)].

Série A. — 7 g de monocarbéthoxypipérazine (0,05 mol) sont traités en liqueur aqueuse alcaline par les sulfochlorures correspondants. Le précipité est recueilli et purifié.

Série B. — Les produits précédents sont soumis à l'action d'une solution alcoolique de potasse à 10 % (plusieurs heures à l'ébullition). Filtration; évaporation; recristallisation du résidu dans le benzène.

Série C. — Action du nitrite de sodium en présence d'acide acétique à 50 %.

Série D. — Réduction des dérivés nitrosés précédents par l'hydrure de lithium aluminium en présence de tétrahydrofurane (6). Action de la soude. Extraction; évaporation. Recristallisation dans l'alcool absolu, le benzène ou l'éther de pétrole.

Série E. — Elle est obtenue en traitant les aminopipérazines précédentes par l'aldéhyde benzoïque. Recristallisation dans l'alcool à 95°.

Série F. — Ces dérivés résultent de l'action de la monochlorhydrine du glycol sur ceux de la série B en quantité équimoléculaire, en présence de triéthylamine et en milieu toluénique. On chauffe à reflux pendant 24 h. Le précipité de chlorhydrate de triéthylamine est séparé. La solution toluénique est traitée par l'acide chlorhydrique dilué qui extrait le produit attendu sous forme de chlorhydrate. De cette solution acide, on précipite la base par addition de soude. Le précipité est essoré, séché et recristallisé dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole.

Série G. — Les composés de cette série s'obtiennent en remplaçant la monochlorhydrine du glycol par le chloro-éthoxy-éthanol $CH_2Cl—CH_2—O—CH_2—CH_2OH$.

L'étude pharmacodynamique se poursuit. Elle n'a pas, jusqu'ici, révélé de propriétés présentant un intérêt particulier.

(1) T. S. MOORE et coll., *J. Chem. Soc.*, 1, 1929, p. 45.

(2) E. H. HUNTRESS et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 511.

(3) ULLMANN et coll., *Ber. d. Chem. Ges.*, 40, 1907, p. 642.

(4) D'après R. M. JACOB, Brevet U. S. n° 2.507.408 (Rhône-Poulenc), 1950 et T. S. MOORE *loc. cit.* (1).

(5) D'après HOUBEN-WEYL, *Methoden der organischen Chemie*, G. Thieme, Stuttgart, 4e éd., 5-3, 1962, p. 418.

(6) C. HANNA et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 3693.

(Laboratoire de Pharmacie chimique, Faculté de Médecine et de Pharmacie, place de Verdun, Lille, Nord.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cyclopenta-(b)- et cyclopenta-(c)-tétrahydropyrannes* cis *et* trans. Note (*) de MM. **Robert Granger, Joseph Boussinesq, Jean-Pierre Girard** et **Jean-Claude Rossi**, transmise par M. Max Mousseron.

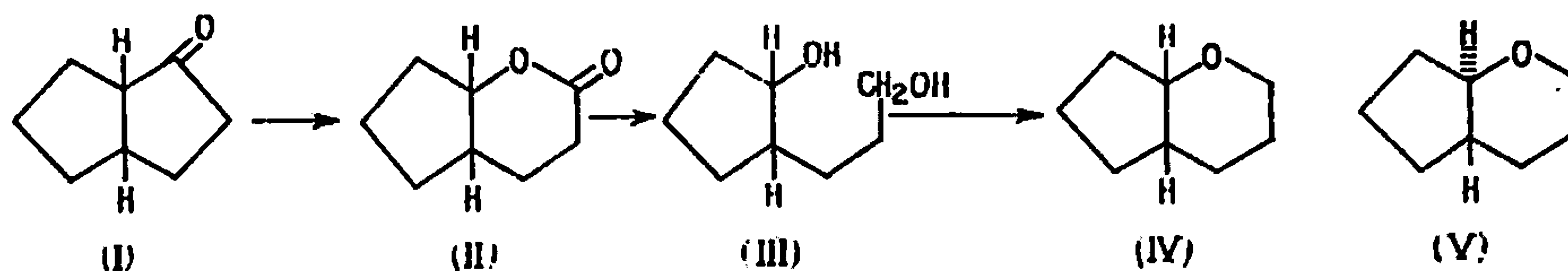
L'action de H_2O_2 et de SeO_2 sur la cis-bicyclo-[3.3.o] octanone-2 et sur les *cis* et *trans*-bicyclo-[3.3.o] octanones-3 conduit respectivement à la *cis*-oxa-1 bicyclo-[4.3.o] nonanone-2 et aux *cis* et *trans*-oxa-2 bicyclo-[4.3.o] nonanones-3. La cyclisation des diols résultant de l'action de l'aluminohydrure de sodium sur les lactones précédentes fournit les cyclopenta-(*b*) et les cyclopenta-(*c*)-tétrahydropyrannes *cis* et *trans* dont la structure est démontrée.

Dans une Note précédente (1) nous avons montré que l'action de H_2O_2 et de SeO_2 sur les *cis* et *trans*-décalones-2 et sur les *cis* et *trans*-perhydrindanones-5 conduit principalement à des acides avec contraction de cycle; il n'apparaît qu'une faible quantité d'acides-alcools provenant de l'ouverture de lactones intermédiaires.

Lorsque nous avons appliqué cette réaction aux bicyclo-[3.3.o] octanones 2 et 3, les produits majoritaires se sont révélés être les lactones. La cyclisation des diols, résultant de l'action de l'aluminohydrure de sodium sur celles-ci, permet d'atteindre les cyclopenta-(*b*) et les cyclopenta-(*c*)-tétrahydropyrannes *cis* et *trans*, ces derniers étant encore totalement inconnus.

1. Cyclopenta-(*b*)-tétrahydropyrannes *cis* et *trans*. — Tandis que Normant et Maitte (2) complétant le travail déjà plus ancien de Prochazka et Cerny (3) isolaient les deux isomères, nous obtenions également ceux-ci par une autre voie à partir de la bicyclo-[3.3.o] octanone-2 (4).

En effet, l'oxydation de la cétone (I) par O_2H_2 et SeO_2 conduit avec rétention totale de configuration à la *cis*-oxa-1 bicyclo-[4.3.o] nonanone-2 (II) ($É_{0,7}$ 96°; Rdt 75 %).



L'ouverture de cette lactone par l'hydrure de lithium et d'aluminium, conservant la stéricité, fait apparaître (Rdt 47 %) l'hydroxy-1 propylol-2 cyclopentane *cis* (III) ($É_{0,8}$ 118°; bis-phényluréthanne, F 156°).

A partir de ce diol, stériquement pur, furent réalisées les expériences que Normant et Maitte avaient effectuées sur le mélange des stéréoisomères.

La cyclodéshydratation de (III) en présence de chlorure de paratoluène sulfonyle (TsCl) dans la pyridine donne uniquement le pyranne *cis* (IV) (Rdt 48 %).

La cyclisation de (III) par l'acide polyphosphorique a pour résultat la formation prédominante du pyranne *trans* (V) (*trans* 92 %; *cis* 8 %).

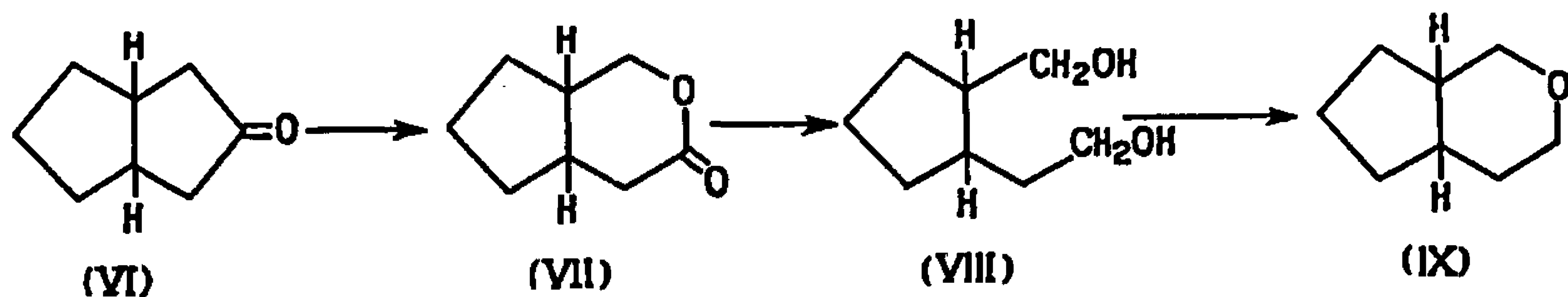
Ces observations complètent les résultats de ces auteurs et sont en parfait accord avec l'interprétation du mécanisme réactionnel qu'ils en ont donné.

Les deux isomères, obtenus à l'état pur par séparation en CPLV préparative, présentent des constantes très proches de celles qu'ils ont indiquées.

(IV) : n_D^{20} 1,4670; CPLV (colonne de carbowax 20 M; température de la colonne : 82°C; débit : 20 cm^3/mn; gaz porteur : azote). temps de rétention : 17 mn 50 s; spectre infrarouge : 2 940, 2 860, 1445, 1335, 1098 et 1 048 cm^{-1}; spectre R. M. N. (dans $CDCl_3$, par rapport au T. M. S. pris comme référence interne), massif centré à $1,70.10^{-6}$ (10 protons), multiplet centré à $1,95.10^{-6}$ (1 proton), multiplet centré à $3,4.10^{-6}$ (1 proton) et multiplet centré à $3,77.10^{-6}$ (2 protons).

(V) : n_D^{20} 1,4554; CPLV : temps de rétention : 13 mn 30 s; spectre infrarouge : 2 930, 2 850, 1445, 1348, 1 098, 1 060 et 898 cm^{-1}; spectre R. M. N. : massif centré autour de $1,7.10^{-6}$ (11 protons) avec deux pics principaux à $1,66.10^{-6}$ et $1,78.10^{-6}$, multiplets centrés à $3,4.10^{-6}$ (1 proton) et à $3,78.10^{-6}$ (2 protons).

2. Cyclopenta-(*c*)-tétrahydropyrannes *cis* et *trans*. — 1° *Isomère* cis. — L'action de H_2O_2 et de SeO_2 sur la *cis*-bicyclo-[3.3.0] octanone-3 (VI) donne naissance à un mélange sensiblement équimoléculaire d'acide *cis*-bicyclo-[3.2.0] heptane-carboxylique-6 *trans* ([5]) et de *cis*-oxa-2 bicyclo-[4.3.0] nonanone-3 (VII) ($É_{0,5}$ 105°).



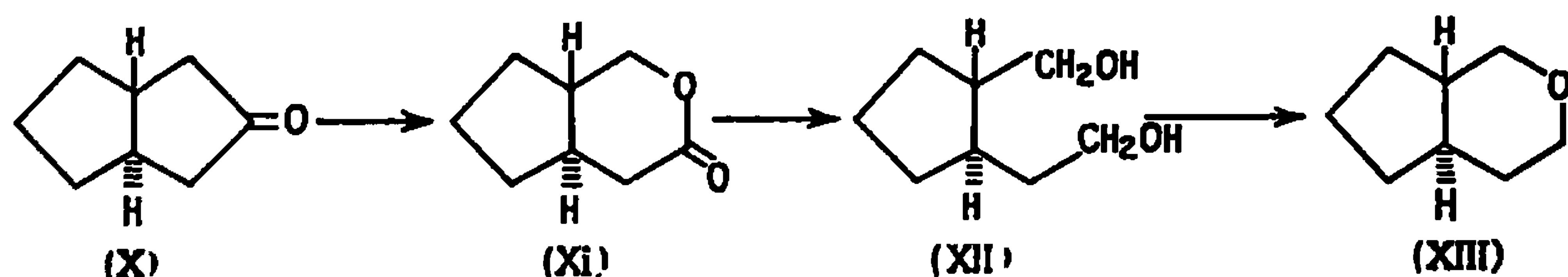
La lactone (VII) est identique à celle qui résulte de l'action de l'acide *p*-nitroperbenzoïque sur la cétone (VI).

La réduction de (VII) par l'aluminohydrure de sodium fournit le méthylol-1 éthylol-2 cyclopentane *cis* (VIII) ($É_2$ 127°; bisphényluréthanne, F 118°; Rdt 50 %).

Ce diol, par chauffage en présence de TsCl donne naissance avec un rendement de 48 % au cyclopenta-(*c*)-tétrahydropyranne *cis* (IX) n_D^{20} 1,4700; CPLV : temps de rétention 24 mn 50 s; spectre infrarouge : 2 956, 2 868, 1467, 1389, 1 106, 1022 et 870 cm^{-1}; spectre R. M. N. : multiplet centré à $1,67.10^{-6}$ (8 protons), multiplet à $1,9.10^{-6}$ (2 protons), multiplet à $3,6.10^{-6}$ (4 protons).

2° *Isomère* trans. — L'action de H_2O_2 et de SeO_2 sur la *trans*-bicyclo-[3.3.0] octanone-3 (X) donne uniquement la lactone correspon-

dante (XI) ($É_{0,5}$ 85-87; Rdt 62 %) identique à celle obtenue par action de l'acide *p*-nitroperbenzoïque sur (X).



La réduction par l'aluminohydrure de sodium de (XI) conduit au méthylol-1 éthylol-2 cyclopentane *trans* (XII) ($É_{0,2}$ 124° bisphényluréthanne F 103°; Rdt 72 %), lequel est cyclisé par action de TsCl en milieu pyridine, avec un rendement de 15 %, en cyclopenta-(*c*)-tétrahydropyranne, *trans* (XIII) n_D^{20} 1,4624; CPLV : temps de rétention : 19 mn 30 s; spectre infrarouge : 2 968, 2 870, 1460, 1382, 1136, 1 098, 1 058, 988, 943 et 838 cm^{-1}; spectre R. M. N. : massif centré autour de $1,4.10^{-6}$ (10 protons) avec deux sommets à 1,18 et $1,68.10^{-6}$ et deux multiplets centrés à $3,3.10^{-6}$ (2 protons) et à 4.10^{-6} (2 protons).

Les considérations structurales déduites par Prochazka et Cerny de la comparaison de la faible différence entre les indices de réfraction des cyclopenta-(*b*)-tétrahydropyrannes *cis* et *trans* avec celle plus forte des perhydrindanes *cis* et *trans* doivent être reconsidérées, l'écart étant, en fait, plus élevé dans le cas des pyrannes. De plus, la différence observée pour les cyclopenta-(*c*)-tétrahydropyrannes *cis* et *trans* est identique à celle des perhydrindanes *cis* et *trans*.

(*) Séance du 24 avril 1967.

(1) R. Granger, J. P. Girard et J. Boussinesq, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1317.
(2) J. M. Normant et P. Maitte, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 324.
(3) M. Prochazka et J. V. Cerny, *Tetrahedron*, 16, 1961, p. 2529.
(4) R. Granger, J. P. Girard et J. Boussinesq, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2441.
(5) R. Granger, J. P. Girard et J. Boussinesq, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 90.

(*Laboratoire de Chimie organique, Institut de Pharmacie industrielle et Faculté de Pharmacie de Montpellier, avenue Charles Flahaut, Montpellier, Hérault.*)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Chaleur de décomposition et température maximale de flamme de l'azoture de chlore.* Note (*) de MM. **Claude Paillard**, **Raymond Moreau** et **Jean Combourieu**, présentée par M. Georges Chaudron.

La chaleur de décomposition de N_3Cl a été déterminée directement à l'aide d'un calorimètre automatique : $\Delta H^0_{298} = - 93{,}2 \pm 1{,}5$ kcal/mole. La température maximale de flamme théorique est particulièrement élevée : 3 380°K pour N_3Cl pur à 20 mm de mercure.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons décrit les caractères généraux de la flamme de décomposition de l'azoture de chlore gazeux aux basses pressions. Une détermination expérimentale directe de la chaleur de décomposition de N_3Cl était nécessaire à l'interprétation cinétique des résultats obtenus sur les limites d'inflammabilité, les vitesses spatiales de flamme à la bombe sphérique et les diamètres critiques d'extinction. Le caractère violemment explosif de N_3Cl laissait supposer une très grande endothermicité de ce composé, probablement supérieure à celle de HN_3.

Nous avons réalisé un calorimètre automatique qui nous a permis de déterminer la chaleur de décomposition de N_3Cl à une pression voisine de 30 mm de mercure. Ce calorimètre comprend un vase Dewar de 4 l rempli d'huile de vaseline et dans lequel sont placés la chambre d'explosion en verre, un agitateur entraîné par un moteur, une résistance chauffante en constantan et un thermomètre de précision. La chambre d'explosion a la forme d'un tube en U de 120 cm³ de volume et est munie en son milieu d'électrodes d'inflammation. Un robinet à vide à trois voies, entraîné par un moteur tournant à 4 tr/mn, permet de réaliser le remplissage de la chambre puis, après explosion, le vidage à l'aide d'une pompe à palettes protégée par des pièges à chaux sodée et à azote liquide. Un jeu de cames commandé par un moteur synchrone assure l'automaticité de ces opérations. N_3Cl est stocké dans un ballon en verre de 10 l. Chaque expérience comprend 60 cycles successifs, c'est-à-dire 60 explosions. La lecture de température est faite à 0,002°C près. La pression dans le ballon est mesurée au début et à la fin de l'expérience avec un cathétomètre. Le calorimètre est, d'autre part, étalonné par la mesure de l'élévation de température produite par une quantité de chaleur bien déterminée. On fait passer un courant dans la résistance pendant 10 mn et l'on mesure de façon précise le voltage aux bornes et la valeur de la résistance.

Nous avons d'abord éprouvé cet appareillage en effectuant une mesure de la chaleur de décomposition de HN_3 déjà connue avec une bonne précision. La moyenne de cinq déterminations nous a donné à 25°C et à pression constante :

$$\Delta H^0_{298} = -71{,}0 \pm 1 \text{ kcal/mole} \quad \text{(gaz parfait)}.$$

Günther, Meyer, Müller-Skjold [2] obtiennent —70,3 par une mesure directe et Gray et Waddington [3] donnent —71,66 par une méthode indirecte. L'accord est donc satisfaisant.

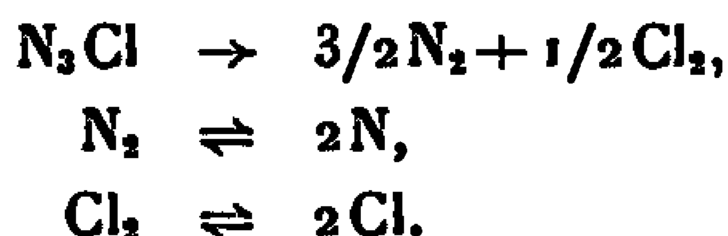
Pour N_3Cl nous obtenons

$$\Delta H^0_{298} = -93{,}2 \pm 1{,}5 \text{ kcal/mole} \quad \text{(gaz parfait)}$$

(moyenne de sept expériences).

Une évaluation basée sur les valeurs moyennes des énergies de liaison conduit à une valeur de —94 kcal, en admettant que l'énergie de résonance est la même pour HN_3 et N_3Cl, ce qui semble donc bien être très sensiblement le cas.

Il est alors possible de calculer les températures maximales de flamme théoriques T_f à pression constante, c'est-à-dire en admettant que les équilibres thermochimiques sont réalisés :



$$N_3Cl \rightarrow 3/2\,N_2 + 1/2\,Cl_2,$$
$$N_2 \rightleftharpoons 2N,$$
$$Cl_2 \rightleftharpoons 2Cl.$$

Ainsi pour N_3Cl pur à la pression de 20 mm de mercure on obtient une température particulièrement élevée :

$$T_f = 3\,380\text{°K}.$$

Cl_2 est alors pratiquement dissocié totalement en atomes et N_2 partiellement.

Pour HN_3 dans les mêmes conditions on avait [(5), (6)] :

$$T_f = 2\,910\text{°K}.$$

(*) Séance du 22 mai 1967.

(1) C. Paillard, R. Moreau, J. Combourieu et P. Laffitte, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 832.
(2) P. Günther, R. Meyer et F. Z. Müller-Skjold, *Z. Phys. Chem.*, A, 175, 1935, p. 154.
(3) P. Gray et T. C. Waddington, *Proc. Roy. Soc.*, 235 A, 1956, p. 106.
(4) I. Hajal, *Thèse*, Paris, 1965.
(5) I. Hajal et J. Combourieu, *J. Chim. Phys.*, 1966, p. 899.

(Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences de Paris,
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e
et Laboratoire de Chimie générale I,
Faculté des Sciences d'Orléans,
Orléans-La Source, Loiret.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les distributions des charges nettes dans quelques ions anilinium et dans l'ion pyridinium évaluées à partir des moments électriques.* Note (*) de M. René Reynaud, présentée par M. Georges Champetier.

En considérant les moments des liaisons et les moments mésomères et inductifs, on a évalué les charges nettes sur les différents atomes de chaque ion. Pour les ions diméthylanilinium, *p*-bromodiméthylanilinium et pyridinium, on a tenu compte de l'effet de charge sur l'électronégativité de l'azote, ce qui nous a conduit notamment à effectuer une correction des moments des liaisons H—N et C—N.

Les composés aromatiques étudiés sont les ions anilinium, N-méthylanilinium, N, N-diméthylanilinium, *p*-bromanilinium, *p*-bromo-N, N-diméthylanilinium et *p*-nitranilinium.

On a supposé que les charges électriques présentes dans un ion sont localisées aux centres des atomes qui le constituent et l'on a admis que le moment électrique d'une molécule peut être décomposé en moments de liaison.

Pour une liaison donnée A—B de moment électrique μ et de longueur l, on a la relation

$$\mu(\mathrm{A—B}) = -4{,}8q(\mathrm{A})\,l = 4{,}8q(\mathrm{B})\,l,$$

dans laquelle μ, q et l sont exprimés respectivement en prenant pour unités le debye (D), la charge négative de l'électron (e) et l'angström (Å). Nous avons adopté pour les moments des liaisons H—C (sp^3), H—C (sp^2), C—N, C—Br, N—O, H—N, les valeurs respectives : 0,4, 0,6, 0,5, 1,5, 0,5 et 1,31 D [1], et pour les longueurs : 1,09, 1,08, 1,47, 1,85, 1,21 et 1,014 Å [2]. On a admis que le cycle de l'ion pyridinium, comme celui de chacun des ions aromatiques étudiés, forme un hexagone régulier dont le côté est de 1,39 Å. L'angle $\widehat{\mathrm{ONO}}$ dans l'ion *p*-nitranilinium a été supposé égal à 120°.

1° *Ions anilinium.* — Dans les amines correspondant aux ions étudiés, l'effet inductif des substituants azotés dans le sextet aromatique se traduit par un moment de — 0,4 D [3]; cependant, pour les ions, l'effet inductif doit être légèrement accru et nous avons adopté la valeur — 0,5 D; d'où

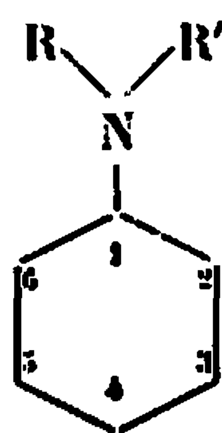
$$q(1) = 0{,}075e \qquad \text{et} \qquad q(2) = q(4) = q(6) = -0{,}025e.$$

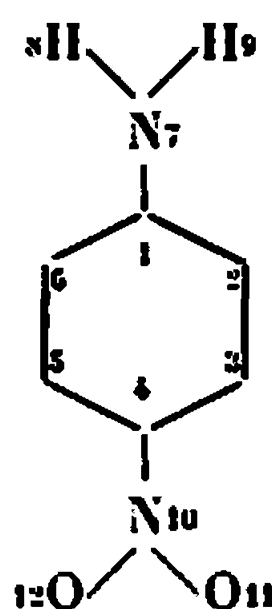
Les moments mésomères dus aux substituants azotés [NH_2, $NHCH_3$ et $N(CH_3)_2$] deviennent nuls quand le doublet électronique libre de l'azote de ces substituants a fixé un proton. Dans les ions anilinium parabromés et dans l'ion paranitré, on a tenu compte de l'effet mésomère du brome [$\mu_m(C_6H_4Br) = 0{,}4$ D] ou du nitro [$\mu_m(C_6H_4NO_2) = -0{,}4$ D]; d'où pour les ions parabromés :

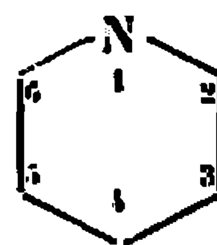
$$q(\mathrm{Br}) = -0{,}0258e; \qquad q(1) = q(3) = q(5) = 0{,}0086e$$

et pour l'ion *p*-nitranilinium :

$q(11) = q(12) = 0{,}0204\,e$; $\quad q(10) = -0{,}0204\,e$; $\quad q(1) = q(3) = q(5) = -0{,}0068$.



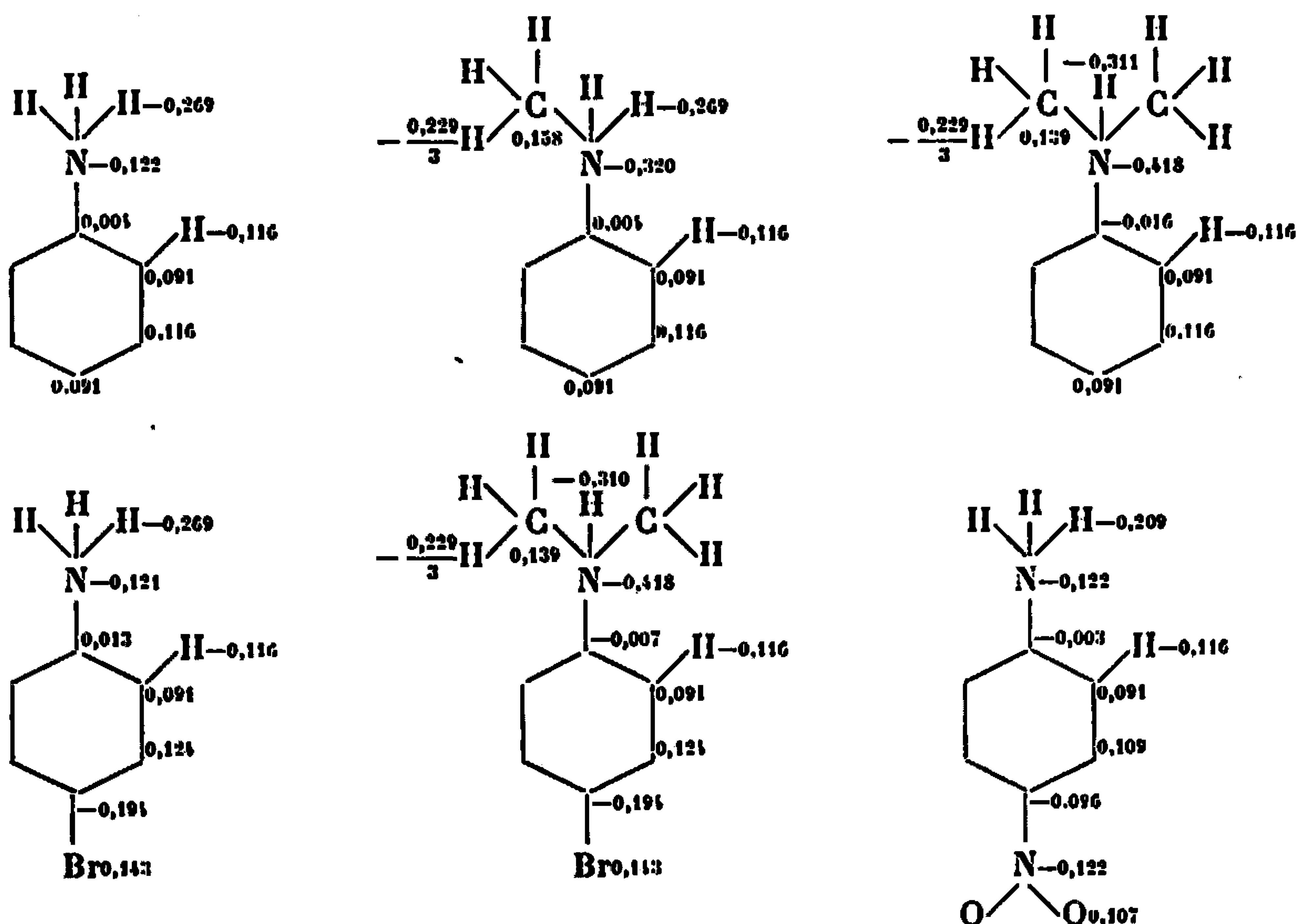




Pour les ions diméthylanilinium et *p*-bromodiméthylanilinium, on a corrigé $\mu(\mathrm{C—N^+})$ et $\mu(\mathrm{H—N^+})$ en admettant que l'effet de la charge de l'azote sur son électronégativité est proportionnel à cette charge avec le facteur — 0,33 déjà obtenu par Pauling ([4]) pour la charge unitaire :

$$(1) \qquad x(\mathrm{N^+}) = x(\mathrm{N}) - 0{,}33\,q(\mathrm{N}),$$

x désignant l'électronégativité et q (N) la charge finale sur N exprimée en prenant comme unité la charge négative de l'électron. En utilisant la règle de Malone ([5]) qui prévoit une proportionnalité entre le moment



d'une liaison donnée A—B et la différence des électronégativités de B et A, on a

$$\mu(\mathrm{C—N^+}) = \mu(\mathrm{C—N})\,\frac{x(\mathrm{N^+}) - x(\mathrm{C})}{x(\mathrm{N}) - x(\mathrm{C})} = 0{,}5[1 - 0{,}66\,q(\mathrm{N})]$$

et, de même,

$$\mu(\mathrm{H—N^+}) = 1{,}31[1 - 0{,}367\,q(\mathrm{N})].$$

La charge totale $q(\mathrm{N})$ est alors donnée par l'équation

$$q(\mathrm{N}) = 3\,\frac{0{,}5[1 - 0{,}66\,q(\mathrm{N})]}{(4{,}8)\,(1{,}47)} + \frac{1{,}31[1 - 0{,}367\,q(\mathrm{N})]}{(4{,}8)\,(1{,}014)} - 1,$$

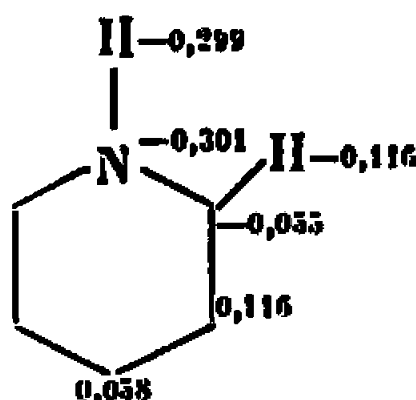
d'où $q(\mathrm{N}) = -\,0{,}418\,e$, ce qui entraîne

$$\mu(\mathrm{H{-}N^+}) = 1{,}511 \qquad \text{et} \qquad \mu(\mathrm{C{-}N^+}) = 0{,}638.$$

Pour les autres ions aromatiques étudiés cette correction des moments est négligeable.

Sur ces bases, des calculs simples permettent d'obtenir pour les ions étudiés les diagrammes des charges totales représentés sur la figure.

2° *Ion pyridinium.* — Le moment expérimental de la pyridine est de 2,2 D ([6]), son moment σ est de 0,9 D en le supposant égal au moment de la triméthylamine, de sorte que $\mu(\mathrm{C{-}N}) = 0{,}3$ D et $\mu_\pi = 1{,}3$ D.



On a donc utilisé pour l'ion pyridinium, compte tenu de la relation (1) :

$$\mu_\pi = 1{,}3[1 - 0{,}66\,q(\mathrm{N})],$$

$$\mu(\mathrm{C{-}N^+}) = 0{,}3[1 - 0{,}66\,q(\mathrm{N})] \qquad \text{et} \qquad \mu(\mathrm{H{-}N^+}) = 1{,}31[1 - 0{,}367\,q(\mathrm{N})].$$

On admet généralement $q_\pi\,(\text{méta}) = 0$, de sorte qu'on a entre les charges π les relations

(2) $$\mu_\pi \equiv 1{,}3[1 - 0{,}66\,q(\mathrm{N})] = -\,(4{,}8)\,(1{,}39)\,[q_\pi(2) + 2\,q_\pi(4)]$$

et

(3) $$q_\pi(\mathrm{N}) = -\,2\,q_\pi(2) - q_\pi(4).$$

Cependant pour pouvoir répartir les charges π, il faut une relation supplémentaire. Les résultats de R. M. N. sur la pyridine ([7]) indiquent pour une fréquence de 40 Mc/s, $\delta_4 - \delta_2 = 45{,}6$ c/s et $\delta_3 - \delta_2 = 60{,}6$ c/s, δ_2, δ_3, δ_4 désignant les déplacements chimiques des protons fixés en 2, 3 et 4. La charge $q_\pi(3)$ étant nulle, on a $\delta_4 = -\,15$ c/s, $\delta_2 = -\,60{,}6$ c/s ([8]), ce qu'on pourrait interpréter par $q_\pi(2)/q_\pi(4) = 4$, mais Bak ([8]) a fait remarquer que δ_2 est aussi influencé par l'effet inductif de l'azote qu'il a évalué à 30 c/s pour une fréquence de 40 Mc/s, de sorte que $\delta_2 = -\,30{,}6$ c/s et $q_\pi(2)/q_\pi(4) \# 2$. Nous avons donc admis pour l'ion pyridinium en nous conformant au résultat de Bak ([8]) pour la pyridine :

(4) $$q_\pi(2) = 2\,q_\pi(4).$$

A partir des relations (2), (3) et (4) on obtient $q(N) = -0{,}301\,e$, d'où

$$\mu_\pi = 1{,}559, \qquad \mu(C-N^+) = 0{,}36 \qquad \text{et} \qquad \mu(H-N^+) = 1{,}455,$$

ce qui permet d'évaluer la distribution des charges nettes qu'on a représentée sur la figure.

(*) Séance du 8 mai 1967.

(1) H. Lumbroso, *Les propriétés électriques des molécules*, Centre de Documentation universitaire, Paris, 1960.

(2) *Tables of interatomic distances and configuration in molecules and ions*, The Chemical Society, Londres, 1958.

(3) K. B. Everard et L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 2818 et 2821.

(4) L. Pauling, *The nature of the chemical bond and the structure of molecules and cristals*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 2e éd., 1948, p. 72.

(5) J. C. Malone, *J. Chem. Phys.*, 1, 1933, p. 197.

(6) E. Bergmann, L. Engel et H. Meyer, *Chem. Ber.*, 65, 1932, p. 446.

(7) J. A. Pople, W. G. Schneider et H. J. Bernstein, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance*, Mac Graw Hill, 1959.

(8) B. Bak, *Mol. Physics*, 6, 1963, p. 373-375.

(Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, C.N.R.S., 2 à 8, rue Henry-Dunant, Thiais, Val-de-Marne.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Comportement polarographique de monohalogéno-thiophènes substitués.* Note (*) de MM. **Maurice Person**, **Roger Guilard** et **Pierre Fournari**, présentée par M. Georges Champetier.

Étude polarographique systématique d'halogénothiophènes substitués. Influence de la nature et de la position du substituant et de l'halogène sur les caractéristiques de la vague due à la scission de la liaison carbone-halogène.

Plusieurs auteurs [(1) à (4)] ont montré que le comportement polarographique des chloro-2 et bromo-2 thiophènes, substitués en 5 par un groupement carbonyle, diffère sensiblement de celui des halogénobenzaldéhydes. Ces différences portent à la fois sur les caractéristiques et sur la morphologie de la vague de l'halogène. Cette vague présente trois particularités :

— dans toute l'étendue des pH, elle précède la vague de réduction de la fonction;

— en milieu acide, son $E_{1/2}$ dépend du pH;

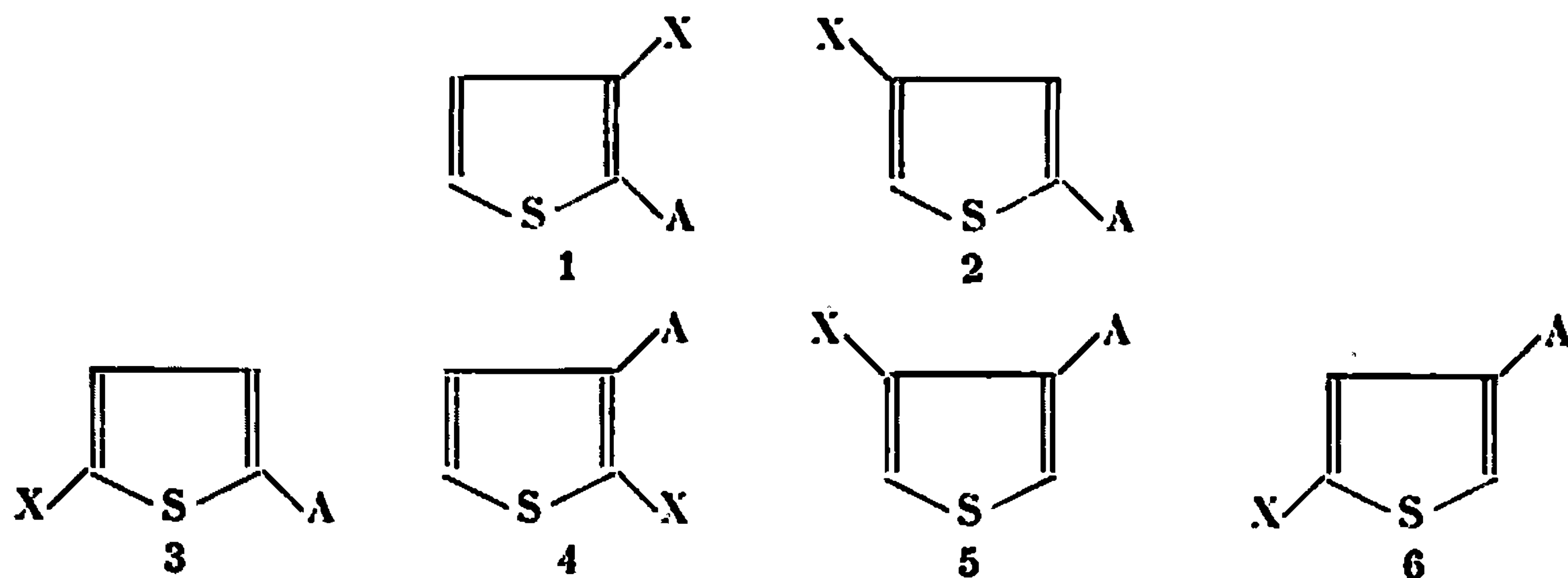
— en milieu alcalin, elle prend une allure caractéristique : le courant croît, passe par un maximum et décroît ensuite.

S. G. Mairanovskii (3) a étudié en détail le cas du bromo-2 acétyl-5 thiophène et a proposé un mécanisme qui permet d'expliquer au moins deux de ces trois particularités. Selon cet auteur, la réaction électrochimique est précédée dans toute la gamme des pH, de la fixation d'un proton sur le carbonyle, la forme basique étant adsorbée à l'électrode. La formation du courant cinétique de surface permet alors d'expliquer :

— en milieu acide, la variation du $E_{1/2}$;

— en milieu alcalin, la morphologie de la vague.

Ce schéma n'a été toutefois vérifié que sur le bromo-2 acétyl-5 thiophène et il ne permet pas d'interpréter la facilité de la rupture de la liaison carbone-halogène. Cette facilité semble résulter de la structure même des halogénothiophènes et non d'un phénomène purement électrochimique. Pour connaître l'importance du paramètre structural, nous avons étudié systématiquement le comportement polarographique des structures 1 à 6.



avec X = Cl, Br et I pour 3 et X = Br et I pour 1, 2, 4, 5 et 6.

$A = CHO, COOH, CO_2CH_3, CN, CONH_2, CH{=}NOH, CH{=}N{-}NH{-}CS{-}NH_2$ et, pour 1 et 3, $COCH_3$.

La plupart de ces composés n'étaient pas connus. Leurs synthèses et leurs caractéristiques seront décrites ultérieurement [(5), (6)].

DÉRIVÉS CARBONYLÉS ($A = CHO$ ou $COCH_3$). — *Dérivés* 1, 3 *et* 4. — Les polarogrammes de ces dérivés présentent toujours, quel que soit X, les trois particularités que nous avons signalées. Une électrolyse sous potentiel contrôlé sur le palier de la première vague, libère quantitativement l'halogène. *Ce résultat établit définitivement que le premier stade de la réaction électrochimique correspond à la scission de la liaison carbone-halogène.* L'évolution et la morphologie de cette première vague varient d'ailleurs avec la nature de l'halogène.

Lorsque $X = Br$ ou Cl, le $\Delta E_{1/2}$ entre la vague de X et la première vague de la fonction est faible et reste sensiblement constant quel que soit le pH. En milieu alcalin, la vague de X prend une allure analogue à celle observée pour la vague des oximes (7) : le courant décroît avant d'avoir atteint le palier de diffusion; pour les dérivés étudiés, la valeur maximale du courant ne dépend pratiquement pas du pH.

Lorsque $X = I$, le $E_{1/2}$ de la vague de l'halogène cesse rapidement de dépendre du pH; ceci est plus particulièrement marqué pour le dérivé 4 ($A = CHO$) pour lequel la vague de l'iode est invariante dès pH 2. On serait tenté d'en conclure que, dans le cas des dérivés iodés, l'entité réductible peut être la forme basique et ceci dès les pH acides. Toutefois, la vague de l'iode est souvent déformée par suite de processus d'adsorption à l'électrode et sa position dans l'échelle des potentiels peut s'en trouver affectée.

En milieu alcalin, la décroissance du courant sur la vague de l'iode apparaît (comme pour $X = Br$ et Cl) pour les pH supérieurs à 9; cette décroissance n'est généralement sensible que lorsqu'on atteint des potentiels voisins de ceux correspondant au pied de la vague de la fonction carbonyle. Pour les potentiels moins cathodiques, le palier est bien défini et conserve une hauteur constante jusqu'à pH 14.

Dérivés 2, 5 *et* 6. — Pour cette famille, le mécanisme de la réduction dépend étroitement de la nature de l'halogène.

Pour $X = Br$, les polarogrammes sont analogues à ceux obtenus pour les halogénobenzaldéhydes : on observe d'abord les vagues de réduction du carbonyle.

Pour $X = I$, la vague de l'halogène peut soit précéder (dérivés 5 et 6), soit suivre (dérivé 2) les vagues de réduction de la fonction. Pour 5 et 6, l'ordre d'apparition des vagues dépend d'ailleurs du pH.

Lorsque la vague de l'halogène précède celle de la fonction ($pH > 3$ pour 6 et $pH > 7$ pour 5), son $E_{1/2}$ est indépendant du pH et son palier ne présente aucune déformation en milieu alcalin.

Les anomalies polarographiques des halogénothiophènes substitués par un groupement carbonyle dépendent donc étroitement de la position de l'halogène et de celle du substituant : les structures 1, 3 et 4 sont les plus favorables à une inversion de l'ordre habituel d'apparition des vagues.

Dérivés portant un groupement azométhine ($A = CH{=}NOH$ et $CH{=}N{-}NH{-}CS{-}NH_2$). — Ces dérivés sont peu solubles et donnent souvent des vagues polarographiques mal définies, en particulier pour $X = I$ et $A = CH{=}N{-}NH{-}CS{-}NH_2$.

Nous avons constaté que seuls sont susceptibles de présenter un comportement polarographique anormal les dérivés des aldéhydes et des cétones ayant eux-mêmes un comportement singulier. Les anomalies sont, d'une façon générale, moins marquées que pour les dérivés carbonylés et l'interprétation des polarogrammes est plus délicate. La vague de l'halogène est mieux séparée de celle de la fonction pour les thiosemicarbazones ($A = CH{=}N{-}NH{-}CS{-}NH_2$) que pour les oximes ($A = CH{=}NOH$) et pour $X = I$ que pour $X = Br$.

Ce sont les polarogrammes des dérivés 3 qui sont les mieux définis et les plus simples à interpréter :

— pour $X = Br$, la vague de l'halogène en milieu acide est à peine séparée de celle de la fonction (réduction de l'acide conjugué du groupement azométhine). En milieu neutre, les deux vagues fusionnent et la vague résultante a l'allure caractéristique de la vague de réduction des dérivés du type azométhine (vague en S). En milieu alcalin, la vague de l'halogène se sépare à nouveau légèrement de la vague de réduction de la forme neutre de la fonction. Cette séparation est favorisée par les ions ammonium quaternaires;

— pour $X = I$, la vague de l'halogène précède toujours celle de la fonction; son $E_{1/2}$ varie linéairement avec le pH jusque vers pH 5 et reste invariant au-delà de pH 5. Nous n'avons, par contre, jamais observé de déformation du palier de cette vague. La vague de la fonction présente toutes les caractéristiques de la vague du dérivé non halogéné.

Pour les autres dérivés 2, 5 et 6, l'ordre d'apparition des vagues est l'ordre normal, mais la vague de la fonction ne possède plus, en milieu neutre, son allure caractéristique en S renversé.

Dérivés portant une fonction non électroréductible. — Pour $A = COOCH_3$, $CONH_2$, CN et CO_2H, la vague de l'halogène ne présente aucune des anomalies décrites précédemment. En particulier, le $E_{1/2}$ est indépendant du pH, sauf dans le cas des acides où la vague de l'halogène varie normalement par suite du processus de recombinaison.

En résumé, les anomalies typiques de la vague de l'halogène apparaissent uniquement dans les familles qui portent une deuxième fonction facilement réductible. Mais, à l'intérieur de ces familles elles-mêmes, les caractéris-

tiques de l'anomalie évoluent considérablement avec la structure. Cette évolution traduit très certainement une modification de l'aromaticité du cycle. On remarque alors que ce sont les familles caractérisées par quatre perturbations contiguës (deux substitutions et l'inclusion de l'hétéroatome) dans un cycle benzénique idéal, qui présentent les caractères spécifiques de l'anomalie.

(*) Séance du 22 mai 1967.

(1) J. Tirouflet et J. P. Chane, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 80.
(2) J. Nakaya, H. Kinoshita et S. Ono, *Nippon Kagaku Zasshi*, 80, 1959, p. 1334.
(3) S. G. Mairánovskii, *Electrochimica Acta*, 9, 1964, p. 803.
(4) M. Person, R. Guilard, P. Fournari et M. Maronnier, *Comm. Bull. Soc. chim.*, 1966, p. 2709.
(5) P. Fournari, R. Guilard et M. Person, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
(6) R. Guilard, P. Fournari et M. Person, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
(7) P. Souchay et S. Ser, *J. Chem. Phys.*, 49, 1952, C 172.

(Laboratoire de Polarographie organique associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 2, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la résonance magnétique nucléaire du deuton dans le dideutériure de lanthane.* Note (*) de Mme Hélène Barrère, présentée par M. Georges Champetier.

Entre —185 et 25°C, la largeur de la raie de résonance du deuton observée à 8 MHz, pour des échantillons de composition globale $LaD_{1,10}$ et $LaD_{1,85}$ a pour valeur 3,57 ± 0,10 Gs. La valeur correspondante du second moment expérimental est 2,26 ± 0,35 Gs^2 pour une valeur théorique de 1,70 Gs^2. Le rétrécissement de la raie de résonance montre que le réseau cesse d'être rigide à partir d'une température comprise entre 80 et 110°C en accord avec les conclusions formulées par J. N. Daou à partir de l'étude de la résistivité électrique. Les temps de relaxation spin-réseau mesurés à 25°C, sont de 700 et 350 ms pour $LaD_{1,10}$ et $LaD_{1,85}$ respectivement, le métal d'origine étant différent pour les deux échantillons.

Une étude de la résonance magnétique nucléaire (R.M.N.) du proton dans le système lanthane-hydrogène a été faite dans ce laboratoire, indépendamment d'une étude parallèle effectuée par D. S. Schreiber et R. M. Cotts (1). Il a paru intéressant de la compléter par l'étude de la résonance du deuton dans le système lanthane-deutérium, noyau pour lequel, le spin I = 1 et le moment quadrupolaire $Q = 2,7.10^{-3}$ (en multiples de $e.10^{-24}$ cm^2), dans le but d'approfondir l'étude des actions interatomiques dans les phases hydrogénées, en vue d'une meilleure connaissance de la microstructure de celles-ci. Cette Note traite principalement du dideutérieure de lanthane pour lequel des études de résistivité (2) ont montré l'existence dès 80°C de lacunes d'origine thermique dans le réseau du dideutériure, alors que cette méthode ne décèle l'apparition de lacunes dans le réseau dihydrure qu'à 100°C. Des études antérieures sur les systèmes lanthanide-hydrogène et lanthanide-deutérium [(3) à (7)], il ressort que jusqu'à une composition voisine de LaD_2, les atomes de deutérium occupent les sites interstitiels tétraédriques de la structure cubique à faces centrées du lanthane, formant un système à deux phases : le métal et le dideutériure, et que les sites octaédriques sont ensuite progressivement occupés avec formation d'une phase unique pouvant aller jusqu'à LaD_3.

L'étude préliminaire des systèmes lanthane-hydrogène a montré que l'occupation des sites octaédriques a une grande influence sur la largeur de raie de R.M.N. et a permis de dégager un mode de préparation des produits permettant d'éviter l'occupation de ces sites, en proportion plus ou moins grande, avant que tous les sites tétraédriques soient occupés.

La limaille de lanthane préalablement dégazée sous vide est hydrurée à 500°C par additions successives d'hydrogène (deutérium) correspondant à 0,1 at.H (D)/at.La, jusqu'à une composition inférieure à LaH_2 (LaD_2). Après refroidissement le produit est broyé puis recuit à la température d'absorption pendant une centaine d'heures. Enfin après refroidissement lent, il est à nouveau broyé pour l'examen en R. M. N. afin de diminuer l'effet de peau pour la pénétration du champ de radiofréquences. Toutes les manipulations des produits sont effectuées à l'abri de l'air et de l'humidité, sous atmosphère de CO_2. Au-dessus de la température ambiante l'hydrure (deutériure) est maintenu sous atmosphère d'argon de façon à assurer un bon contact thermique entre les grains.

Les raies de R.M.N. ont été observées à l'aide d'un spectromètre « Varian V 4012 A », utilisé à fréquence fixe (15 MHz pour la résonance du proton, 8 MHz pour la résonance du deuton) pour l'enregistrement de la dérivée de la courbe d'absorption en faisant varier le champ de l'aimant. Le champ de radiofréquences est maintenu à un faible niveau pour éviter la saturation; le champ de modulation a toujours une amplitude faible devant la largeur de raie pour ne pas créer d'élargissement, les largeurs de raie sont mesurées entre extremums de la dérivée de la courbe d'absorption. L'éventail des températures est obtenu à l'aide d'un dispositif à température variable « Varian V 4257 ».

L'étude de la résonance du proton dans les hydrures de lanthane a montré la constance de la largeur de raie, de l'ordre de 8 Gs et de son second moment, $7,8 \pm 0,8$ Gs^2, dans le domaine de composition La-La$H_{x<2}$; ceci confirme que l'hydrure LaH_x avec $x < 2$ est un système constitué de deux phases : le métal et le dihydrure. Une étude à température variable de l'hydrure La$H_{1,41}$ montre que de 0 à 200°C il n'y a aucun rétrécissement de la raie, indiquant que les protons restent localisés dans les interstices du réseau du lanthane. Ces résultats concernant le dihydrure de lanthane sont en très bon accord avec les résultats de D. S. Schreiber et R.M. Cotts ([1]). Ces auteurs ont en outre précisé que pour le dihydrure la constance de la largeur de raie en fonction de la température prend fin au-delà de 200°C.

Les échantillons deutériés utilisés ont pour composition, La$D_{1,40}$ et La$D_{1,85}$; ce dernier préparé comme indiqué plus haut, a été également examiné en R.M.N. après un nouveau recuit, le produit fritté étant alors simplement désagrégé à l'aide d'une tige métallique; tous les résultats sont concordants. Les courbes sont presque gaussiennes dans le domaine de température correspondant au réseau rigide, le rapport des pentes maximale négative et maximale positive de la dérivée de la courbe d'absorption étant en moyenne 1,5 [d'après Bloembergen, Purcell et Pound ([8]), ce rapport est 4 pour la dérivée d'une lorentzienne et 2,2 pour la dérivée d'une gaussienne].

En prenant, pour erreur, l'erreur quadratique moyenne sur un grand nombre de spectres de —185°C à la température ambiante, on a une largeur de raie constante, $3,57 \pm 0,10$ Gs. Le rétrécissement des raies se manifeste entre 80 et 110°C sans qu'il soit possible de préciser davantage. On peut considérer que ces expériences sont en accord avec les observations de J. N. Daou ([2]) et qu'elles conduisent à relier l'existence de lacunes d'origine thermique à la mobilité des atomes de deutérium.

De la formule de Van Vleck ([9]) du second moment de la raie d'absorption de R.M.N., Stalinski, Coogan et Gutowsky ont déduit une expression théorique du second moment de la raie du proton dans l'hydrure de titane ([10]). Le calcul pour le dihydrure de formule idéale LaH_2 est effectué en modifiant cette expression pour inclure la contribution de l'interaction dipolaire avec les moments magnétiques des atomes de lanthane et en

supposant que les protons sont en positions fixes dans les sites tétraédriques de la structure du lanthane; il conduit à la valeur 7,8 Gs^2, en relativement bon accord avec la valeur mesurée. Un calcul analogue pour le dideutériure LaD_2, en prenant comme paramètre du réseau c.f.c. du lanthane dans le dideutériure la valeur donnée par Korst et Warf ([5]) conduit à 1,70 Gs^2. Le calcul de la valeur expérimentale a été effectué à l'aide de l'ordinateur « I.B.M. 1620 » du Laboratoire de Chimie physique ([11]); il inclut la correction d'Andrew due au champ de modulation. De —185°C à la température ambiante on a un second moment constant correspondant au réseau rigide, de $2,26 \pm 0,35$ Gs^2 (erreur quadratique moyenne). Compte tenu du grand nombre de déterminations effectuées, il paraît assuré que l'écart entre la valeur moyenne du second moment expérimental et la valeur théorique prévue soit significatif. Il est possible que cet écart provienne en partie des difficultés d'observation du signal : en effet, par suite du bruit de fond important et du temps de réponse qu'il a fallu de ce fait adopter pour l'enregistrement (25 s), les ailes de la dérivée de la courbe d'absorption sont mal définies et la valeur du second moment peut se trouver augmentée. Toutefois une interprétation plus physique basée sur la considération des défauts de structure et de la texture peut être aussi avancée. Des expériences complémentaires visant à la préciser, ainsi que l'ensemble des observations se rapportant aux températures supérieures à 100°C, feront l'objet d'une prochaine Note.

Le temps de relaxation spin-réseau T_1 a été déterminé par la méthode de saturation des raies par des champs de radiofréquences élevés. On obtient à la température ambiante, pour $LaD_{1,40}$ environ 700 ms et pour $LaD_{1,85}$ environ 350 ms, le lanthane étant pour ces deux échantillons d'origine différente. Il y a lieu de noter que la valeur la plus élevée du temps de relaxation obtenue par D. S. Schreiber et R. M. Cotts pour le dihydrure est à température ambiante d'environ 250 ms seulement.

(*) Séance du 22 mai 1967.

([1]) D. S. Schreiber et R. M. Cotts, *Phys. Rev.*, 131, 1963, p. 1118 et *Thèse*.
([2]) J. N. Daou, Communication privée.
([3]) R. N. R. Mulford et C. E. Holley, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 1222.
([4]) C. E. Holley, R. N. R. Mulford, F. H. Ellinger, W. C. Koehler et W. H. Zachariasen, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 1226.
([5]) J. C. Warf et W. L. Korst, O. N. R. Project n° NR 356-290, University of Southern California, juin 1956.
([6]) B. Stalinski, *Bull. Acad. Polon. Sc.*, classe III, 5, 1957, p. 997.
([7]) J. N. Daou, *Thèse*, Paris, 1962.
([8]) Bloembergen, Purcell et Pound, *Phys. Rev.*, 73, 1948, p. 679.
([9]) J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.*, 74, 1948, p. 1168.
([10]) B. Stalinski, C. K. Coogan et H. S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.*, 34, 1961, p. 1191.
([11]) Mme Darmon a mis à ma disposition le programme qu'elle a élaboré pour le calcul des seconds moments.

(*C. N. R. S., Laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mise en évidence de l'activité catalytique du phénate de gallium.* Note (*) de Mlle MARIE-FRANÇOISE BERNY et M. ROBERT PERRIN, transmise par M. Marcel Prettre.

Le phénate de gallium se comporte comme un catalyseur des réactions d'alcoylation des phénols par l'isobutène. Comme le phénate d'aluminium, il conduit exclusivement à des dérivés orthosubstitués.

Pour préparer le phénate de gallium, nous avons opéré comme H. Funk et A. Paul (1); nous avons fait agir directement le métal sur le phénol à l'ébullition. Le gallium est introduit dans la proportion de 1 g pour 10 g de phénol; la réaction est très lente et doit se poursuivre plusieurs jours pour être totale. Le phénol en excès est éliminé par addition d'éther éthylique suivie d'une décantation. Les dernières traces sont extraites par chauffage progressif sous vide. Le produit obtenu se présente sous forme d'une fine poudre blanche très hygroscopique.

Le dosage complexométrique du gallium donne $20,18 \pm 0,20$ % pour 19,99 %. D'autre part, un dosage par spectrophotométrie ultraviolette (2) nous a permis de déterminer la quantité de C_6H_5O présente dans ce composé. Nous trouvons, % en C_6H_5O : $78,40 \pm 1,60$ pour 80,01. Le point de fusion, déterminé par la technique du film mince, est voisin de celui donné par les auteurs déjà cités; nous obtenons 179 ± 2°C pour 180-190°C.

Nous avons alors cherché à comparer dans les réactions de condensation de l'isobutène avec le phénol, l'activité catalytique du phénate de gallium à celle du phénate d'aluminium, mise en évidence à la fois par A. J. Kolka et coll. (3) et par R. Stroh, R. Seydel et W. Hahn (4). Nous avons opéré dans les conditions suivantes :

— Pression d'isobutène constante et égale à 3.10^5 Pa (environ 3 atm),

— Température : 80°C,

— Proportion de catalyseur : 1 mole pour 100 moles de phénol.

Des prélèvements ont été effectués au cours du temps et analysés par chromatographie en phase gazeuse. Nous donnons, dans le tableau suivant, les proportions relatives de chacun des composés formés d'une part avec le phénate d'aluminium et d'autre part avec le phénate de gallium.

Temps (h).	% phénol.		% *t.* but-2 phénol.		% dit. but-2.6 phénol.	
	Al.	Ga.	Al.	Ga.	Al.	Ga.
1,5	26	45	66	48	7	6,5
4	6	25	65	64	28	10,5
6	5	20	53	65	41	14
8	3	16	43	68	53	15

Dans ce tableau, nous n'avons tenu compte que des phénols substitués en positions 2 et 6. Il se forme en effet, à côté de ces composés environ 1 % de phénols substitués en positions 4 et 2.4.

Ces résultats mettent tout d'abord en évidence l'activité catalytique du phénate de gallium. Cette substance oriente presque exclusivement les groupements tertiobutyle en positions ortho et ortho'. Comparé au phénate d'aluminium, le phénate de gallium apparaît comme plus sélectif quoique doué d'une activité catalytique légèrement plus faible; ainsi au bout de 8 h, le phénate de gallium conduit essentiellement au tertiobutyl-2 phénol alors que le phénate d'aluminium permet d'obtenir des quantités voisines de tertiobutyl-2 et ditertiobutyl-2.6 phénol.

Nous avons enfin remarqué qu'une solution contenant une mole de phénate de gallium pour 100 moles de phénol, maintenue à 50°C, présente un pH acide, égal à 2,1, légèrement supérieur au pH correspondant au phénate d'aluminium : 1,8. Ce résultat corrobore l'hypothèse de certains auteurs (4) qui associent l'activité du phénate d'aluminium à l'acidité du milieu, acidité due probablement à la formation du complexe $(C_6H_5O)_4AlH$ entre une mole de phénate et une mole de phénol. Par cette étude nous confirmons la grande similitude de propriétés entre l'aluminium et le gallium en chimie organique, similitude déjà révélée par le comportement analogue des chlorures d'aluminium et de gallium dans les synthèses de Friedel et Crafts.

(*) Séance du 22 mai 1967.

(1) H. Funk et A. Paul, *Z. anorg. allg. Chem.*, 337, nos 3-4, 1965, p. 142.
(2) M. O. Berrest, *Diplôme d'Études supérieures*, Lyon, 1966 (à paraître).
(3) A. J. Kolka, J. P. Napolitano et G. G. Ecke, *J. org. Chem.*, 21, 1956, p. 712.
(4) R. Stroh, R. Seydel et W. Hahn, *Angew. Chem.*, 69, 1957, p. 699.

(*Laboratoire de Chimie Générale II,*
Faculté des Sciences de Lyon,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918, *Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Propriétés électroniques des carbones : modèle bidimensionnel à trois bandes.* Note (*) de M. ANDRÉ MARCHAND, transmise par M. Adolphe Pacault.

On propose un modèle de structure des niveaux d'énergie électronique à partir duquel peut être calculée théoriquement l'anisotropie diamagnétique des pyrocarbones fortement dopés en accepteurs. L'accord avec les résultats expérimentaux est excellent.

L'anisotropie magnétique des pyrocarbones dopés avec du bore présente, en fonction de la température, un maximum accentué [1]. Ce phénomène, qualitativement expliqué par Mac Clure [2], restait à interpréter quantitativement.

Nous proposons ici un modèle de gaz bidimensionnel de porteurs de charges, dont le diamagnétisme a un comportement thermique tout à fait semblable à celui des pyrocarbones borés.

Ce modèle (« modèle bidimensionnel à trois bandes » ou « B3B ») est constitué par des électrons mobiles dans un plan de surface S, où leur masse effective m^* dépend de leur énergie E de la manière suivante :

$$|E| > \frac{\Delta E}{2}: \quad m^* = \frac{m}{\alpha} \ (\alpha > 1),$$

$$|E| < \frac{\Delta E}{2}: \quad m^* = \frac{m}{\alpha'} \ (\alpha' > \alpha).$$

La masse électronique réelle est m, et ΔE, α et α' sont des paramètres. Un quatrième paramètre est la position du niveau de Fermi à 0°K, défini par $E = -\varepsilon_0$. On suppose $\varepsilon_0 > \Delta E/2$. La densité $n(E)$ des niveaux d'énergie est naturellement $n(E) = 2\pi m^*/h^2$. Sa variation en fonction de E est schématisée sur la figure.

En présence d'un champ magnétique H normal au plan où les électrons sont mobiles, les niveaux d'énergie se trouvent quantifiés :

$$E_n = (2n+1)\, H\mu\alpha \qquad \text{pour} \quad |E_n| > \frac{\Delta E}{2},$$

$$E_n = (2n+1)\, H\mu\alpha' \qquad \text{pour} \quad |E_n| < \frac{\Delta E}{2},$$

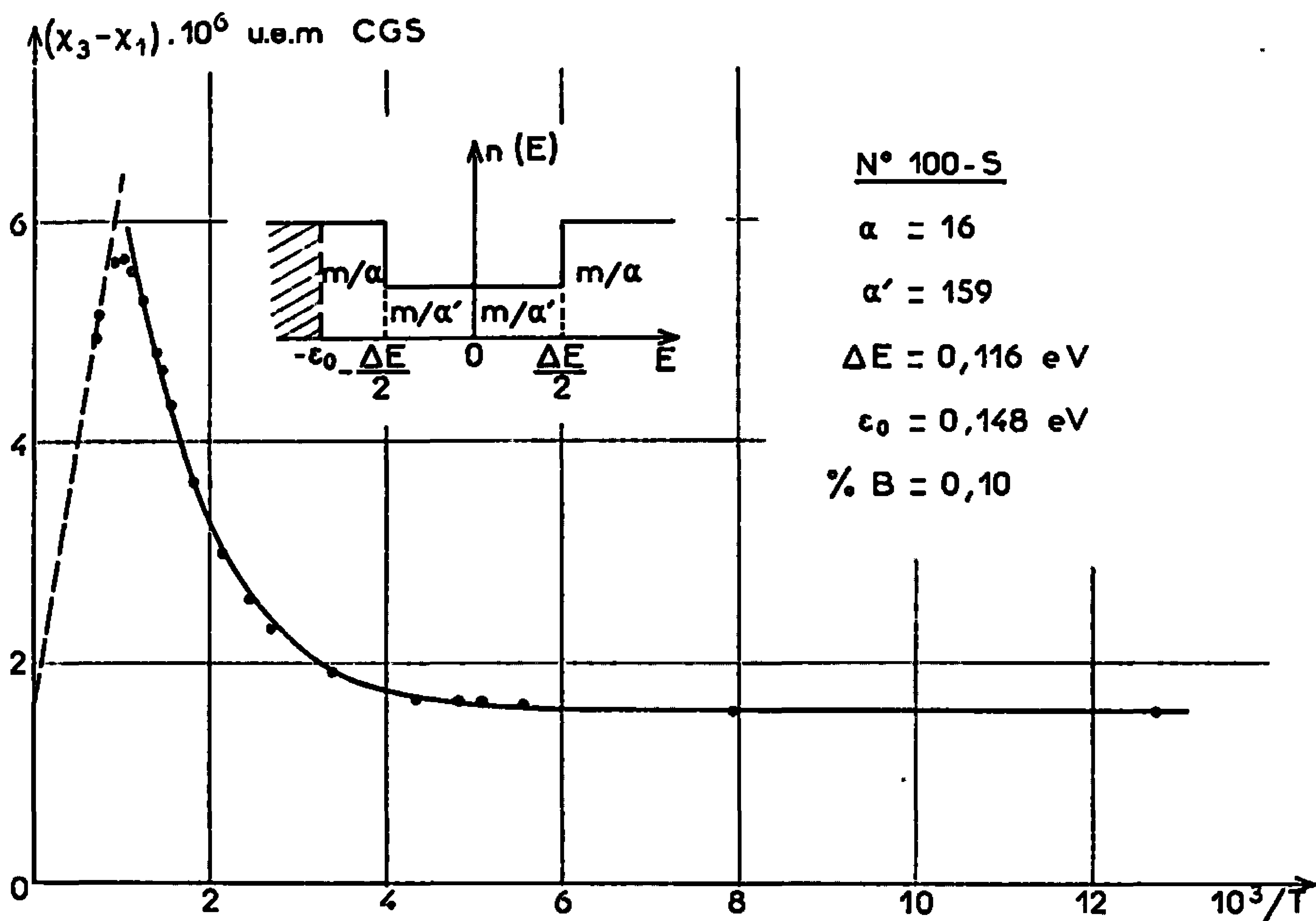
où μ est le magnéton de Bohr, et n un nombre entier. Chaque niveau a un degré de dégénérescence $g = SeH/h$, tel que le nombre total de niveaux ne soit pas modifié par le champ.

L'énergie $\Delta E/2$ n'est pas égale en général à l'une des valeurs $(2n+1)\,H\mu\alpha$ ou $(2n+1)\,H\mu\alpha'$. Mais si $H\mu\alpha$ et $H\mu\alpha'$ sont beaucoup plus petits que ΔE, il existe des nombres entiers N et N' tels que $(2N+1)\,H\mu\alpha$ et $(2N'+1)\,H\mu\alpha'$

soient très peu différents de $\Delta E/2$, et ces nombres N et N′ sont assez grands pour qu'on puisse écrire pratiquement

$$N \# \frac{\Delta E}{4 H \mu \alpha}, \qquad N' \# \frac{\Delta E}{4 H \mu \alpha'}.$$

Stoner ([3]) a montré que le moment diamagnétique M_d d'un tel système



peut être calculé en première approximation, indépendamment de son paramagnétisme, par la formule

$$M_d = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial H}\right)_{\eta, T, S},$$

en posant

$$\Omega = -2kT\sum_{n} g F_0\left(\eta - \frac{E_n}{kT}\right) \qquad \text{et} \qquad F_0(x) = \text{Log}\,(1 + e^x),$$

$\zeta = \eta kT$ est le niveau de Fermi à la température T.

Dans le cas présent, Ω est la somme des trois termes :

$$\Omega_1 = -2kTg\sum_{N}^{\infty} F_0\left[\eta - (2n+1)\frac{H\mu\alpha}{kT}\right],$$

$$\Omega_2 = -2kTg\sum_{-N'}^{+N'} F_0\left[\eta - (2n+1)\frac{H\mu\alpha'}{kT}\right],$$

$$\Omega_3 = -2kTg\sum_{-\infty}^{-N} F_0\left[\eta - (2n+1)\frac{H\mu\alpha}{kT}\right].$$

Le calcul de ces trois termes et de leurs dérivées par rapport à H s'effectue suivant la méthode de Stoner ([3]) et l'on obtient la susceptibilité diamagnétique par unité de surface, $\chi_d = M_d/SH$:

$$\chi_d = -\frac{e\mu\alpha}{3h}\left[1+\left(\frac{\alpha'}{\alpha}-1\right)\left|F'_0(\eta+\delta)-F'_0(\eta-\delta)\right|\right], \tag{1}$$

avec

$$F'_0(x) = (1+e^{-x})^{-1} \qquad \text{et} \qquad \delta = \frac{\Delta E}{2kT}.$$

Cette susceptibilité correspond à un champ H normal au plan du système. Le calcul montre que si H est parallèle à ce plan, le moment diamagnétique est nul : χ_d est donc, en fait, une anisotropie diamagnétique.

Cette anisotropie ne peut être calculée que si l'on connaît la valeur de $\eta = \zeta/kT$ en fonction de la température. Il suffit d'écrire que le nombre total de porteurs de charges est indépendant de la température. Si l'on admet que la présence du champ H ne modifie pas le niveau de Fermi ζ, il vient finalement l'équation

$$\left(\frac{\alpha'}{\alpha}-1\right)\left|F_0(-\eta-\delta)-F_0(\eta-\delta)\right| = \eta+\frac{\alpha'}{\alpha}\frac{\varepsilon_0}{kT}-\delta\left(\frac{\alpha'}{\alpha}-1\right) \tag{2}$$

qui permet de calculer η à toute température.

Une fois choisies les valeurs des paramètres ΔE, ε_0, α, α', les équations (1) et (2) fournissent, au prix de calculs simples mais laborieux, les courbes représentant la variation thermique de l'anisotropie diamagnétique du modèle proposé ici.

Mais il est possible de construire approximativement ces courbes de manière très simple, si l'on se limite aux domaines des hautes ou des basses températures.

A basse température, l'équation (2) montre que pratiquement

$$\eta = -\frac{\varepsilon_0}{kT} \qquad \text{et} \qquad F_0(-\eta-\delta) = \frac{\varepsilon_0}{kT}-\delta,$$

ce qui donne

$$F'_0(\eta+\delta) = \exp\left(\delta-\frac{\varepsilon_0}{kT}\right).$$

Comme, en outre, dans l'équation (1), le terme $F'_0(\eta-\delta)$ est alors beaucoup plus petit que $F'_0(\eta+\delta)$ et peut être négligé, il vient

$$\chi_d = -\frac{e\mu\alpha}{3h}\left[1+\left(\frac{\alpha'}{\alpha}-1\right)\exp\left(\delta-\frac{\varepsilon_0}{kT}\right)\right]. \tag{1'}$$

A haute température, l'équation (2) montre que $\eta \to 0$. On a donc pratiquement :

$$F'_0(\eta+\delta)-F'_0(\eta-\delta) = \frac{\delta}{2},$$

d'où

$$\chi_{ii} = -\frac{e\mu\alpha}{3h}\left[1 + \left(\frac{\alpha'}{\alpha} - 1\right)\frac{\Delta E}{4kT}\right]. \qquad (1'')$$

La figure représente deux courbes obtenues à partir de (1') et (1"). Les valeurs des paramètres ont été choisies de manière à réaliser le meilleur accord avec les valeurs expérimentales de l'anisotropie magnétique d'un pyrocarbone contenant 0,1 % de bore, valeurs indiquées par des points sur la figure.

On constate que l'accord est excellent. Nous montrerons dans une autre publication que cet accord est général et que les mêmes valeurs des paramètres rendent également bien compte du paramagnétisme et de l'effet Hall des pyrocarbones borés.

(*) Séance du 3 mai 1967.

(1) H. Gasparoux, A. Pacault et E. Poquet, *Carbon*, 3, 1965, p. 65.
(2) J. W. Mc Clure, *Phys. Rev.*, 119, 1960, p. 606.
(3) E. C. Stoner, *Proc. Roy. Soc. London*, A, 152, 1935, p. 672.

(*Institut de Magnétochimie du C. N. R. S., « Brivazac », Pessac, Gironde.*)

CATALYSE. — *Catalyseurs d'hydrogénation homogène au rhodium.* Note (*) de MM. **Robert Stern**, **Yvonick Chevallier** et **Lucien Sajus**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'hydrogénation du styrène par différents complexes au rhodium a été réalisée dans des conditions données en faisant réagir le dérivé $Rh_2Cl_2(C_2H_4)_4$ sur différentes phosphines. Nous remarquons une accélération de la vitesse d'hydrogénation par rapport à la triphénylphosphine lorsqu'on utilise des phosphines partiellement substituées par des groupements amines attachés au phosphore.

Récemment Wilkinson (1) a montré les propriétés catalytiques hydrogénantes de complexes du type $RhXL_3$ où L est la triphénylphosphine et X un halogène. Afin d'approfondir le rôle du coordinat L, nous avons étudié une série de composés de la même famille. Le mode de préparation valable pour la triphénylphosphine, c'est-à-dire la réduction directe d'un Rh_{III} en Rh_I, se révélant inefficace pour la plupart des autres coordinats, nous avons adopté un mode de préparation par substitution de L sur un composé de Rh_I, le complexe $Rh_2Cl_2(C_2H_4)_4$.

A 0,1 mmole de $Rh_2Cl_2(C_2H_4)_4$ introduit dans un ballon purgé à l'argon, on ajoute une solution benzénique de phosphine. Pour une addition de 0,4 mmole de phosphine, ou plus, on observe, le dégagement de 0,4 mmole d'éthylène. Pour mesurer les capacités hydrogénantes de ces composés, on additionne alors 20 cm^3 de styrène désaéré et fraîchement distillé puis l'on injecte à l'abri de l'air, la solution complète dans un réacteur d'hydrogénation.

Le tableau I A indique les vitesses obtenues dans l'hydrogénation du styrène dans les conditions précitées. Les mesures ont été réalisées surtout à 40°C et pour quelques dérivés à 60°C, ces essais ayant pour but de vérifier la stabilité de certains composés ou d'activer certains composés inactifs à 40°C.

Les essais ont été réalisés à deux concentrations en coordinat. En effet les études faites sur le composé $RhCl(PPh_3)_3$ ont montré que le catalyseur agissait sous la forme $RhCl(PPh_3)_2$ résultant de la dissociation du composé phosphinique. On a pu vérifier que la phosphine en excès par rapport à la stœchiométrie $L/Rh = 2$ agissait comme inhibiteur sur le catalyseur, la vitesse étant alors régie par une loi

$$V = \frac{V_0}{1 + K_p(PPh_3)},$$

V_0, vitesse normale avec le catalyseur $RhCl(PPh_3)_2$;
K_p, constante d'association;
(PPh_3), excès de phosphine.

Il était donc intéressant, pour éprouver, ces nouveaux coordinats d'utiliser au moins deux concentrations; on a choisi celles qui correspondent

à L/Rh = 2 et L/Rh = 3. Pour certaines phosphines parmi les plus intéressantes, on a réalisé une gamme continue de concentrations et les résultats sont donnés dans le tableau I B.

TABLEAU I.

Hydrogénation du styrène par le système $Rh_2Cl_2(C_2H_4)_4$ + *phosphine.*

$Rh_2Cl_2(C_2H_4)_4$ = 0,1 mmole; styrène, 20 cm³; benzène, 4 ou 6 cm³.

La concentration de la phosphine L est donnée par le rapport L/Rh. La vitesse est mesurée en mole $H_2 mn^{-1}.l^{-1}$.

A. *Influence générale de la nature de la phosphine.*

		Vitesse à 40°.		Vitesse à 60°.	
N°.	Phosphine.	L/Rh = 2.	L/Rh = 3.	L/Rh = 2.	L/Rh = 3.
1.	Phényl-dipipéridylphosphine (c)	1,12	1,11	–	–
2.	Phényl-dimorpholinphosphine (c)	0,722	0,615	–	–
3.	Diphényl-pipéridylphosphine (c)	0,592	0,43	–	–
4.	Diphényl-morpholinphosphine (c)	0,414	0,372	–	–
5.	Tripipéridylphosphine (c)	0,104	–	–	–
6.	Triphénylphosphine (a)	0,381	0,267	0,572	0,366
7.	Diphényl-cyclohexylphosphine (b)	0,394	0,117	–	–
8.	Phényl-dicyclohexylphosphine (b)	0,0935	0,162	–	0,373
9.	Tricyclohexylphosphine (a)	0,0244	–	0,076	0,068
10.	Diphényl-bornylphosphine (c)	–	0,021	–	0,059
11.	Tri-o-tolylphosphine (b)	–	–	–	0,042
12.	Phényl-diisobutylphosphine (b)	0,0168	–	0,058	–
13.	Diphényl-benzoylphosphine (c)	0,0136	0,012	–	0,060
14.	Trithiénylphosphine (b)	0,0063	–	–	0,037
15.	Tri-(cyano-éthyl)-phosphine (c)	0,0021	0,002	–	–
16.	Triphénylarsine (a)	0,395	0,344	–	0,565
17.	Triphénylstilbine (a)	0,017	0,005	–	0,047

B. *Influence détaillée de la concentration relative en phosphine.*
(Essais indépendants de A.)

N°.	Phosphine = L.	L/Rh=2.	L/Rh=2,5.	L/Rh=3.	L/Rh=3,5.	L/Rh=4.	L/Rh=4,5.
3.	Diphényl-pipéridyl	0,592	0,500	0,424	0,407	0,407	0,370
4.	Diphényl-morpholino	0,437	0,44	0,392	0,128	0,051	–
7.	Diphényl-cyclohexyl	0,394	0,311	0,117	0,058	–	–
1.	Phényl-dipipéridyl	1,11	1,15	1,10	1,093	–	–

(a) Phosphines de provenance commerciale.

(b) Phosphines synthétisées au laboratoire de polymérisation de l'I.F.P.

(c) Phosphines synthétisées pour ce travail; nous donnons ci-dessous leurs caractéristiques principales : réaction de synthèse, solvant de recristallisation, point de fusion.

Phosphine 1 : Phényl-dichlorophosphine [2]. Éther de pétrole, F 78°C.

» 2 : Phényl-dichlorophosphine. Acétone: eau, F 103°C.

» 3 : Diphényl-chlorophosphine [3]. Acétone, F 51°C.

» 4 : Diphényl-chlorophosphine [3]. Acétone; eau, F 86-87°C.

» 5 : Trichlorure de phosphore [4]. Diméthylformamide, F 34°C.

» 13 : Diphényl-chlorophosphine [5]. distillé, F 68-70°C.

» 15 : Chlorure de phosphonium [6]. Éther de pétrole, F 95°C du tétrakis (hydroxyméthyle).

» 10 : Chlorhydrate de pinène dont le grignard est soumis à l'action de la diphénylchlorophosphine. L'analyse élémentaire donne C = 81,85; H = 8,37; P = 9,46. Le spectre R.M.N. indique une structure isobornyle. $É_2$ 160°; pouvoir rotatoire + 44° pour 1,149 g dans 10 cm³ d'alcool.

Cette extrapolation permet de tirer un certain nombre de conclusions préliminaires.

Du point de vue de la nature de la phosphine, certaines phosphines substituées partiellement par des amines secondaires donnent des résultats très satisfaisants (n°s 1, 2, 3 et 4). Ces résultats sont supérieurs à ceux de la triphénylphosphine, utilisée dans le même milieu; il faut souligner que, si l'on utilise des dilutions plus grandes, les vitesses ramenées à la concentration de catalyseur sont relativement plus fortes, aussi bien pour la triphénylphosphine que pour l'une des phosphines aminées, et sont multipliées, pour la triphénylphosphine, par un facteur de 8 lorsqu'on utilise des quantités de dimère de 4.10^{-3} mmol et par un facteur de 10 environ avec la pipéridine diphénylphosphine.

Soulignons également le comportement satisfaisant de la triphénylarsine (n° 16) qui, en outre, semble très stable.

Du point de vue de l'influence de la concentration en phosphine, il faut noter que si certaines phosphines jouent un rôle inhibiteur (n°s 4, 6 et 7), d'autres ne semblent pas affecter l'action catalytique. C'est en particulier le cas de la phényldipipéridylphosphine. Ceci doit traduire une forte différence dans le rôle coordinat de ces diverses espèces vis-à-vis du catalyseur.

(*) Séance du 24 avril 1967.

(1) WILKINSON, *J. chem. Soc.*, A, 1966, p. 1711.
(2) A. MICHAELIS, *Chem. Ber.*, 31, 1898, p. 1037-1047.
(3) H. H. SISLER et N. L. SMITH, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 611-613 et 5146-5149.
(4) MICHAELIS et K. LUXEMBOURG, *Chem. Ber.*, 28, 1895, p. 2205.
(5) ISSLEIB et PRIEBE, *Chem. Ber.*, 92, 1959, p. 3183-3189.
(6) VULLO, *I.E.C.*, 5 n° 4, 1966, p. 346.

*(Institut Français du Pétrole,
1 à 4 avenue de Bois-Préau, Rueil-Malmaison, Hauts-de-Seine.)*

ÉLECTROCHIMIE APPLIQUÉE. — *Influence de divers oxydants et de traces d'ions sulfates sur la corrosion d'un acier austénitique au silicium en milieu nitrique.* Note (*) de M. **Georges Plante**, présentée par M. Georges Chaudron.

Un acier du type Cr 18 %, Ni 14 %, Si 4 %, C $\leqq$ 0,020 % à l'état hypertrempé soumis, dans l'acide nitrique 5 N bouillant, à une polarisation extérieure ou à l'influence de divers oxydants (Fe^{3+}, Ce^{4+}, MnO_4^-, VO_2^+) présente, pour une même tension d'électrode, une vitesse de corrosion identique dans tous les cas étudiés. Le rôle du chrome hexavalent, précédemment mis en évidence, se révèle donc spécifique de cet oxydant. La corrosion de l'acier en présence de Fe^{3+} ou Ce^{4+} est accrue par l'addition de traces d'ions sulfates. On propose une explication à ce phénomène.

Certains aciers austénitiques Fe-Cr-Ni avec addition de silicium (par exemple Cr 18 %, Ni 14 %, Si 4 %, C $\leqq$ 0,020 %) sont particulièrement adaptés à l'emploi dans les milieux nitriques très oxydants où ils ne présentent pas d'attaque intergranulaire (1). Dans une précédente étude (2) on a mesuré la vitesse de corrosion d'un alliage de ce type dans des solutions renouvelées d'acide nitrique 5 N bouillant en fixant la tension d'électrode, soit à l'aide d'un potentiostat, soit par addition de chrome hexavalent à la solution. Dans le premier cas, on observe la vitesse de corrosion en fonction de la tension d'électrode et la courbe correspondante (reportée en tirets sur la figure 1) fait apparaître successivement les domaines d'activité, de passivité et de transpassivité de l'alliage. Dans le second cas, la tension d'électrode croît avec l'addition de chrome hexavalent, mais la vitesse de corrosion n'augmente pas comme la courbe précédente le laisserait prévoir : elle diminue même dans le domaine passif. Cet effet de « protection » est précisé en combinant l'addition de Cr (VI) et la fixation de la tension par le potentiostat : pour une même tension d'électrode, l'attaque de l'alliage diminue quand on élève la concentration de Cr (VI), tant dans le domaine passif que dans le domaine transpassif.

Il paraît intéressant de rechercher si d'autres oxydants ont une action semblable dans ce milieu ou si cet effet est particulier au chrome hexavalent. Dans la présente étude, on mesure la vitesse de corrosion dans des solutions d'acide nitrique 5 N bouillantes additionnées de Fe^{3+}, Ce^{4+}, V (V), U (VI) ou Mn (VII). On examine ensuite l'effet des ions sulfates sur la réduction de ces oxydants, ce qui permet de préciser certains mécanismes de base relatifs à la passivation.

L'acier a la composition suivante : Cr 17,6 %, Ni 13,8 %, Si 3,8 %, C $\leqq$ 0,02 %; il a subi un traitement classique de trempe à partir de 1100°C. La préparation des échantillons et celle des solutions nitriques sont iden-

tiques à celles décrites dans la Note précédente [2]. Les ions Fe^{3+}, Ce^{4+}, Mn^{2+} et UO_2^{2+} sont introduits sous forme de nitrates. Le vanadium à la valence V et le manganèse à la valence VII sont introduits respectivement sous forme de $NaVO_3$ et $KMnO_4$. Dans le milieu considéré les ions correspondants sont VO_2^+ et MnO_4^- [3].

La figure 1 rassemble les résultats obtenus. On constate que la relation « vitesse de corrosion/tension d'électrode » établie au moyen du potentiostat

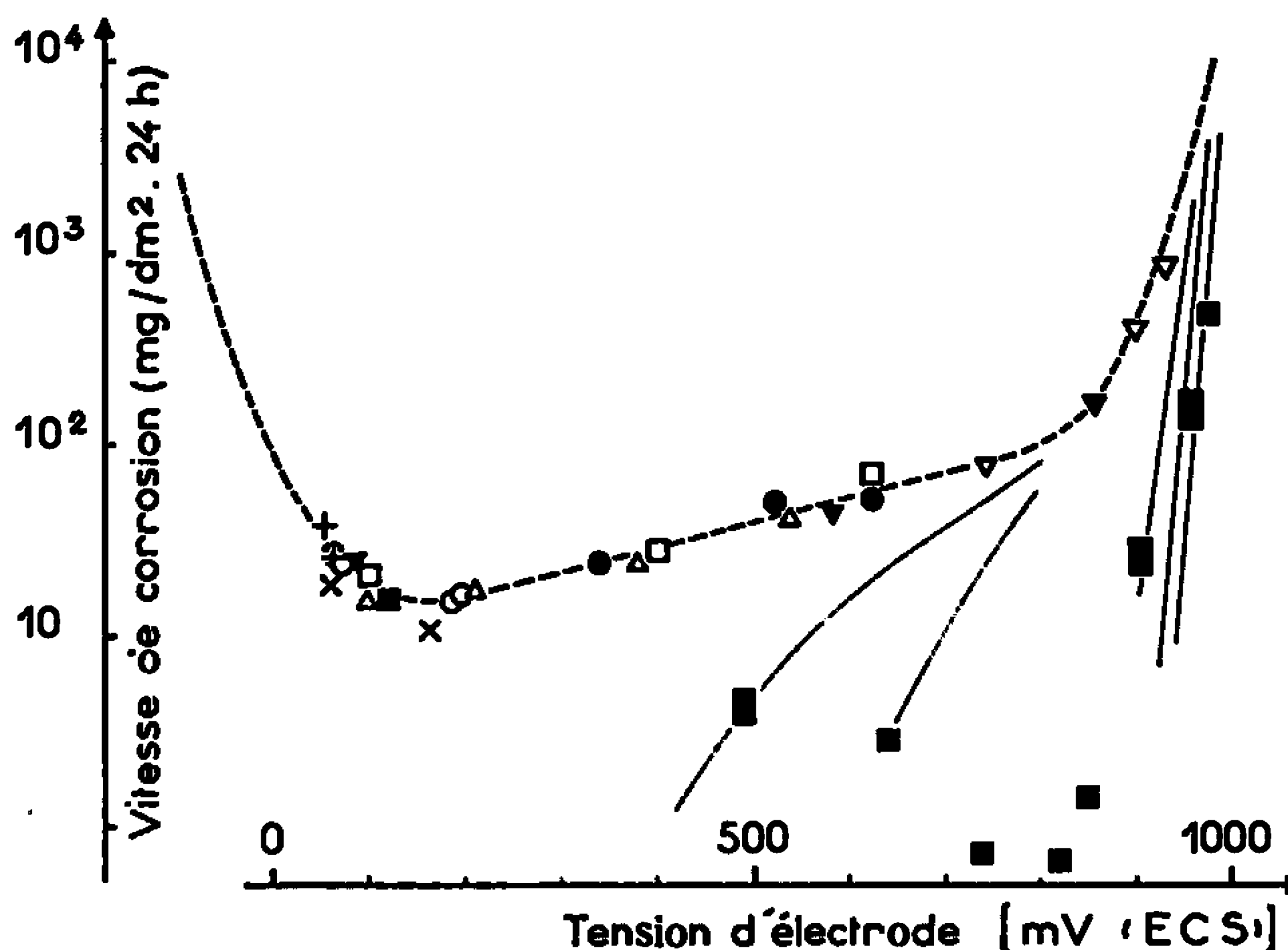


Fig. 1. — Acier du type Cr 18 %, Ni 14 %, Si 4 %.
Corrosion dans l'acide nitrique 5 N bouillant.

Courbe en pointillé : sans addition; polarisation extérieure obtenue par un potentiostat.
Courbes en traits pleins : mêmes conditions mais en présence de chrome hexavalent.
Points particuliers : aucune polarisation extérieure.

- + Sans addition;
- ■ Cr (VI) : 10^{-3}, 5.10^{-3}, 10^{-2}, 2.10^{-2}, 5.10^{-2}, 10^{-1}, 1, 5 et 30 g/l;
- ○ Mn (II) : 1, 10 et 30 g/l;
- △ Fe (III) : 10^{-2}, 10^{-1}, 1 et 10 g/l;
- □ V (V) : 10^{-2}, 10^{-1} et 1 g/l;
- ▼ Ce (IV) (nitrate) : 10^{-2}, 10^{-1} et 1 g/l;
- ▽ Ce (IV) (sulfate) : 10^{-1}, 5.10^{-1} et 1 g/l;
- ● Mn (VII) : 10^{-3}, 5.10^{-3}, 10^{-2} et 2.10^{-2} g/l;
  (Concentrations ci-dessus rapportées au métal.)
- × HSO_4^- : 1 et 30 g/l (concentrations rapportées à l'ion).

dans la solution nitrique pure s'applique aussi, en l'absence de polarisation extérieure, à tous les ions étudiés ci-dessus. L'effet « inhibiteur » du chrome hexavalent se révèle donc spécifique et n'apparaît pour aucun des oxydants examinés dans cette étude.

L'addition d'ions sulfates, toutes conditions étant égales par ailleurs, augmente sensiblement la tension d'électrode et la corrosion de l'acier en présence de Ce^{4+} et Fe^{3+} (*fig.* 1). Afin de préciser les conditions de cette action, on a relevé les courbes « intensité/tension d'électrode » propres

aux divers milieux considérés et analysé celles-ci pour faire ressortir la part due aux réactions de réduction des oxydants (*fig.* 2).

On constate que les courbes « intensité cathodique/tension d'électrode » correspondant à la réduction de 100 mg/l et de 1 g/l de cérium tétravalent sont parallèles et séparées par une distance correspondant à un facteur 10 sur la densité de courant. En d'autres termes, la vitesse de réduction des ions Ce^{4+} est sensiblement proportionnelle à leur concentration dans le domaine étudié. Ce résultat, classique sur une électrode inattaquable,

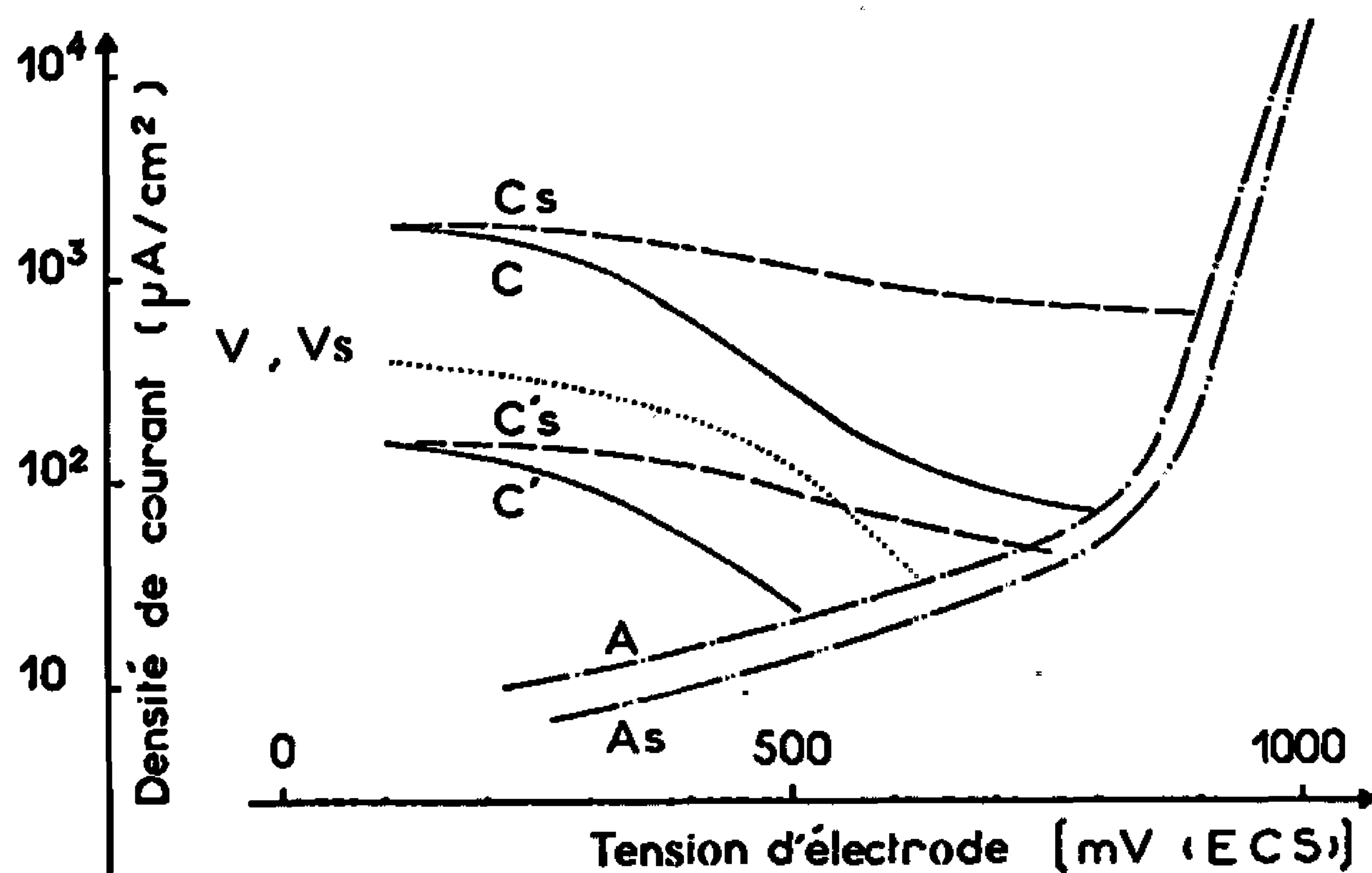


Fig. 2. — Réactions anodiques et cathodiques dans l'acide nitrique 5 N bouillant.

A, dissolution de l'acier;
C et C', réduction du cérium (IV), 1 et 0,1 g/l;
V, réduction du vanadium (V), 1 g/l.

L'indice *s* désigne les réactions effectuées en présence de HSO_4^- (1 g d'ion par litre).

est retrouvé ici tant en l'absence de sulfates (courbes en traits pleins) qu'en présence de 1 g/l de ces ions (courbes en tirets). On constate cependant que l'action des ions HSO_4^- est plus sensible quand la tension est plus anodique, le courant maximum restant limité à la même valeur. On remarque également que la réduction de VO_2^+ n'est pas modifiée par la présence des ions sulfates. Le même phénomène est mis en évidence (en mesurant la tension d'électrode à l'équilibre) dans le cas des ions MnO_4^- et UO_2^{2+}.

L'action des sulfates présente par conséquent des caractères singuliers. Ils n'interviennent pas dans la décharge des ions oxygénés mais facilitent celle des autres ions. Dans ce dernier cas, leur effet est *localisé* à la surface même de l'acier puisque la vitesse maximale de réduction, contrôlée par la diffusion des ions au voisinage de l'électrode, n'est pas modifiée.

Pour se décharger, un ion réductible doit se fixer momentanément sur l'électrode. La passivité de l'acier est liée, pour une grande part, au manque

de sites disponibles dû à la présence d'une couche monomoléculaire adsorbée. Hackerman a montré par l'utilisation de radiotraceurs que la composition de cette couche résultait d'une compétition entre les espèces adsorbables, en particulier les ions sulfates ([4]). D'une manière générale, les ions formés d'un cation central entouré d'ions oxygène, c'est-à-dire ceux dont l'enveloppe est négative, sont plus faciles à fixer sur le métal. Réciproquement, on peut supposer que de tels ions sont capables de retenir temporairement ceux qui présentent un pôle positif extérieur. Dans cette hypothèse, des ions sulfates déjà adsorbés peuvent fixer des cations Ce^{4+} et leur permettre de se décharger sans être en contact direct avec le réseau métallique. On explique ainsi l'aspect sélectif et localisé des sulfates mis en évidence par la figure 2.

Ces résultats seront examinés prochainement dans le cadre d'une étude plus générale des phénomènes liés à la passivité de l'acier.

En conclusion, la dissolution de l'acier au silicium en milieu nitrique bouillant ne dépend pratiquement, dans tous les cas étudiés, que de la tension d'électrode. On ne retrouve pas un effet « protecteur » analogue à celui du chrome hexavalent.

L'action sélective des ions sulfates sur la réduction des cations non oxygénés permet de préciser certains aspects des réactions sur l'acier passif liés à l'existence d'une couche adsorbée.

(*) Séance du 8 mai 1967.

([1]) H. Coriou, A. Desestret, L. Grall et J. Hochmann, *Mém. Sc. Rev. Métal.*, 61, n° 3, 1964, p. 177-183.

([2]) G. Plante, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 994.

([3]) M. Pourbaix, *Atlas d'Équilibres électrochimiques*, Gauthier-Villars, Paris, 1963.

([4]) N. Hackerman et S. J. Stephens, *J. Phys. Chem.*, 58, 1954, p. 904.

(*Commissariat à l'Énergie atomique,*
Service d'Étude de la Corrosion aqueuse et d'Électrochimie,
C. E. N., Saclay, B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude du pentafluorure de chlore.*
Note (*) de MM. **Roland Bougon, Jean Chatelet** et **Pierre Plurien**, présentée par M. Francis Perrin.

Les principales fonctions thermodynamiques du pentafluorure de chlore sont calculées à partir des données spectroscopiques; la constante d'équilibre de la réaction $ClF_3 + F_2 \rightleftarrows ClF_5$ a été déterminée expérimentalement; l'enthalpie standard de formation du pentafluorure de chlore est de — 57,7 kcal/mole.

La première synthèse du pentafluorure de chlore ClF_5 a été annoncée en 1963 par D. F. Smith [1] : cette synthèse est possible par action directe du fluor moléculaire sur le trifluorure de chlore ClF_3, mais l'obtention d'un rendement notable est soumise à l'utilisation de hautes pressions et de températures relativement élevées. Nous nous sommes attachés à préciser les conditions de cette synthèse et de la stabilité thermique du ClF_5.

1. Détermination de l'enthalpie standard de formation de ClF_5. — *a.* Une étude spectroscopique [2] de la diffusion Raman et de l'absorption infrarouge du pentafluorure de chlore a permis à Smith et coll. [2] la détermination des fréquences des vibrations fondamentales de cette molécule (pyramide à base carrée de symétrie C_{4v}) ainsi qu'une estimation des distances interatomiques.

Nos propres observations en absorption infrarouge et en résonance magnétique nucléaire confirment les données de Smith. Nous avons calculé les principales fonctions thermodynamiques du gaz en adoptant pour distances interatomiques Cl-F (base) et Cl-F (sommet) les valeurs 1,72 et 1,62 Å respectivement, et pour fréquences des vibrations fondamentales en cm^{-1} : $\nu_1(A_1) = 710$, $\nu_2(A_1) = 540$, $\nu_3(A_1) = 483$, $\nu_4(B_1) = 484$, $\nu_5(B_1) = 346$, $\nu_6(B_2) = 375$, $\nu_7(E) = 732$, $\nu_8(E) = 440$, $\nu_9(E) = 302$. Le calcul a été fait avec les approximations habituelles de l'oscillateur harmonique, du rotateur rigide et du gaz parfait [4] : le tableau I rassemble les résultats.

L'erreur principale provient de l'indétermination des deux moments d'inertie principaux : elle entraîne une erreur qui, à titre d'exemple, sur l'entropie, n'excède pas 0,2 cal. $mole^{-1}.deg^{-1}$ si l'on admet que les distances interatomiques sont connues à 0,01 Å près.

b. Étude de l'équilibre chimique $ClF_3 + F_2 \rightleftarrows ClF_5$. — La réaction a été étudiée dans des réacteurs cylindriques en monel, dont les parois, épaisses de 1 cm peuvent résister à des pressions de 600 atm. Ils étaient pourvus d'un manomètre Heise-Bourdon 0-1000 bars précis à ± 1 bar sur toute l'échelle, permettant de suivre l'avancement de la réaction.

L'analyse des mélanges réactionnels ne soulève pas de difficulté majeure. Les quantités initiales de fluor et de ClF_3 sont mesurées volumétriquement,

TABLEAU I.

Fonctions thermodynamiques de ClF_5 gazeux.

T (°K).	C_p (cal.mole⁻¹.deg⁻¹).	$-\frac{G^0 - E_0^0}{T}$ (cal.mole⁻¹.deg⁻¹).	S^0 (cal.mole⁻¹.deg⁻¹).	$E^0 - E_0^0$ (cal.mole⁻¹).
250 (*)	20,92	57,6	70,4	3 224,6
298,16	23,24	59,9	74,3	4 291,3
350	25,02	62,4	78,2	5 543,8
400	26,18	64,5	81,5	6 798,8
450	27,27	66,6	84,8	8 170,1
500	28,04	68,6	87,7	9 565,1
550	28,60	70,5	90,4	10 968,1
600	29,08	72,3	93,0	12 432,3
650	29,43	73,9	95,3	13 877,7
700	29,75	75,6	97,6	15 384,3
750	29,98	77,1	99,5	16 845,9
800	30,20	78,6	101,6	18 388,9
850	30,36	79,9	103,3	19 866,8
900	30,52	81,4	105,2	21 435,1
950	30,63	82,6	106,7	22 920,2
1000	30,85	83,8	108,3	24 465,6

(*) A 250°K, valeurs pour le gaz, si la tension de vapeur du liquide était 1 atm.

et le mélange $ClF_3 + ClF_5$ recueilli après réaction et distillation du fluor excédentaire est analysé par absorption infrarouge et microsublimation ([3]).

Nos essais ont été effectués sous des pressions s'étageant entre 50 et 400 atm avec un excès de fluor de 5 à 15 fois la quantité stœchiométrique. Les températures ont été le plus souvent, de 350°C : quelques expériences ont été effectuées à 200, 250 et 300°C. A 350°C l'équilibre est atteint en 2 h environ et la prolongation du chauffage au-delà de 20 h n'augmente pas significativement le rendement. Par contre, aux températures inférieures la vitesse tombe rapidement : aussi, vers 200°C l'équilibre n'est pas encore atteint en 24 h.

Il est difficile de tenir compte, avec précision, de la non-idéalité des réactants faute de connaître l'activité de ClF_5. Toutefois, notre expérience permet de situer les coordonnées critiques de ClF_5 aux alentours de 130-140°C et 41-42 atm : ceci confère au pentafluorure de chlore une activité comparable à celle du trifluorure et qui la compense partiellement. Ainsi seule subsiste l'influence de la non-idéalité du fluor dont l'activité qui varie entre 1 et 1,2 dans nos conditions opératoires n'intervient que comme un terme correctif.

La principale difficulté de l'étude réside dans la trempe des équilibres. En effet, nécessairement, les réacteurs utilisés possèdent une inertie thermique importante et, pour un refroidissement trop lent, l'équilibre peut être déplacé vers un rendement supérieur. En étudiant l'influence de la vitesse de refroidissement sur le rendement on a pu constater que les constantes d'équilibre déduites des rendements observés dans des conditions extrêmes de retour lent à la température ambiante en 2 h, ou de

trempe brusque à -195°C en quelques minutes ne différaient que par un facteur 5. Cette influence relativement faible, est due, vraisemblablement, au fait, signalé plus haut, que la vitesse de réaction est faible au-dessous de 200°C et nous fonde à adopter pour valeur de la constante d'équilibre une valeur proche du minimum observé par refroidissement rapide. Nous adoptons $K_p(623^{\circ}K) = 5.10^{-3}$ atm^{-1} et, compte tenu des indéterminations sur l'efficacité de la trempe et la non-idéalité des gaz, nous supposons sur cette constante, une erreur maximale d'un facteur 2, erreur à la fois large devant la précision des mesures et suffisamment étroite pour l'exploitation ultérieure, soit finalement

$$2.5.10^{-3} < K_p\,(\text{atm}^{-1}) < 10.10^{-3}.$$

c. Enthalpie standard de formation de ClF_5. — La valeur expérimentale $\log_{10} K_p = -2,3 \pm 0,3$ pour la réaction de synthèse à 623°K entraîne une variation d'enthalpie libre

$$\Delta G^{0}_{623} = 6,55 \pm 0,85 \text{ k cal.mole}^{-1}.$$

Pour cette même réaction, à la même température, nous calculons une variation d'entropie

$$\Delta S^{0}_{623} = 39,7 \pm 0,1 \text{ cal.mole}^{-1}.\text{deg}^{-1}$$

et une variation d'enthalpie

$$\Delta H^{0}_{623} = -18,2 \pm 0,95 \text{ kcal.mole}^{-1}.$$

L'enthalpie de la réaction à 298°K est ensuite déduite des variations des chaleurs spécifiques avec la température.

Pour ClF_5 et ClF_3 nous traduisons celles-ci par des expressions analogues à celle donnée ([6]) pour le fluor soit

$$C_p(ClF_5) = 29,39 + 2,21.10^{-3}\,T - \frac{0,614.10^{6}}{T^{2}},$$

$$C_p(ClF_3) = 18,36 + 1,42.10^{-3}\,T - \frac{0,318.10^{6}}{T^{2}} \quad (6);$$

d'où

$$\Delta H^{0}_{298} = -18,8 \pm 1 \text{ kcal.mole}^{-1}.$$

En adoptant pour enthalpie de formation du trifluorure de chlore :

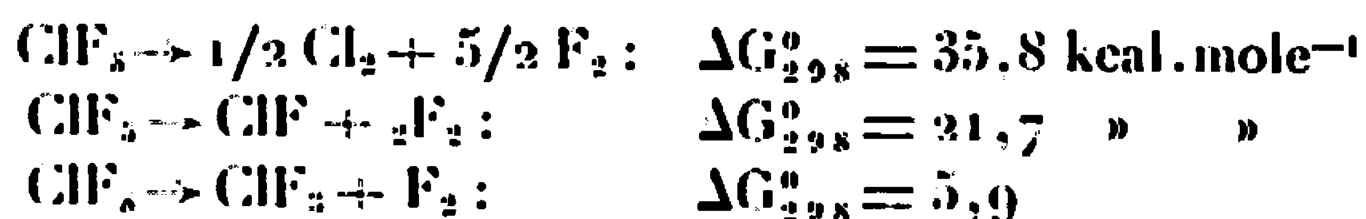
$$\Delta H^{0}_{F}(ClF_3) = -38,9 \text{ kcal.mole}^{-1},$$

il vient

$$\Delta H^{0}_{F}(ClF_5) = -57,7 \pm 1 \text{ kcal.mole}^{-1}.$$

avec une erreur comparable à celles admises pour les chaleurs de formation des divers interhalogènes.

2. Stabilité thermique du pentafluorure de chlore. — Des trois schémas possibles de décomposition :



$$ClF_5 \to 1/2\,Cl_2 + 5/2\,F_2 : \quad \Delta G^{0}_{298} = 35.8 \text{ kcal.mole}^{-1}$$
$$ClF_5 \to ClF + 2F_2 : \quad \Delta G^{0}_{298} = 21,7 \quad » \quad »$$
$$ClF_5 \to ClF_3 + F_2 : \quad \Delta G^{0}_{298} = 5,9$$

c'est le dernier qui est le plus probable, son enthalpie libre s'annulant vers 170°C sous 1 atm. Le pentafluorure de chlore est stable dans les conditions ordinaires de température et de pression : sa stabilité est accrue par augmentation de pression en particulier sous sa propre pression de vapeur. Ainsi on a vérifié expérimentalement qu'il ne subissait pas de décomposition significative par chauffage à 70°C pendant 10 jours sous sa propre tension de vapeur (12,5 atm) ni par chauffage à 185°C pendant 3 h sous pression de 60 atm (conditions sur-critiques).

(*) Séance du 22 mai 1967.

(1) D. F. Smith, *Sciences*, 141, 1963, p. 1039.
(2) G. M. Begun, W. H. Fletcher et D. F. Smith. *J. Chem. Phys.*, 42, n° 6, 1965, p. 2236.
(3) P. Delvalle, Rapport C. E. A. n° 2308, 1963.
(4) G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, II. Van Nostrand, 1960.
(5) Loi calculée d'après les résultats de H. H. Claasen, B. Weinstock et J. G. Malm, *J. Chem. Phys.*, 28, n° 2, 1958.
(6) U. S. Atomic Energy Comission, Report ANL-5750.

(Service d'Études sur la Séparation des Isotopes de l'Uranium, C. E. N., Saclay, Essonne.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le système* MoO_3-CuO. Note (*) de MM. **Robert Kohlmuller** et **Jean-Pierre Faurie**, transmise par M. Georges Champetier.

Le diagramme d'équilibre MoO_3-CuO met en évidence deux composés MoO_3,CuO et 2 MoO_3, 3 CuO. Ces deux composés sont également préparés par réaction dans l'état solide entre les deux oxydes dans les proportions 1/1 et 2/3. Le premier présente deux variétés cristallines dont l'une est hexagonale : $a = 16{,}079$, $c = 6{,}723$ Å. Le second possède une structure orthorhombique : $a = 14{,}842$, $b = 14{,}648$, $c = 6{,}869$ Å, $d = 4{,}67$, $Z = 8$.

Dans une étude antérieure de ce système Zelikman et Belyaevskaya [1] identifient un seul composé MoO_3, CuO et signalent un palier eutectique ($t = 560°$, 27 moles CuO %) correspondant à la cristallisation du mélange MoO_3, CuO-MoO_3. Ce composé est retrouvé par Doyle et coll. [2] qui signalent de plus MoO_3, 2 CuO. Thomas et coll. [3] ont proposé pour le molybdate $Cu_3Mo_2O_9$ une structure orthorhombique avec $a = 7{,}78$, $b = 14{,}64$, $c = 6{,}90$ Å.

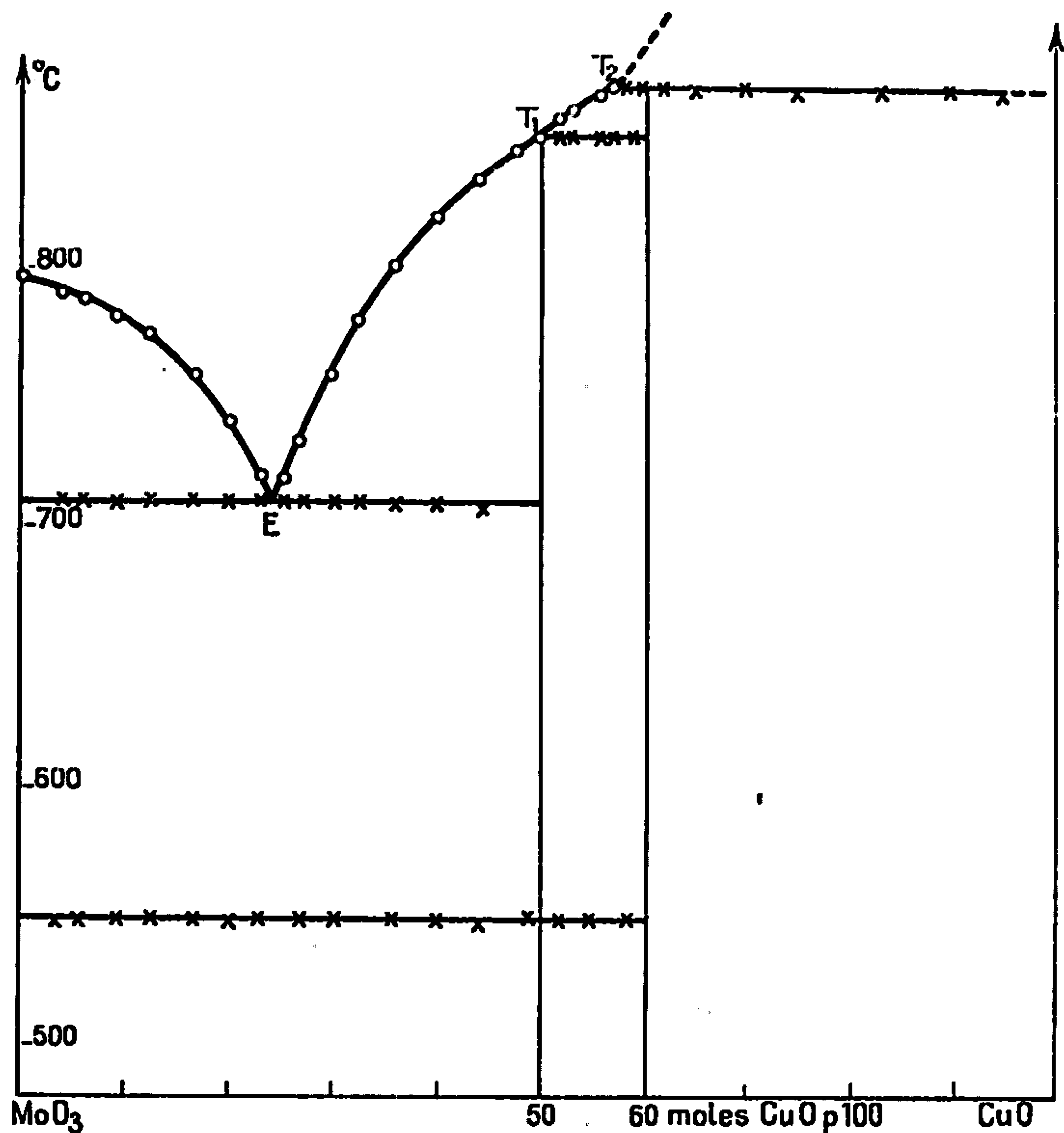
Nous avons repris ce système en établissant les courbes d'équilibre liquide-solide. Le diagramme est tracé à partir des courbes d'échauffement des mixtes préalablement fondus. Nous opérons sous courant d'oxygène afin d'éviter la formation de phases non stœchiométriques qui perturberaient le système.

Trois paliers d'invariance sont mis en évidence (*figure*). Les points caractéristiques sont les suivants :

	É.	T_1.	T_2.
Température (°C)......	710	850	870
Moles CuO %.........	24	50	57,5

La courbe de liquidus n'est pas accessible au-delà de 57,5 moles CuO % par formation d'oxyde Cu_2O décelable à l'analyse radiocristallographique. Deux composés sont donc manifestés : le premier MoO_3, CuO fondant à la limite de la congruence, le second 2 MoO_3, 3 CuO à fusion non congruente. Nous ne retrouvons pas ici le composé signalé par Doyle [2]. Nous avons également préparé les deux molybdates en phase pure par chauffage à 650° pendant 24 h des mélanges comprimés en pastilles des deux oxydes dans les rapports respectifs 1/1 et 2/3. Un chauffage à température plus élevée provoque une sublimation de l'anhydride molybdique.

Le molybdate MoO_3, CuO présente dans l'état solide une transformation réversible à 550°. Le palier de température correspondant s'étend de 5 à 60 moles CuO %. Les spectres de diffraction X identifient ces deux formes cristallines. Les spectres de la forme α « basse température » très riche en raies est en cours d'indexation. La forme β « haute température » obtenue par trempe énergique conduit à un spectre X dont les raies peuvent s'indicer dans un système hexagonal : $a = 16{,}079$, $c = 6{,}723$ Å.



Le molybdate $2MoO_3$, $3CuO$ cristallise dans le système orthorhombique $a = 14{,}842$, $b = 14{,}648$, $c = 6{,}869$ Å. La densité prise dans le phtalate de butyle donne $d_4^{24} = 4{,}67$ ce qui correspond à huit motifs par maille.

Le tableau suivant résume les domaines de phases identifiés aux rayons X en fonction du rapport $CuO/MoO_3 = x$.

X.	Phases.
$x < 1$	$MoO_3 + MoO_3$, CuO
$1 < x < 3/2$........	MoO_3, $CuO + 2MoO_3$, $3CuO$
$x > 3/2$............	$2MoO_3$, $3CuO + CuO$

Dans les conditions opératoires adoptées, pour un rapport $x = 2$, nous ne retrouvons pas le composé MoO_3, $2CuO$ signalé par Doyle mais bien un domaine biphasé avec présence de l'oxyde CuO.

(*) Séance du 24 avril 1967.

(1) A. N. Zelikman et L. V. Belyaevskaya, *J. Appl. Chem. U. S. S. R.*, 27, 1954, p. 1091.

(2) W. P. Doyle, G. Mc Guire et G. M. Clark, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28, 1966, p. 1185.

(3) I. D. Thomas, A. Herzog et D. M. Lachlan, *Acta Cryst.*, 9, 1956, p. 316.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, 17, rue Paul-Collomp, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une nouvelle forme de l'acétate anhydre de zinc* $Zn(CH_3COO)_2\beta$. Note (*) de MM. **Gérald Djega-Mariadassou, Elhabib Kerbouh, André Dereigne** et **Max Gaultier**, présentée par M. Georges Champetier.

V. Auger et I. Robin [1] ont montré que l'acétate basique de zinc $3[Zn(CH_3COO)]_2$, ZnO cristallise dans le système cubique. J. Wyart [2] en 1926, puis H. Koyama et Y. Saito [3] en 1954 en ont établi la structure et donné le paramètre $a = 16,5$ Å. Examinés au microscope, les cristaux présentent une forme octaédrique. Récemment, H. G. Mc Adie [4] lors de la pyrolyse de la forme habituelle de l'acétate anhydre $Zn(CH_3COO)_2\alpha$, a observé un sublimat constitué de cristaux d'acétate basique.

Il apparaît, à la suite de notre travail, qu'il se forme dans certaines conditions une seconde variété de cristaux octaédriques, qui s'avère être l'acétate anhydre β non encore signalé dans la littérature.

1. PRÉPARATION. — *a. A l'état de poudre.* — Lors de la pyrolyse de $Zn(CH_3COO)_2$, $2H_2O$ sous atmosphère inerte d'azote, il apparaît intermédiairement (vers 236-240°C) entre l'anhydre α et l'acétate basique, une phase dont le spectre de diffraction X est nouveau.

b. A l'état de monocristaux. — En régime isothermique, vers 236-240°C la décomposition de $Zn(CH_3COO)_2$, $2H_2O$ sous courant d'azote conduit à des monocristaux de $Zn(CH_3COO)_2\beta$. En maintenant cette température environ 10 mn, une partie se sublime et le reste se transforme en acétate basique.

Autour des cristaux d'acétate β, nous avons observé une poudre blanche qui, examinée aux rayons X, montre qu'il s'agit de la forme α.

2. ANALYSE CHIMIQUE ET PROPRIÉTÉS PHYSIQUES. — Le résultat des dosages [5] effectués sur des échantillons d'acétate α et β est consigné dans le tableau I.

TABLEAU I.

Composés.	Teneurs exprimées en grammes pour 100 g de produit brut. C.	H.	Zn.	O.
$Zn(CH_3COO)_2(\alpha)$	26,22	3,44	35,60	34,74
$Zn(CH_3COO)_2(\beta)$	26,64	3,45	35,60	34,31

Il montre que ce que nous avons appelé l'acétate β est bien un acétate anhydre de zinc.

Les spectres d'absorption infrarouge des deux formes α et β donnent des résultats similaires.

Le tableau II présente l'attribution des bandes entre 2 000 et 250 cm^{-1}.

L'acétate anhydre β est un produit cristallisé, brillant et très cassant. Les cristaux sont incolores et transparents. Ils sont solubles dans l'eau et les solvants organiques, insolubles dans l'alcool éthylique.

TABLEAU II.

Spectres d'absorption infrarouge des formes α et β de l'acétate anhydre de zinc.

(Pastille KBr, Spectrophotomètre « Perkin-Elmer 521 ».)

$Zn(CH_3COO)_2\alpha$ (cm^{-1}).	$Zn(CH_3COO)_2\beta$ (cm^{-1}).	Attribution.
1 550	1 535	$\nu_{as}(COO)$
1 450	1 440	$\nu_s(COO)$
1 380	1 380	$\delta(CH_3)$
1 050 }	1 042 }	$\rho(CH_3)$
1 040 }	1 015 }	
950	946	$\nu(C—C)$
700 }		
690 }	690	$\delta(COO)$
	611 }	$\pi(COO)$
608	600 }	ou $\pi(CH)$
518	511	–
Vers 320	Vers 320	–

Examinés au microscope, ils présentent l'aspect d'octaèdres dont le point de fusion se situe aux environs de 240°C. La densité de $Zn(CH_2COO)_2\beta$ est de 1,85 g/cm^3 et celle de $Zn(CH_3COO)_2\alpha$ de 1,84 g/cm^3.

3. ÉTUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE. — *a. Sur poudre.* — Les spectres de diffraction X ont été obtenus, soit à l'aide d'une chambre à focalisation Seeman-Bohlin, soit en utilisant un diffractomètre C. G. R. Le tableau III présente, à titre de comparaison, les distances interréticulaires expérimentales des deux acétates anhydres α et β et de l'acétate basique.

b. Sur monocristal. — Les paramètres cristallins de $Zn(CH_3COO)_2\beta$ ont été calculés par les méthodes du cristal tournant et de Weissenberg. L'étude montre que l'acétate anhydre β cristallise dans le système quadratique; les paramètres réciproques ont pour valeurs

$$a^* = 0{,}0898\ \text{Å}^{-1} \quad \text{et} \quad c^* = 0{,}0913\ \text{Å}^{-1},$$

ce qui conduit à une maille unitaire de paramètres :

$$a = 11{,}13\ \text{Å} \quad \text{et} \quad c = 10{,}95\ \text{Å}.$$

En utilisant ces valeurs, la formule du système quadratique :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2}\left[h^2 + k^2 + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2\right]$$

a permis de calculer les distances réticulaires des plans observés et ainsi d'attribuer les indices de Miller des raies existant sur les spectres de poudre (tableau III).

TABLEAU III.

$Zn(CH_3COO)_2\,\alpha$ d_{hkl}.	$3Zn(CH_3COO)_2$, ZnO d_{hkl}.	$Zn(CH_3COO)_2\,\beta$. $(d_{hkl})_{calc}$.	$(d_{hkl})_{exp}$.	$\frac{1}{(d^2_{hkl})_{calc}}$.	$\frac{1}{(d^2_{hkl})_{exp}}$.	*h*.	*k*.	*l*.	$\frac{I}{I_0}$.
7,50	9,46	7,870	7,851	0,0161	0,0162	1	1	0	100
4,55	5,82	5,565	5,569	0,0322	0,0322	2	0	0	11
4,22	4,94	4,531	4,541	0,0487	0,0485	2	1	1	53
4,02	4,70	4,494	4,516	0,0495	0,0490	1	1	2	90
3,68	4,11	3,936	3,937	0,0645	0,0645	2	2	0	85
3,46	3,77	3,903	3,910	0,0656	0,0654	2	0	2	11
3,28	3,36	3,515	3,519	0,0809	0,0808	3	0	1	21
3,12	3,16	3,470	3,463	0,0831	0,0834	1	0	3	4
2,90	2,90	2,972	2,976	0,1132	0,1129	3	2	1	11
2,80	2,78	2,944	2,941	0,1154	0,1156	1	2	3	78
2,72	2,71	2,783	2,774	0,1291	0,1300	4	0	0	4
2,60	2,59	2,738	2,732	0,1334	0,1340	0	0	4	8
2,50	2,50	2,602	2,610	0,1477	0,1468	3	0	3	11
2,39	2,46	2,457	2,468	0,1657	0,1642	2	0	4	5
2,29	2,37	2,366	2,368	0,1783	0,1786	3	3	2	11
2,20	2,30	2,357	2,345	0,1800	0,1819	3	2	3	14
2,12	2,19	2,246	2,237	0,1982	0,1998	2	2	4	7
2,06	2,13	2,182	2,181	0,2101	0,2102	4	3	1	12
2,01	2,05	2,161	2,159	0,2141	0,2143	3	1	4	8
1,97	2,01	2,028	2,025	0,2432	0,2439	5	1	2	38
1,90	1,99	2,005	2,000	0,2488	0,2500	2	1	5	9
1,79	1,93	1,950	1,944	0,2630	0,2646	4	0	4	5
1,72	1,88	1,909	1,907	0,2744	0,2750	5	3	0	3
1,67	1,87	1,900	1,900	0,2770	0,2770	5	0	3	42
1,62	1,79	1,886	1,886	0,2811	0,2811	3	0	5	5
1,56	1,64	1,842	1,846	0,2916	0,2935	4	4	2	11
1,49	1,60	1,799	1,794	0,3090	0,3107	5	2	3	5
1,44	1,58	1,734	1,730	0,3325	0,3341	2	0	6	6
1,41	1,52	1,701	1,696	0,3460	0,3477	4	1	5	6
1,38	1,47	1,675	1,671	0,3564	0,3581	6	2	2	7

La densité mesurée à 20°C dans le bromobenzène, est $d_{exp} = 1{,}85\ g/cm^3$, ce qui conduit à un nombre de molécules par maille élémentaire Z = 8. La densité calculée est alors $d_{calc} = 1{,}79^6\ g/cm^3$.

4. CONCLUSION. — L'obtention, à l'état de monocristaux, d'une nouvelle forme de l'acétate anhydre de zinc, a permis d'en déterminer le système cristallin et les paramètres.

La comparaison de cette forme β avec l'acétate basique montre qu'il s'agit bien de deux composés différents, bien qu'ils présentent un aspect macroscopique octaédrique identique.

(*) Séance du 22 mai 1967.

(1) V. AUGER et I. ROBIN, *Comptes rendus*, 178, 1934, p. 1546.
(2) J. WYART, *Bull. Soc. minéral. Fr.*, 49, 1926, p. 148.
(3) H. KOYAMA et Y. SAITO, *Bull. Soc. Chem. Japan*, 27, 1954, p. 112.
(4) H. G. MC ADIE, *J. Inorg. nucl. Chem.*, 28, 1966, p. 2801.
(5) G. CHARLOT, *Les Méthodes de la Chimie analytique, Analyse quantitative minérale*, Masson et Cie, Paris, 1966.

(*Laboratoire de Cinétique chimique hétérogène,*
1, rue Guy-de-la-Brosse, Paris, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'existence d'un nouveau composé* $(Fe, Ni)_{23}B_6$, *borure complexe du type structural* $Cr_{23}C_6$. Note (*) de MM. **Michel Ayel**, **Raymond Rivière** et **Gilbert Monnier**, transmise par M. Marcel Prettre.

Par analyse radiocristallographique nous mettons en évidence un nouveau borure complexe $(Fe, Ni)_{23}B_6$ du type structural $Cr_{23}C_6$, obtenu par une longue diffusion sous vide à 850°C d'un mélange de poudres très pures de fer, de nickel et de bore. Cette phase cubique toutes faces centrées a un paramètre *a* de 10,52 ± 0,02 Å et elle peut s'écrire $Fe_{4,5}Ni_{18,5}B_6$.

Dans une Note précédente [1] nous avons montré quelles sont les solutions solides de borures de fer et de nickel qui apparaissent dans l'intervalle 0-33,3 % atomique de bore. Nous nous proposons d'étudier le composé défini qui apparaît dans ce domaine.

Des études récentes de diagrammes ternaires du type Ni-Me-B, où Me représente un métal (composant d'un réacteur nucléaire : fluide échangeur, gaine de protection, combustible) ont montré l'existence de composés définis du type structural $Cr_{23}C_6$ de formule générale $Me_xNi_{23-x}B_6$ [[2], [3], [4]]. Ceci peut laisser supposer l'existence d'une phase analogue dans le système fer-nickel-bore d'autant que nous connaissons un carboborure de fer $Fe_{23}C_3B_3$ de même type structural $Cr_{23}C_6$ [[3], [5]].

La recherche d'un composé défini du type $Fe_xNi_{23-x}B_6$ se fait à partir de l'analyse radiocristallographique de mélanges où x prend les valeurs 2, 3, 4, 4,5 et 5. Les mélanges sont préparés par pesée précise de poudres de fer carbonyle (99,5 % de pureté), de bore électrolytique (99 % de pureté) et de nickel (99,5 % de pureté). Les mélanges sont placés sous vide, en ampoule de silice transparente à 850°C dans un four pendant 200 h. Broyés et homogénéisés à nouveau, ces mélanges sont replacés sous vide à 850°C pendant 50 h. Nous utilisons pour l'étude radiocristallographique des différents alliages, un diffractomètre à compteur « C. G. R. » équipé d'une anticathode de cobalt, d'un monochromateur à cristal courbe et d'un goniomètre « Berthold ».

Pour des alliages correspondant aux valeurs de $x = 3, 4, 4{,}5$ et 5, après « soustraction » des raies indexées en borure $(Fe, Ni)_3B$ et en solution solide γ (Fe, Ni), nous constatons l'apparition d'un diagramme d'une phase cubique, toutes faces centrées, dont le paramètre varie de 10,50 à 10,54 Å suivant la composition de l'alliage analysé. Aucune extinction systématique autre que celle liée au mode de réseau ne semble apparaître. La similitude du diagramme de cette phase avec le diagramme du carbure de chrome $Cr_{23}C_6$ [6] confirme l'hypothèse que nous avions faite sur l'existence d'un composé défini $Fe_xNi_{23-x}B_6$.

TABLEAU I.

Diagramme de diffraction de la phase $Fe_{4,5}Ni_{18,5}B_6$ *réalisé avec le rayonnement* K_{α_1} *du cobalt.*

h, k, l.	*d* (Å).	$\frac{I}{I_0}$.
3 1 1.....	3,18	1
2 2 2.....	3,04	2
4 0 0.....	2,63	7
3 3 1.....	2,41	1
4 2 0.....	2,35	24
4 2 2.....	2,144	28
3 3 3..... 5 1 1.....	2,021	100
4 4 0.....	1,859	27
5 3 1.....	1,780	27
6 0 0..... 4 4 2.....	1,752	16
6 2 0.....	1,663	2
5 3 3.....	1,605	2
6 2 2.....	1,586	10
4 4 4.....	1,515	1
5 5 1..... 7 1 1.....	1,473	1
6 4 0.....	1,457	2
8 0 0.....	1,3139	6
8 2 0..... 6 4 4.....	1,2741	10

h, k, l.	*d* (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	θ de Bragg.	*a* (Å).
8 2 2...... 6 6 0......	1,238 2	30	–	–
7 5 1...... 5 5 5......	1,212 4	20	–	–
8 4 0......	1,174 5	12	–	–
7 5 3...... 9 1 1......	1,152 7	15	–	–
8 4 2......	1,146 7	2	–	–
9 3 1......	1,101 1	6	–	–
8 4 4......	1,071 8	15	–	–
9 3 3......	1,055 8	13	–	–
8 6 0...... 10 0 0......	1,050 3	2	–	–
6 6 6...... 10 2 2......	1,010 1	6	62°,31	10,497
9 5 3......	0,978 8	6	66 ,04	10,496
8 6 4...... 10 4 0......	0,975 1	6	66 ,54	10,501
10 4 2......	0,958 5	6	68 ,93	10,500
7 7 5...... 11 1 1......	0,946 91	9	70 ,84	10,502
8 8 0......	0,929 70	6	74 ,57	10,498
9 5 5...... 9 7 1...... 11 3 1......	0,917 58	26	77 ,11	10,502
8 8 2...... 10 4 4......	0,914 03	30	78 ,12	10,501

Le diagramme du mélange où x prend la valeur 4,5 ne contient que les raies de la phase $(Fe, Ni)_{23}B_6$ et quelques raies de faibles intensités de la phase γ (Fe, Ni); à la sensibilité de l'analyse radiocristallographique près, nous admettons que le composé défini s'écrit $Fe_{4,5}Ni_{18,5}B_6$. Nous donnons tableau I le diagramme de diffraction de ce borure réalisé avec le rayonnement K_{α_1} du cobalt.

(*) Séance du 22 mai 1967.

(1) G. MONNIER, R. RIVIÈRE et M. AYEL, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 862.
(2) H. H. STADELMAIER, *Z. Metallk.*, 55, n° 7, 1964, p. 378.
(3) H. H. STADELMAIER, *Metall.*, 18, 1964, p. 460, 1065 et 1285; 19, 1965, p. 121.
(4) E. GANGLEBERGER, *Monatsh. Chem.*, 96, n° 4, 1965, p. 1144; 97, n° 2, 1966, p. 494.
(5) K. G. CARROL, L. S. DARKEN, E. W. FILER et L. ZWELL, *Nature*, 174, 1954, p. 978.
(6) A. WESTGREN, *Jernkonior Ann.*, 117, 1933, p. 501.

(Laboratoires de Chimie des Métaux et de Cristallographie,
Institut National des Sciences appliquées,
20, *avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'oxydation électrochimique de la tritertiobutyl-2.4.6 aniline dans l'acétonitrile.* Note (*) de MM. **Georges Cauquis, Gérard Fauvelot** et **Jean Rigaudy**, présentée par M. Charles Dufraisse.

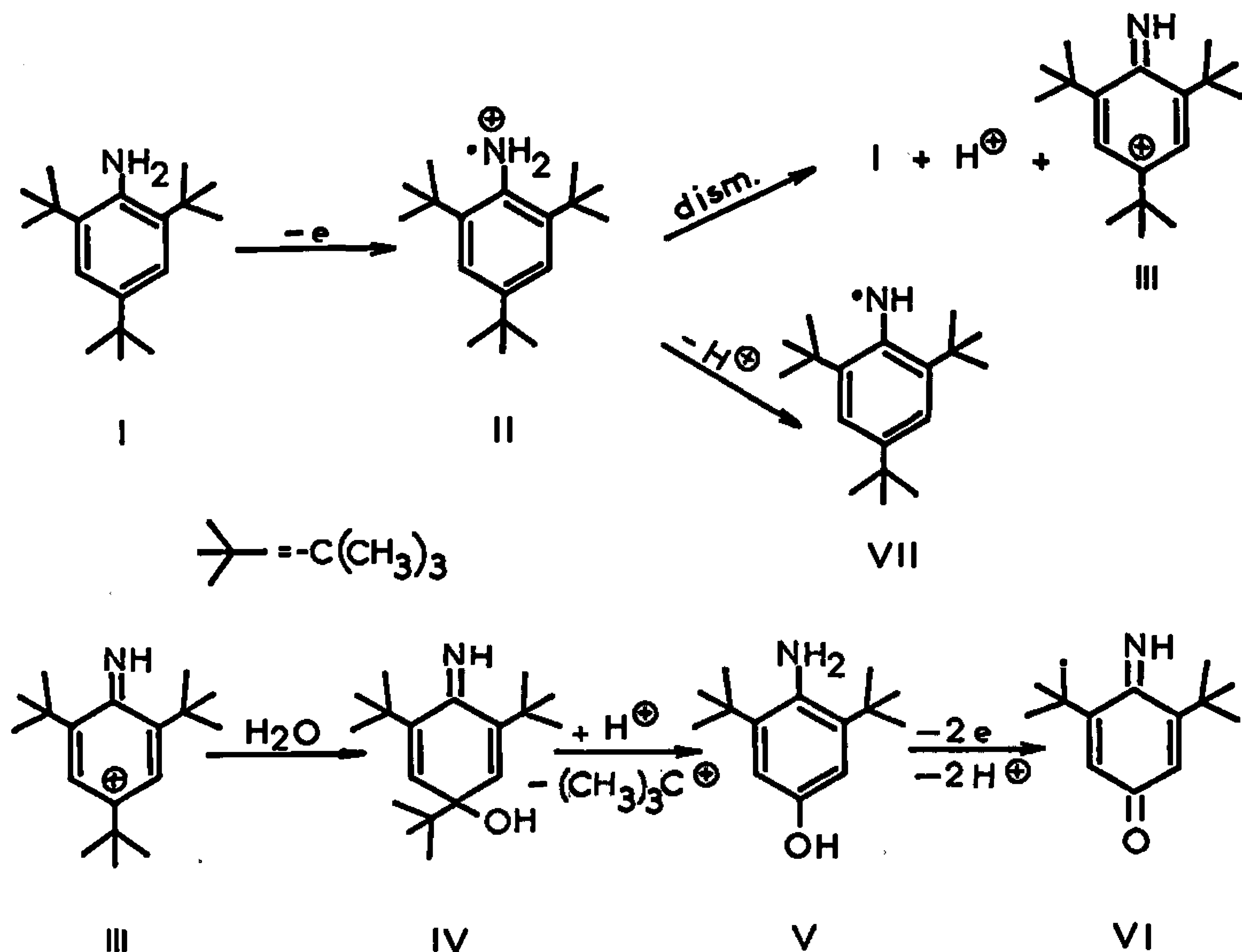
La tritertiobutyl-2.4.6 aniline I est oxydée dans l'acétonitrile sur électrode de platine. L'obtention de la quinone-imine VI au cours de l'électrolyse à potentiel contrôlé est interprétée comme étant le résultat de l'oxydation de l'aminophénol V formé intermédiairement par action de traces d'eau inévitables sur le cation III, deuxième étape d'un processus d'oxydation progressif dont la première est le cation radical II.

L'oxydation de l'aniline tant par voie électrochimique ([1]) que par voie chimique ([2]) s'accompagne de réactions secondaires complexes conduisant le plus souvent à des composés polymérisés du fait de la réactivité des sommets situés en ortho et en para du groupe amino. Aussi, nous a-t-il semblé intéressant d'étudier l'oxydation de la tritertiobutyl-2.4.6 aniline I ([3]) dans laquelle ces trois sommets réactifs sont bloqués par les restes tertiobutyles, tandis que la fonction amine se trouve elle-même protégée en raison de l'encombrement des substituants situés en ortho.

L'oxydation électrochimique de l'amine I, à la concentration 5.10^{-3} M dans de l'acétonitrile contenant $LiClO_4$ 10^{-1} M comme électrolyte indifférent, se traduit, à l'électrode tournante à disque de platine poli ([4]), par une courbe voltampérométrique présentant une vague de diffusion monoélectronique dont le potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ est de 0,530 V par rapport à l'électrode de comparaison Ag/Ag^+ 10^{-2} M ([4]). La voltamétrie cyclique ([5]) met en évidence que le radical cation mésomère II, normalement issu de I par perte d'un électron, possède une certaine stabilité dans le milieu et que sa formation constitue un phénomène électrochimique lent ($\Delta E_p = 0,07$ V) ([5]). Il est d'ailleurs possible d'enregistrer le spectre de résonance paramagnétique électronique de ce radical ([6]), à condition d'opérer dans une cellule d'électrolyse dont le compartiment anodique traverse la cavité résonnante du spectromètre ([7]).

Toutefois, si l'on réalise une oxydation de l'amine I sur électrode de grande surface à un potentiel contrôlé supérieur à $E_{1/2}$, le radical II ne peut être décelé de façon nette à l'aide des courbes voltampérométriques car il évolue trop rapidement. Nous avons étudié, en premier lieu, les transformations qu'il subit dans le cas d'une oxydation menée à 0,800 V en présence de magnésie calcinée. Cet adjuvant insoluble joue le rôle de tampon légèrement basique sans intervenir apparemment dans les phénomènes d'électrode et permet d'oxyder la totalité de l'amine I alors qu'en son absence la moitié de celle-ci est retrouvée sous forme salifiée à la fin de l'électrolyse ([8]).

Dans ces conditions, l'oxydation conduit uniquement, après départ global de *quatre* électrons par molécule d'amine (coulométrie), à un composé nouveau (F_{inst} 83°) qui est la ditertiobutyl-3.5 imino-4 cyclohexa-diène-2.5 one VI, $C_{14}H_{21}NO$. La structure de ce composé est établie par son analyse centésimale, son spectre infrarouge (KBr, $\nu_{NH} = 3\,345\ cm^{-1}$, $\nu_{CO} = 1650\ cm^{-1}$, $\nu_{C=C} = 1660\ cm^{-1}$), son spectre de R. M. N. [$CDCl_3$, référence interne $Si(CH_3)_4$] où l'on décèle les 18 protons des groupes tertiobutyles à $\delta = 1{,}37.10^{-6}$, deux protons éthyléniques à $\delta = 6{,}35.10^{-6}$



et un proton de groupe imino à $\delta = 11{,}4.10^{-6}$, ainsi que par son hydrolyse acide en ditertiobutyl-2.6 quinone, déjà décrite [9].

La formation de la quinone-imine VI ne peut s'expliquer que par une intervention de traces d'eau qui subsistent dans le solvant après son passage sur tamis moléculaire. Une dessication prolongée de celui-ci s'accompagne d'ailleurs d'une nette diminution du rendement en cette quinone-imine qu'on recueille alors accompagnée de résines incristallisables. On peut supposer que le cation radical II subit une dismutation favorisée par l'une des bases présentes et conduisant, grâce à l'action de la magnésie, d'une part à l'amine I qui s'oxyde de nouveau à l'électrode, et d'autre part au cation III. Ce dernier serait transformé par l'attaque nucléophile d'une molécule d'eau en l'iminoquinol IV, susceptible de perdre spontanément un cation tertiobutyl-carbénium du fait de la protonation de sa fonction imine relativement basique. L'aminophénol V ainsi obtenu subirait enfin, à l'électrode, la classique oxydation à deux électrons [10] en la quinone-imine correspondante VI.

Ce schéma, qui explique bien la mise en jeu de quatre électrons par molécule d'amine au cours du processus d'oxydation, s'accorde de plus avec la facilité avec laquelle l'aminophénol V s'oxyde électrochimiquement. Cet aminophénol, $C_{14}H_{23}NO$, F_{inst} 151°, qui n'était pas connu, peut être obtenu à partir de la quinone-imine VI, soit par réduction chimique ($LiAlH_4$ ou KBH_4), soit par réduction électrochimique en milieu acide. Sa structure est confirmée par son analyse centésimale, son spectre infrarouge (KBr, $\nu_{NH_2} = 3\,445$ et $3\,500\ cm^{-1}$, $\nu_{OH_{ass}} = 3\,380\ cm^{-1}$), son spectre de R. M. N. [$CDCl_3$, $Si(CH_3)_4$] où l'on note les 18 protons des groupes tertiobutyles à $\delta = 1{,}40 . 10^{-6}$, deux protons aromatiques à $\delta = 6{,}7 . 10^{-6}$ et trois protons appartenant aux groupes phénolique et amino entre $\delta = 3{,}8$ et $4{,}0 . 10^{-6}$, ainsi que par l'obtention d'un dérivé O-acétylé ($C_{16}H_{25}NO_2$, F_{inst} 73°; KBr, $\nu_{NH_2} = 3\,460$ et $3\,540\ cm^{-1}$, $\nu_{CO} = 1755\ cm^{-1}$) ([11]).

En milieu acétonitrile contenant $LiClO_4$ 10^{-1} M, l'aminophénol V présente deux vagues d'oxydation situées respectivement à 0,190 et 1,800 V par rapport au système Ag/Ag^+ 10^{-2} M. Lorsqu'on l'oxyde, dans les mêmes conditions que l'amine I, on obtient quantitativement la quinone-imine VI. Il est donc très vraisemblable que V se forme transitoirement dans l'oxydation de l'amine I.

D'autres mécanismes peuvent également être invoqués qui conduisent aussi à l'aminophénol intermédiaire V. C'est ainsi que l'on peut envisager que le cation III puisse se former par oxydation du radical neutre VII, résultant lui-même d'une déprotonation du cation radical II. Toutefois, dans les conditions précédentes, nous n'avons pu déceler ce radical neutre à l'aide de la résonance paramagnétique électronique et avoir ainsi la preuve de son éventuelle intervention.

En revanche, en présence d'une base soluble plus forte que l'amine I, telle que la diphénylguanidine, on peut enregistrer un spectre différent de celui du radical chargé II et qui est sans aucun doute celui du radical neutre VII ([12]). Étant donné l'instabilité de l'acétonitrile au contact des bases fortes et les phénomènes d'adsorption auxquels donne lieu la diphénylguanidine, il n'est cependant pas possible d'effectuer une électrolyse à potentiel contrôlé à l'échelle préparative dans ces conditions. L'étude de l'oxydation en milieu basique a donc été poursuivie en utilisant le méthanol comme solvant et fera l'objet d'une prochaine Note.

(*) Séance du 22 mai 1967.

(1) *Voir*, en particulier, D. M. Mohilner, R. N. Adams et W. J. Argersinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 3618.

(2) E. H. Rodd, *Chemistry of Carbon Compounds*, Elsevier, Amsterdam, III, 1954, p. 164.

(3) P. D. Bartlett, M. Roha et R. M. Stiles, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 2349.

(4) *Voir* le détail de l'appareillage dans G. Cauquis, J. Badoz-Lambling et J. P. Billon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1433.

(5) Z. Galus, H. Y. Lee et R. N. Adams, *J. Electroanal. Chem.*, 5, 1963, p. 17.

(6) G. Cauquis et M. Genies (à paraître).

([7]) *Voir* le détail de l'appareillage dans C. Barry, G. Cauquis et M. Maurey, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2510.

([8]) *Voir* une réaction du même type dans la référence ([4]), p. 1437.

([9]) A. F. Bickel et E. C. Kooyman, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 3211.

([10]) *Voir* par exemple W. K. Snead et A. E. Remick, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 6121.

([11]) Un dérivé N-acétylé voisin, le N-tritertiobutylphénylacétamide donne $\nu_{CO} = 1650$ cm^{-1}, tandis que pour le dérivé acétylé du tritertiobutylphénol, on trouve $\nu_{CO} = 1760$ cm^{-1}. Il s'agit donc bien ici du dérivé O-acétylé.

([12]) Le spectre ainsi obtenu ([6]) est en effet identique à celui qui fut décrit par Porter et ses collaborateurs qui créaient ce radical VII par photolyse de I au sein de l'hexane. *Voir* N. M. Atherton, E. J. Land et G. Porter, *Trans. Faraday Soc.*, 59, 1963, p. 818.

(*Laboratoire de Chimie organique*
de l'École Supérieure de Physique et de Chimie industrielles de Paris,
10, *rue Vauquelin, Paris,* 5e
et *Laboratoire de Chimie organique physique* 2
du Centre d'Études nucléaires de Grenoble, Isère.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Phénylation radicalaire des mono et diméthyl-pyridines.* Note (*) de MM. **Gaston Vernin**, **Henri J. M. Dou** et **Jacques Metzger**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans le cadre d'une étude systématique de la réactivité radicalaire des hétérocycles azotés et soufrés, nous avons entrepris parallèlement à l'étude de la série thiazolique, celle de la série pyridinique, en considérant les alcoyl-pyridines comme point de départ [(1) à (5)].

La phénylation radicalaire des trois méthyl pyridines a été étudiée par J. M. Bonnier et J. Court [(6), (7)] ainsi que par Abramovitch et Saha (8), quant à la phénylation radicalaire de la pyridine elle est maintenant bien connue [(9), (10), (11)]. Nous avons donc entrepris l'étude de la pyridine et des picolines, ce qui nous a permis de confirmer les résultats précédents puis nous l'avons ensuite étendue aux six dialcoyl-pyridines afin d'étudier l'influence d'un ou plusieurs groupements méthyle sur la réactivité du cycle.

La phénylation radicalaire de ces substrats en milieu acétique (12) devrait également permettre de mettre en évidence une augmentation

TABLEAU I.

Chromatographie en phase gazeuse.
Volumes de rétention relatifs à la pyridine des diverses alcoyl-aryl-pyridines.

	Silicone SE 30 à 5 %.	Carbowax 20 M à 10 %.	
Composés pyridiniques.	160°.	220°.	230°.
Pyridine	1	1	1
Méthyl-2 phényl-3	6	3,7	2,3
Méthyl-2 phényl-6	7	5,5	3,4
Méthyl-2 phényl-4 ou 5	8,2	6,4	4,2
Méthyl-3 phényl-2	6,9	5,3	3,8
Méthyl-3 phényl-6	7,5	5,3	3,8
Méthyl-3 phényl-4	10,2	8	5,7
Méthyl-3 phényl-5	–	8,5	5,9
Méthyl-4 phényl-3 ou 5	7,2	–	–
Méthyl-4 phényl-2 ou 6	9,3	–	–
Diméthyl-2.4 phényl-3	7	3,9	–
Diméthyl-2.4 phényl-5	8,7	6,5	–
Diméthyl-2.4 phényl-6	7,7	5,3	–
Diméthyl-2.6 phényl-3	7,2	3,8	–
Diméthyl-2.6 phényl-4	9,8	6,2	–
Diméthyl-2.5 phényl-3 et 4	8	4,7	3,2
Diméthyl-2.5 phényl-6	9	4,7	3,2
Diméthyl-2.3 phényl-6	8	5,8	3,7
Diméthyl-2.3 phényl-4 et 5	10,7	8,5	5,5
Diméthyl-3.4 phényl-2	8,5	8,8	5,7
Diméthyl-3.4 phényl-6	–	10,5	–
Diméthyl-3.4 phényl-5	12	13,5	8,5
Diméthyl-3.5 phényl-2 ou 6	8	12,6	8
Diméthyl-3.5 phényl-4	10	9,5	6

de réactivité des positions adjacentes à l'atome d'azote, comme nous l'avions fait en série thiazolique et pour d'autres substrats aza-aromatiques [(12), (4)], avec une nette décroissance de la réactivité des positions 3 et 5 du cycle pyridinique.

1. Résultats expérimentaux. — Les pourcentages d'isomères phénylés formés par décomposition thermique du peroxyde de benzoyle dans les alcoyl-pyridines, en milieu neutre et acide, selon une méthode mise au point par l'un d'entre nous (1) sont déterminés par analyse chromatographique en phase gazeuse sur un appareil « Aérograph Hi Fy » à ionisation de flamme, modèle 600 C. Les colonnes utilisées sont de différentes polarités :

à la température de 170° : silicone SE 30 ;

à la température de 200° : carbowax 20 M (polyéthylène-glycol).

La pression d'entrée est de 1 kg/cm^2, le débit d'azote R = 25 ml/mn, le débit d'hydrogène est de 25 ml/mn, et le nombre de plateaux théoriques moyen est de 1200; ceci pour une colonne SE 30 de 1,5 m de long.

Tableau II.

Pourcentages de phénylation.

Composés.	Milieu.	Positions et pourcentages.		
Pyridine		2	3	4
	Neutre	58	26,5	15,5
	Acide	82	12	6
Méthyl-2		3	6	4 + 5
	Neutre	30	35	35
	Acide	21,5	48	30,5
Méthyl-3		2	4 + 5	6
	Neutre	48	36,5	15,5
	Acide	50	28,5	21,5
Méthyl-4		2 + 6	3 + 5	
	Neutre	58	42	–
	Acide	74	26	–
Diméthyl-2.4		3	5	6
	Neutre	45,5	39	21,5
	Acide	36,5	25	38,5
Diméthyl-2.6		3 + 5	4	
	Neutre	84	16	–
	Acide	61	39	–
Diméthyl-2.3		4	5	6
	Neutre	28	37	35
	Acide	25	32	43
Diméthyl-3.4		2	5	6
	Neutre	52,5	33	14,5
	Acide	57	33	10
Diméthyl-2.5		3 + 4	6	
	Neutre	60	40	–
	Acide	44,5	55,5	–
Diméthyl-3.4		4	2 + 6	
	Neutre	31	69	–
	Acide	39,5	60,5	–

Tous les pourcentages indiqués dans ce tableau sont fournis à ± 2 %.

La pression d'entrée est de 1,5 kg/cm^2, le débit d'azote R = 15 ml/mn, le débit d'hydrogène est de 25 ml/mn et le nombre de plateaux théoriques moyen est de 2 000 pour la colonne au carbowax 20 M de 2 m de long.

2. Discussion. — Les différents pourcentages relevés dans le tableau II permettent en premier lieu de mettre en évidence la forte augmentation de réactivité des positions adjacentes aux groupements méthyle substituant le cycle pyridinique. Dans le cas d'une position adjacente à deux groupements méthyle, on peut constater qu'il n'y a pas d'additivité de cet effet et que la réactivité de cette position n'est pas doublée (cas de la diméthyl-2.4 ou -3.5 pyridine par exemple).

En ce qui concerne les acides conjugués des méthyl-pyridines on met en évidence la décroissance de réactivité des positions 3 et 5 du cycle (cas de la diméthyl-2.6 pyridine). D'autre part, les positions adjacentes à l'atome d'azote protoné réagissent plus fortement (par exemple les diméthyl-2.3 et -2.4 pyridines). Cependant lorsque les sommets susceptibles de réagir en milieu acide sont des sommets à forte réactivité (2 ou 6) ou à réactivité moyenne 4, on n'enregistre que de faibles différences avec les pourcentages établis en milieu non acide. En effet, on doit dans ce cas enregistrer une réactivité globale accrue (cas de la diméthyl-3.5 pyridine) sans que la sélectivité soit plus prononcée. Ceci devrait également être le cas lorsque seulement deux positions à faible réactivité ou à réactivité moyenne sont libres (cas des positions 3.4 ou 5.4 à phényler dans les triméthyl-pyridines). Cette constatation est à rapprocher des résultats mis en évidence lors de l'étude des hétérocycles aza-aromatiques bicycliques [13] où une augmentation très forte de réactivité globale s'accompagne d'une nette diminution de la sélectivité [14].

(*) Séance du 8 mai 1967.

(1) H. J. M. Dou et B. M. Lynch, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 12, 1966, p. 3815, partie I.
(2) H. J. M. Dou et B. M. Lynch, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 12, 1966, p. 3820, partie II.
(3) G. Vernin, H. J. M. Dou et J. Metzger, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
(4) H. J. M. Dou et J. Metzger, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 687.
(5) H. J. M. Dou, G. Vernin et J. Metzger, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1243.
(6) Mme J. M. Bonnier et J. Court, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3310.
(7) Mme J. M. Bonnier, J. Court et M. Gelus, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 262.
(8) M. Saha, *Ph. D.*, Thèse présentée à l'Université du Saskatchewan, 1966.
(9) R. A. Abramovitch et J. G. Saha, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 2175.
(10) R. J. Dannley et E. C. Gregg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 2997.
(11) R. P. Dannley, E. C. Gregg, R. E. Phelps et C. B. Coleman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, p. 445.
(12) H. J. M. Dou et B. M. Lynch, *Tetrahedron Letters*, 14, 1965, p. 897.
(13) H. J. M. Dou et B. M. Lynch, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1537.
(14) Ce travail a été réalisé avec la collaboration technique de Mme Vernin.

(H. J. M. D. : *Laboratoire de Recherche de l'Institut de Pétroléochimie et de Synthèse organique industrielle de Marseille-Saint-Jérôme, Marseille, 13e, Bouches-du-Rhône*;
G. V. et J. M. : *Laboratoire de Chimie organique I, Faculté des Sciences de Marseille-Saint-Jérôme, Marseille, 13e, Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcaloïdes des graines du* Conopharyngia durissima *Stapf. Isolement de coronaridine, tabersonine et hydroxyindolénine de la coronaridine.* Note (*) de MM. **Bhupesh C. Das**, **Étienne Fellion** et **Michel Plat**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Un alcaloïde nouveau est extrait des graines de *Conopharyngia durissima* Stapf. Sa structure, déduite de ses spectres et établie par corrélation chimique, est celle de l'hydroxyindolénine de la coronaridine.

Les graines de *Conopharyngia durissima* Stapf. (mises à la disposition du laboratoire par le centre O.R.S.T.O.M. d'Adiopodoumé) renferment 1,4% d'alcaloïdes totaux extraits par l'éther de pétrole 35/70.

Ce totum alcaloïdique renferme 18,5 % d'alcaloïdes peu polaires élués dans la fraction cyclohexane-benzène 75-25 par chromatographie sur colonne d'alumine. Cette fraction, soumise à une nouvelle chromatographie dans le benzène, abandonne dans le premier éluat la coronaridine I ([1]) identifiée par le point de fusion de son chlorhydrate, ses spectres ultraviolet, infrarouge, son spectre de masse ([2]) et son R_f à un échantillon authentique fourni par M. J. Poisson. Les éluats suivants contiennent un mélange de coronaridine et de tabersonine II ([3]). Celle-ci, en faible quantité, n'a pu être identifiée que par ses spectres ultraviolet et de masse ainsi que par comparaison avec un échantillon authentique de tabersonine base par chromatographie en couche mince. Les dernières fractions renferment un alcaloïde isolé pour la première fois à l'état de pureté, cristallisant en fines aiguilles au sein de l'acétone-hexane, F 113-117°, R_f 0,58 (« Kieselgel G » alcalin et benzène-acétate d'éthyle 50-50), $[\alpha]_{578}^{22} = -8°$ (éthanol, $c = 1$).

La formule brute $C_{21}H_{26}N_2O_3$ est déterminée par spectrométrie de masse à haute résolution (P. M. calculé : 354, 1943, trouvé : 354, 1945).

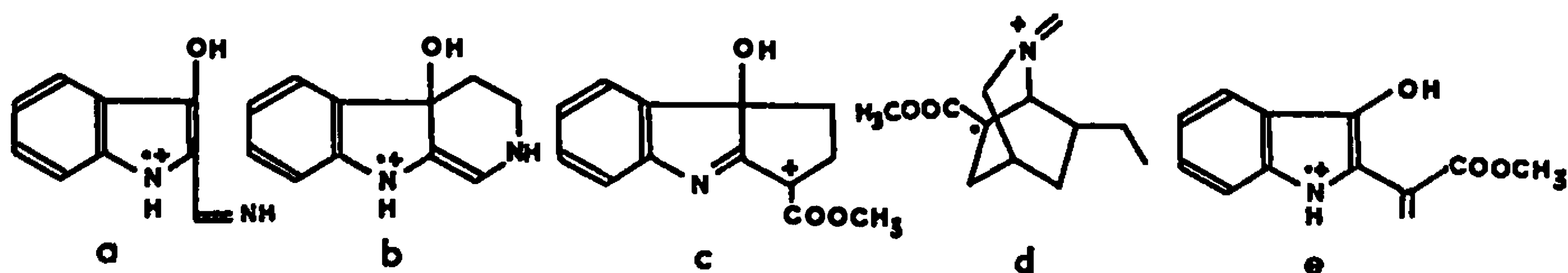
Le spectre ultraviolet : λ_{max} nm (log ε) 225 (4,29); 260 (3,74); λ_{min} nm (log ε) 246 (3,69); 280 (3,63); $\lambda_{épaul}$ nm (log ε) 218 (4,22); 226 (4,19); 292 (3,59), intermédiaire entre celui d'un indole et celui d'une indolénine [([4]) à ([9])] suggère un chromophore hydroxyindolénine. Le spectre infrarouge présente des bandes révélant le groupement OH (3470-3520 cm^{-1}) et la liaison C=N (1610 cm^{-1}) ainsi qu'une bande à 1567 cm^{-1} apparaissant comme caractéristique du chromophore puisque existant dans le spectre de l'hydroxyindolénine de la québrachamine ([5]).

Ce spectre révèle également la présence d'un groupement ester méthylique (bandes à 1740, 1680 et 1234 cm^{-1}). Les trois bandes entre 1440 et 1500 cm^{-1} sont caractéristiques du squelette ([10]).

Le spectre de masse de l'alcaloïde se rapproche étroitement de celui de l'hydroxyindolénine de la voacangine ([11]). La présence des groupes OH

et $COOCH_3$ est montrée par les pics M-17 et M-59 et celle d'une chaîne latérale éthyle par les pics M-15 et M-29.

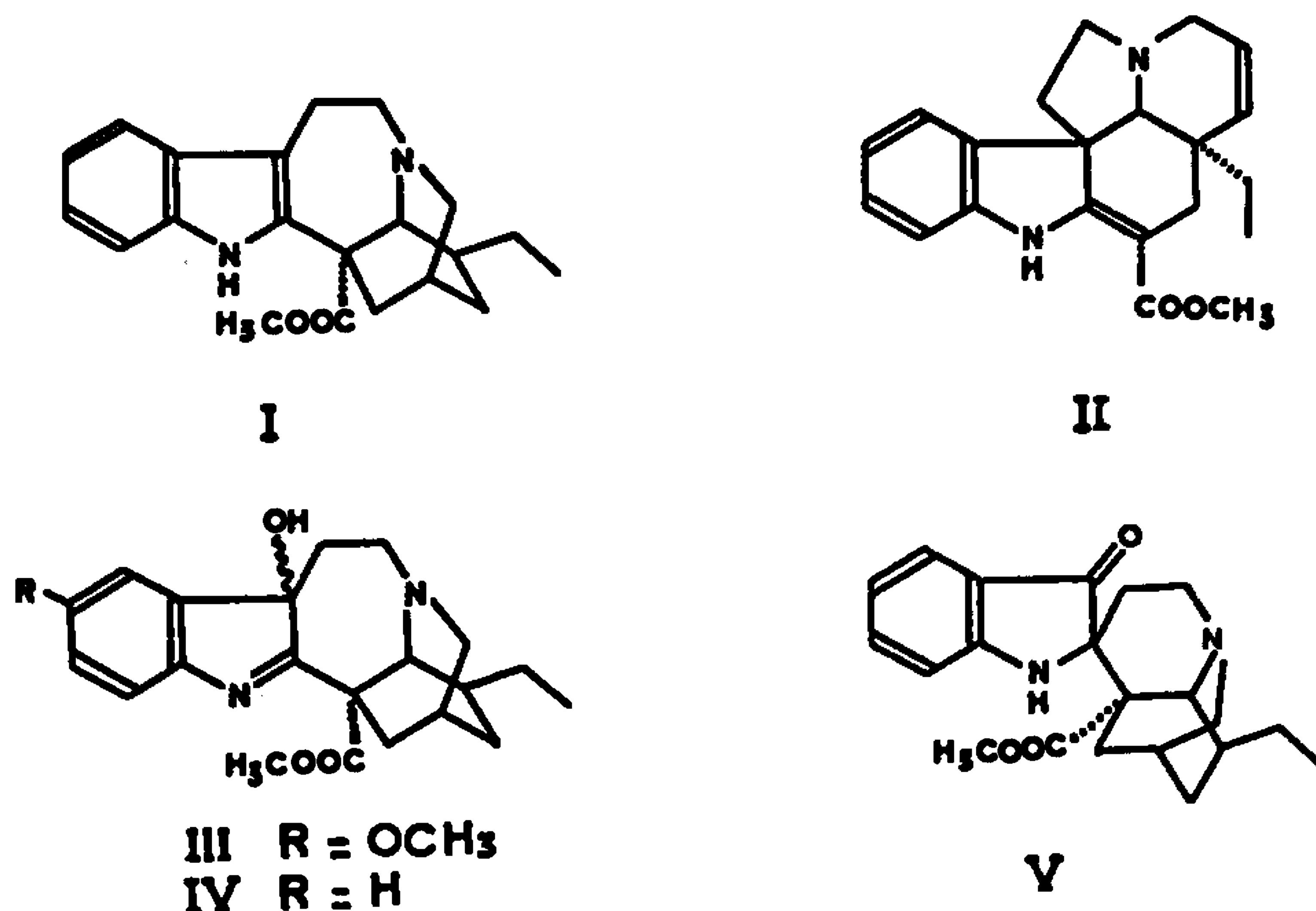
Les pics *m/e* 160, *m/e* 188 et *m/e* 230, alourdis de 30 unités de masse dans le spectre de l'hydroxyindolénine de la voacangine III, correspondent aux ions *a*, *b* et *c*, respectivement ([11]).



Cet ensemble de preuves conduit à adopter pour ce nouvel alcaloïde la structure de l'hydroxyindolénine de la coronaridine IV.

La corrélation chimique est réalisée de deux manières :

— La réduction de l'alcaloïde par le borohydrure de potassium conduit à un mélange de trois composés séparés par chromatographie préparative en couche mince. L'un est l'alcaloïde non transformé (R_f 0,58), l'autre est identifié à la coronaridine attendue (R_f 0,62). Au dernier (R_f 0,17), F 159-161°, obtenu en quantité minime, est attribuée, par son spectre ultraviolet : λ_{max} nm (log ε) 232 (4,37); 392 (3,39); λ_{min} nm (log ε) 250 (3,83); de 275 à 345 (2,84); $\lambda_{épaul}$ nm (log ε) 210 (4,16); 257 (3,76) et son spectre de masse : M = 354, pics à M-15, M-29, M-59, *m/e* 209 (*d*) et *m/e* 217 (*e*) [([11], [12])], la structure V du ψ-indoxyle de la coronaridine provenant de la transposition alcaline de l'hydroxyindolénine.



— L'oxydation de la coronaridine base par l'acide peracétique ([5]) mène quantitativement à l'hydroxyindolénine correspondante identique en tous points (spectres ultraviolet, infrarouge, spectre de masse, R_f, $[\alpha]_D$, F mélange) à la base naturelle. D. W. Thomas ([11]) mentionne la présence, dans le

Voacanga africana Stapf. de cette base qui n'a pu être isolée ni en quantité ni en pureté suffisantes pour sa caractérisation complète.

L'oxydabilité particulière en solution des alcaloïdes possédant ce squelette est la cause de la formation des hydroxyindolénines et des ψ-indoxyles correspondants au contact de l'oxygène de l'air [(4), (6), (7)]. Toutefois, le protocole expérimental observé dans le cas présent permet d'admettre l'existence effective de l'hydroxyindolénine à l'état naturel.

(*) Séance du 3 mai 1967.

(1) M. Gorman, N. Neuss, N. J. Cone et J. A. Deyrup, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 1142.
(2) K. Biemann, *Mass Spectrometry-Organic chemical applications*, Mac Graw Hill, New York, 1962, p. 323.
(3) M. Plat, J. Le Men, M.-M. Janot, J. M. Wilson, H. Budzikiewicz, L. J. Durham, Y. Nakagawa et C. Djerassi, *Tetr. Letters*, 1962, p. 271.
(4) R. Goutarel, M.-M. Janot, F. Mathys et V. Prelog, *Helv. Chim. Acta*, 39, 1956, p. 742.
(5) B. Witkop, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 3193.
(6) D. F. Dickel, C. L. Holden, R. C. Maxfield, L. E. Paszeck et W. I. Taylor, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 123.
(7) M. F. Bartlett, D. F. Dickel et W. I. Taylor, *Ibid.*, 80, 1958, p. 126.
(8) H. Kny et B. Witkop, *J. Org. Chem.*, 25, 1960, p. 635.
(9) G. B. Guise, E. Ritchie et W. C. Taylor, *Austr. J. Chem.*, 18, 1959, p. 1279.
(10) N. Neuss, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1509.
(11) D. W. Thomas, *Ph. D. Thesis*, Massachusets Institute of Technology, 1966.
(12) N. Finch, I. Hsiu-Chu Hsu, W. I. Taylor, H. Budzikiewicz et C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 2620.

(*Institut de Chimie des Substances Naturelles,*
Gif-sur-Yvette, Essonne
et *Laboratoire de Pharmacie galénique*
de la Faculté de Pharmacie de l'Université de Paris,
4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *(dithiole-1.2 ylidène-3) 4-cyclohexadiénones*. Note (*) de MM. **Raoul Pinel** et **Yves Mollier**, présentée par M. Henri Normant.

La condensation de sels de dithiolylium sur l'anthrone et le diméthyl-2.6 phénolate de sodium fournit des composés dont la structure, précisée par les méthodes physiques, doit être représentée par la contribution à la résonance de formes limites quinoniques et mésoioniques.

Dans un précédent Mémoire ([1]) nous avons étudié la condensation des sels d'aryl-3 dithiole-1.2 ylium sur le méthylène activé d'une cyclanone ainsi que la condensation des sels d'aryl-5 méthylthio-3 dithiole-1.2 ylium sur un ion phénolate. Nous avons montré que la structure des composés obtenus doit être représentée par la contribution à la résonance des formes limites suivantes :

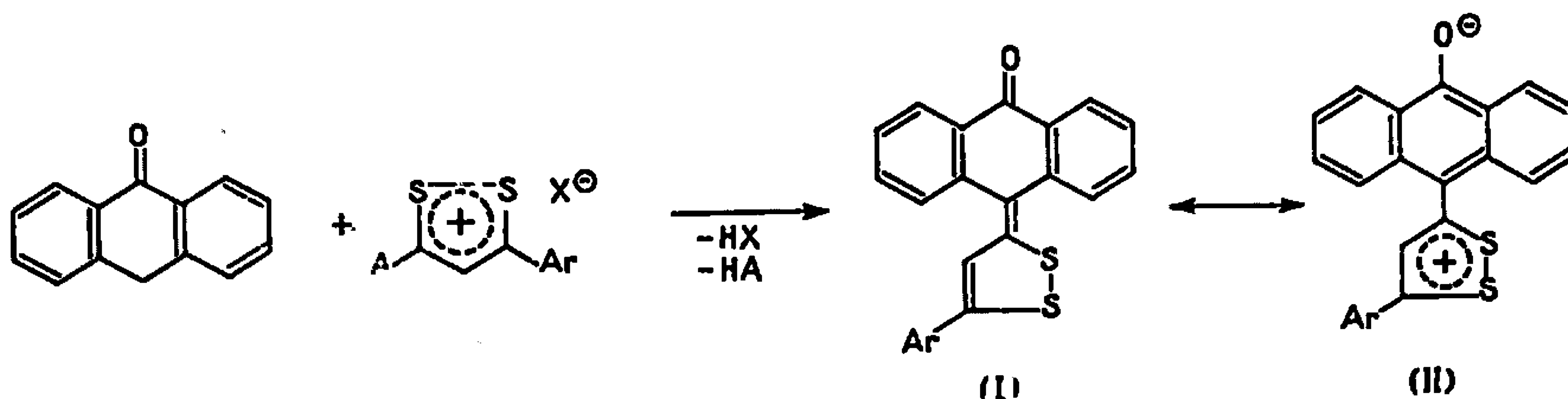
A (dithiole-1.2 ylidène-3) cétone;

C (dithiole-1.2 ylio-3) énolate;

D oxa-1 dithia-6.6 aS^{IV} pentalène.

On peut admettre que le caractère partiel de simple liaison pris par le groupement carbonyle est dû, d'une part, à l'interaction entre l'atome d'oxygène et le soufre le plus proche du cycle dithiole-1.2; d'autre part, à l'énergie de résonance plus importante des formes limites C et D, dans le cas des (aryl-5 dithiole-1.2 ylio-3)-2 phénolates.

Afin d'étudier l'influence de ces deux facteurs, nous avons préparé un certain nombre de (dithiole-1.2 ylidène-3) cétones où le groupement carbonyle se trouve suffisamment éloigné des atomes de soufre pour que la contribution d'une forme limite comprenant une liaison O—S (D) ne puisse intervenir. Dans ce but nous avons obtenu par condensation des sels d'aryl-3 dithiole-1.2 ylium ([2]) ou d'aryl-5 méthylthio-3 dithiole-1.2 ylium sur l'anthrone, dans l'acide acétique et en présence de pyridine, des composés qu'on peut considérer comme des (aryl-5 dithiole-1.2 ylidène-3)-10 anthrones-9, selon le schéma :



Ar : phényle, F 149°, ν_{CO} = 1653 cm^{-1} (KBr), 1660 cm^{-1} (CCl_4); A = H, Rdt 15 %; A = CH_3S, Rdt 35 %.

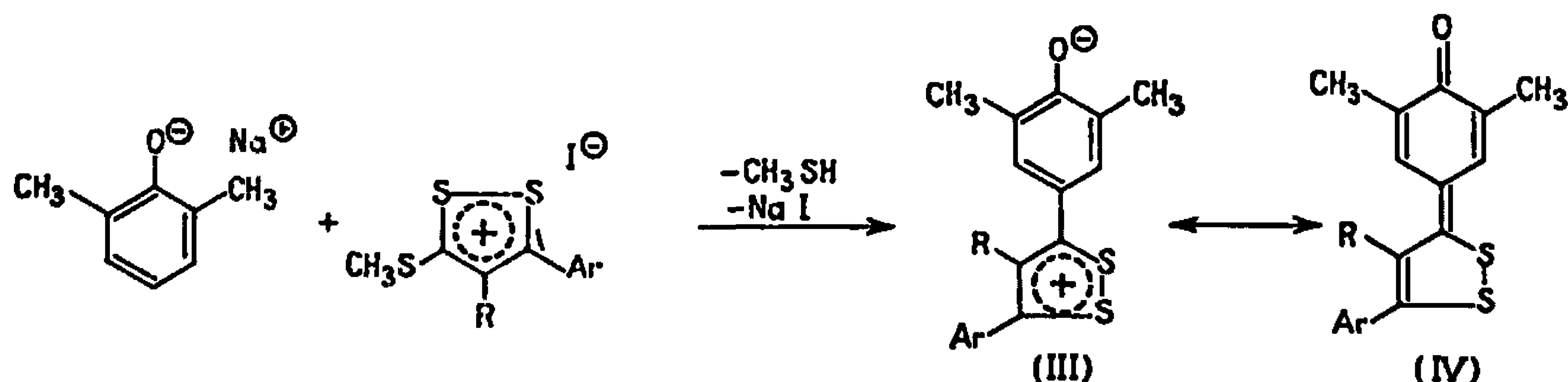
Ar : *p*-méthoxyphényle, F 187°, ν_{CO} = 1646 cm^{-1} (KBr); A = H, Rdt 30 %.

Seule la (*p*-méthoxyphényl-5 dithiole-1.2 ylidène-3)-10 anthrone-9 conduit par action de l'acide perchlorique au perchlorate correspondant (F 240°). La formation de perchlorates a déjà été observée ([3]) avec les (aryl-5 dithiole-1.2 ylidène-3)-2 cyclanones, où Ar = *p*-méthoxyphényle et *p*-tolyle. Ce fait peut être attribué à l'effet donneur d'électrons de ces substituants qui augmentent la densité électronique autour de l'oxygène du groupement carbonyle et facilitent ainsi l'addition d'un proton. La structure des composés obtenus par condensation des sels d'aryl-3 dithiolylium sur l'anthrone doit être représentée par la contribution importante à la résonance d'une forme limite (I). En effet, la bande d'absorption observée à 1660 cm^{-1} doit être attribuée à un groupement carbonyle conjugué, qui se situe bien dans la région où l'on observe l'absorption due au carbonyle dans les quinones [anthraquinone, $\nu_{C=O}$ = 1680 cm^{-1} ([8]), benzylidène-10 anthrone-9, $\nu_{C=O}$ = 1660 cm^{-1} ([9])].

De plus, si l'on utilise la relation entre le nombre d'ondes du groupement carbonyle et son indice de double liaison, établie pour diverses quinones ([4]), on trouve que l'indice de double liaison du carbonyle de la (phényl-5 dithiole-1.2 ylidène-3)-10 anthrone-9 a une valeur de 0,855 ($\nu_{C=O}$ = 1660 cm^{-1} dans CCl_4). Le moment dipolaire, μ, de ce même composé, déterminé par la méthode de Guggenheim ([5]), en solution benzénique à 20°C, a une valeur de 4,51 D. On peut admettre que celui-ci est la résultante des moments des formes limites (I) et (II) affectés de leurs poids respectifs P_I et P_{II}. Nous avons évalué μ_I à 2,87 D, en composant le moment de l'anthrone ([6]) substituée en 10, avec celui du radical dithiolylidène obtenu à partir des moments de liaison C—S. Le moment μ_{II} dû essentiellement à la séparation des charges est évalué à 31,6 D si l'on admet que la charge négative se situe sur l'atome d'oxygène et la charge positive au centre du cycle dithiole-1.2 ylium. On trouve ainsi que $P_I = 0,87$ et $P_{II} = 0,13$. On constate que la forme limite quinonique (I) contribue pour 0,87 dans la résonance, ce qui est en parfait accord avec le caractère de double liaison du carbonyle déterminé par infrarouge. La participation moins importante de la forme limite mésoionique (II), par rapport à celle observée dans le cas des aryl-5 (dithiole-1.2 ylio-3)-2 phénolate, peut s'expliquer par le gain plus faible d'énergie de résonance en passant d'une forme quinonique à une forme phénolique.

Nous avons précédemment isolé ([1]) lors de l'action des sels d'aryl-5 méthylthio-3 dithiole-1.2 ylium sur les ions phénolates des composés dithiolylidéniques-3. La structure de ceux-ci précisée par les méthodes physiques est bien décrite par la contribution à la résonance de forme limite du type α-(dithiole-1.2 ylio-3) énolate et principalement oxa-1 dithia-6.6aS^{IV} pentalène; celle de la forme limite α-(dithiole-1.2 ylidène-3)-2 cétone étant négligeable. Lorsque les positions ortho de l'ion phénolate sont occupées, nous avons constaté que la condensation s'effectue en para. Ainsi l'action des sels d'aryl-5 méthylthio-3 dithiole-1.2

ylium sur le diméthyl-2.6 phénolate de sodium conduit, avec des rendements de l'ordre de 30 %, à des composés dont la structure doit être représentée par des formes limites III et IV. Nous les considérons comme des diméthyl-2.6 dithiolylio-4 phénolates, sans préjuger pour autant de l'importance de la contribution de la forme limite (III).



De plus, on obtient avec un rendement quantitatif les perchlorates correspondants. Les composés ainsi isolés, dont les structures sont confirmées par l'analyse élémentaire et les spectres de R. M. N., sont rassemblés dans le tableau suivant :

Nature des substituants.			Perchlorate
Ar.	R.	F(°C).	F(°C).
Phényle	Hydrogène	206	270
p-méthoxyphényle	»	(*)	245
p-tolyle	»	210	260
Phényle	Méthyle	180	285
p-bromophényle	Hydrogène	240	280

(*) N'a été isolé à l'état de pureté analytique que sous forme de perchlorate.

Le moment dipolaire du diméthyl-2.6 (phényl-5 dithiole-1.2 ylio-3)-4 phénolate, déterminé dans les mêmes conditions que précédemment a une valeur de 7,28 D. Si l'on effectue un calcul analogue à celui employé pour la (phényl-5 dithiole-1.2 ylidène-3)-10 anthrone-9, avec les mêmes approximations pour la détermination des moments μ_{III} et μ_{IV}, on trouve que les contributions des formes limites III et IV ont les valeurs suivantes : $P_{III} = 0,77$ et $P_{IV} = 0,23$. La contribution plus importante de la forme mésoionique, par rapport à celle observée pour les dithiolylidène-anthrones, s'explique par la différence d'énergie de résonance [environ 31 kcal ([7])] entre la forme phénolique (IV) et la forme quinonique (III); celle-ci est plus élevée que dans le cas des dithiolylidène-anthrones [environ 12 kcal ([7])].

Les spectres infrarouge des diméthyl-2.6 dithiolylio-4 phénolates présentent dans la région 1500-1620 cm^{-1} plusieurs bandes d'absorption, dont quelques-unes ne se retrouvent pas dans les perchlorates correspondants; ce fait est en faveur d'une contribution notable à la résonance de la forme (IV). En effet, dans le cas des dithiolylio-2 phénolates, où la contribution de la forme quinonique est très faible ([1]), on ne constate pas de telle différence entre leurs spectres infrarouges et ceux des per-

chlorates correspondants. De plus, le spectre infrarouge du diméthyl-2.6 (phényl-5 dithiole-1.2 ylio-3)-4 phénolate, déterminé dans CCl_4, présente des absorptions à 1594 cm^{-1}, 1550-1540 cm^{-1}, qui se déplacent notablement selon la nature du solvant ou du diluant. Leur attribution éventuelle à la vibration $\nu_{C:O}$ correspondrait à un indice de double liaison compris entre 0,72 et 0,77, en accord avec celui déterminé précédemment par les moments dipolaires.

(*) Séance du 3 mai 1967.

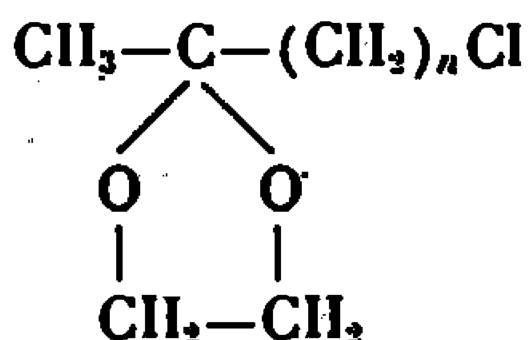
(1) R. Pinel, Y. Mollier et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 856.
(2) E. Klingsberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2934.
(3) O. Coulibaly, Y. Mollier et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
(4) G. Berthier, B. Pullman et J. Pontis, *J. Chim. Phys.*, 49, 1952, p. 367.
(5) E. A. Guggenheim, *Trans. Faraday Soc.*, 45, 1949, p. 714.
(6) B. Föhlisch et P. Bürgle, *Ann. Chem.*, 701, 1967, p. 67.
(7) G. W. Wheland, *Resonance in Organic chemistry*, J. Wiley, 1955, p. 405.
(8) T. L. Brown, *Spectrochim. Acta*, 18, 1962, p. 1065.
(9) L. Nédélec et J. Rigaudy, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1204.

(Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences, Esplanade de la Paix, Caen, Calvados.)

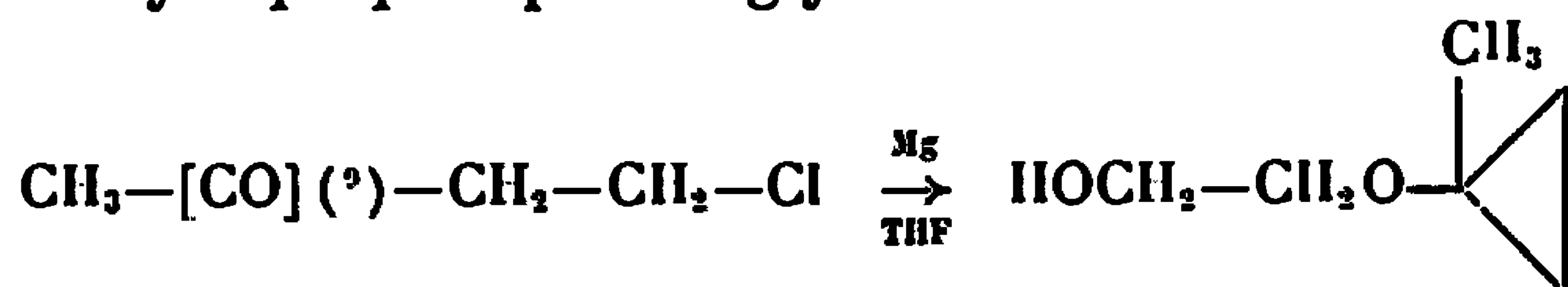
CHIMIE ORGANIQUE. — *Dérivés organométalliques d'un cétal α, β-acétylénique.* Note (*) de MM. **Claude Feugeas** et **Gérard Giusti**, présentée par M. Henri Normant.

Des composés organométalliques dérivant de l'éthynyl-2 méthyl-2 dioxolane-1.3 peuvent être préparés par des réactions d'échange au sein du tétrahydrofuranne pour les organomagnésiens, en milieu ammoniaque liquide pour les organoalcalins. Ces dérivés, premiers exemples connus d'organométalliques β-dialcoxylés stables dans les conditions expérimentales usuelles, se prêtent à diverses condensations; ils permettent de nouvelles synthèses de cétones α, β-acétyléniques polyfonctionnelles d'accès particulièrement malaisé.

La formation des composés organométalliques stables, porteurs en β d'un groupement cétonique protégé sous forme de cétal, n'a pas été décrite jusqu'ici. On sait préparer des organomagnésiens dialcoxylés saturés [(1), (2)] par action directe sur le magnésium de cétals halogénés du type



Il faut toutefois que n soit supérieur à 2 et que la réaction se fasse dans le tétrahydrofuranne. On connaît également quelques organomagnésiens stables dérivant de cétals insaturés [(3), (4), (5)], mais tous les essais tentés sur des structures β-dialcoxylées ont échoué. En série saturée le méthyl-2 β-chloroéthyl-2 dioxolane-1.3 réagit intramoléculairement en formant un monoéther cyclopropanique du glycol :



En série insaturée l'acétal propargylique, par une réaction cette fois-ci intermoléculaire, réagit lorsqu'on veut en préparer le dérivé organomagnésien par échange avec le bromure d'éthyl-magnésium en donnant un éther acétylénique dans les conditions expérimentales normales :

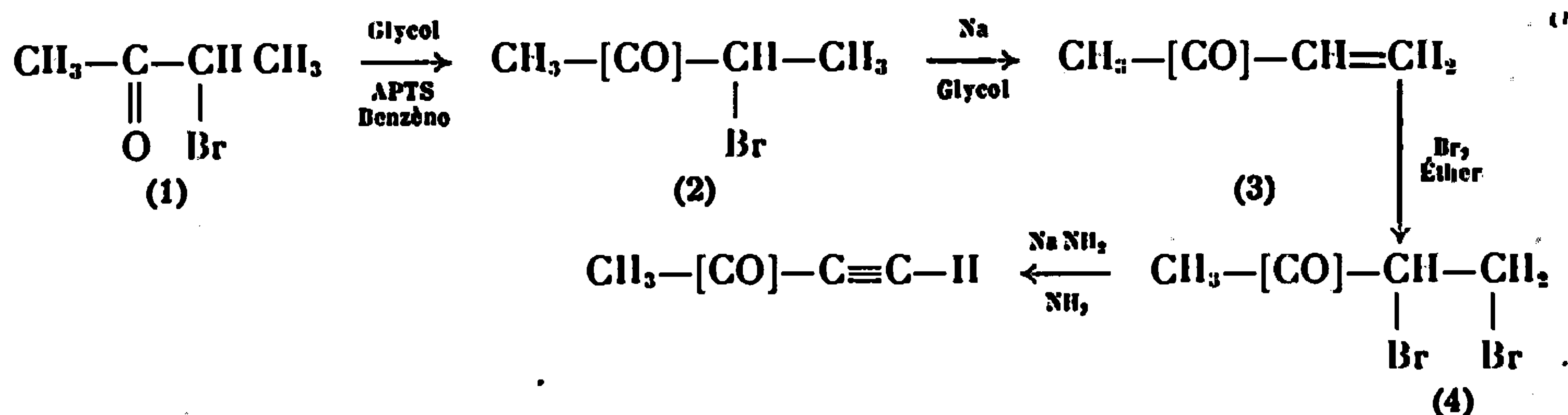


Les résultats qui font l'objet de cette Note montrent que, dans un solvant plus basique que l'éther on peut obtenir, avec de bons rendements, les dérivés organométalliques de l'éthynyl-2 methyl-2 dioxolane-1.3 :



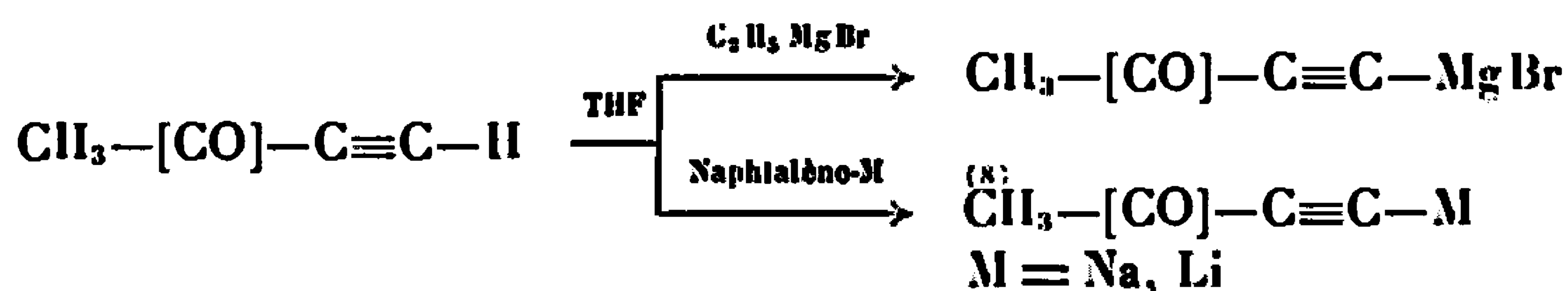
Les réactions d'hydrolyse et de condensation ont permis de vérifier la structure et le comportement normal de ces organométalliques β-dialcoxylés.

1. *Préparation de l'éthynyl-2 méthyl-2 dioxolane-1.3* : CH_3—[CO]—C≡CH. — Nous avons utilisé le schéma de synthèse ci-dessous :



Le méthyl-2 éthynyl-2 dioxolane-1.3 ($É_{23}$ 41°; n^{D}_{23} 1,4293; Analyse : calculé %, C 64,38 et H 7,14; trouvé %, C 64,58 et H 6,96; D. N. 2,4; P. H. F 181°) a été également préparé par deux débromhydratations successives du méthyl-2 α, β-dibromoéthyl-2 dioxolane-1.3, avec comme intermédiaire le méthyl-2 α-bromovinyl-2 dioxolane-1.3.

2. *Préparation des dérivés organométalliques du méthyl-2 éthynyl-2 dioxolane-1.3.* — Les dérivés organométalliques sont obtenus par des réactions d'échange dans le tétrahydrofuranne à partir du cétal α, β-acétylénique



Le dérivé organosodique peut être obtenu directement dans l'ammoniaque liquide à partir du méthyl-2 α, β-dibromoéthyl-2 dioxolane-1.3 traité par trois équivalents de sodium, méthode particulièrement intéressante par son rendement et sa simplicité.

3. *Réactions d'hydrolyse et de condensation des dérivés organométalliques du méthyl-2 éthynyl-2 dioxolane-1.3.* — L'hydrolyse des composés organométalliques donne le méthyl-2 éthynyl-2 dioxolane-1.3, sans produit d'ouverture du cycle dioxolane. Les réactions de condensation permettent de préparer les cétals α, β-acétyléniques de type (I) :



(I) CH_3—[CO]—C≡C—R.

Réactifs.	R.	Rdt (%).	É (°C/mm Hg).	n_D.	D. N. 2,4 P. H. F (°C).
HCHO	—CH_2OH	51	91/0,1	$1,4736_{21}$	142
CH_3CHO	—$CHOHCH_3$	61,5	93/0,2	$1,4668_{20,5}$	145
C_3H_7—CHO	—CHOH—C_3H_7	60	101/0,17	$1,4684_{17}$	–
⬡=O	⬡(—OH)—	20	120/0,15	$1,4923_{20}$	–
$SO_4(CH_3)_2$	—CH_3	51	56/12	$1,4478_{21,5}$	149
$SO_4(C_2H_5)_2$	—C_2H_5	57	35/0,3	$1,4457_{21}$	144

Les rendements indiqués sont ceux des condensations de l'organosodique effectuées dans l'ammoniaque liquide, sauf dans le cas du formaldéhyde où l'organomagnésien donne de meilleurs résultats.

L'identification des composés obtenus a été faite par microanalyse, spectrographie infrarouge et résonance magnétique nucléaire.

La différence que ces résultats font apparaître entre les essais de formation d'organométalliques β dialcoxylés en série saturée et insaturée, suggère que les réactions observées en série saturée, interprétées généralement par une instabilité d'un organomagnésien normalement formé se décomposant suivant un processus de type E_1, peuvent également trouver une explication dans un processus de type E_2 portant sur une étape intermédiaire de la formation, n'excluant pas la stabilité de la structure organomagnésienne β-dialcoxylée elle-même.

(*) Séance du 8 mai 1967.

(1) H. NORMANT et CL. FEUGEAS, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 423.

(2) H. NORMANT et CL. FEUGEAS, *Comm. Colloque int. C. N. R. S., Composés organométalliques*, Paris, 1962.

(3) H. NORMANT et CL. FEUGEAS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1441.

(4) CL. FEUGEAS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2568 et 2579.

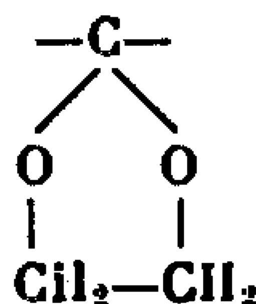
(5) H. NORMANT et CL. FEUGEAS, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2846.

(6) CL. FEUGEAS et H. NORMANT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1892.

(7) GRARD, *Ann. Chim.*, 13, 1930, p. 336.

(8) NORMANT et ANGELO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 354-359.

(9) Le symbole [CO] représente le groupement :



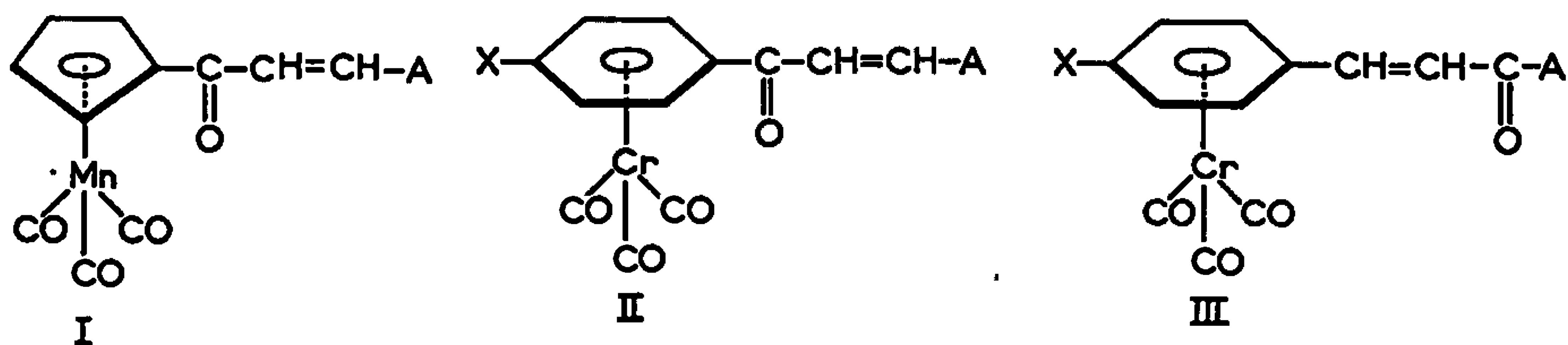
(*Département de Chimie organique,*
Faculté des Sciences de Marseille,
traverse de la Barasse, Saint-Jérôme,
Marseille, 13e, Bouches-du-Rhône.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation d'aldéhydes ou de cétones sur divers composés carbonylés du cymantrène* ([1]) *et du benchrotrène* ([2]). Note ([*]) de MM. **André Meyer** et **René Dabard**, présentée par M. Henri Normant.

Synthèses de quelques chalcones dérivés du cymantrène et du benchrotrène. Études polarographiques. Essai de classification des groupements cymantrényle et benchrotrényle dans l'échelle d'électroaffinité.

De nombreux chalcones dérivés du ferrocène sont déjà connus et ont fait l'objet d'une étude polarographique [([3]), ([4])]. Par contre, dans les séries du cymantrène et du benchrotrène, seuls quelques représentants sont mentionnés dans la littérature ([5]) et ces composés n'ont fait l'objet d'aucune étude particulière.

Dans le but d'étudier leur comportement polarographique et plus particulièrement l'influence du groupement cymantrényle ou benchrotrényle sur la réduction polarographique de —CO—CH=CH—, nous avons synthétisé un certain nombre de chalcones dérivés de ces deux métallocènes (I), (II) et (III). La grande diversité des chalcones synthétisés nous a, de plus, permis de comparer l'effet des groupements cymantrényle et benchrotrényle à celui des groupements phényle, thiényle, pyrrolyle et ferrocényle.



Avec $A = C_6H_5$, C_4H_3S, C_4H_4N, $C_5H_5FeC_5H_4$, $C_5H_4Mn(CO)_3$, $C_6H_5Cr(CO)_3$, $-CH{=}CH-C_6H_5$, p-$CH_3C_6H_4$, p-$OCH_3C_6H_4$, p-$N(CH_3)_2C_6H_4$, p-ClC_6H_4, p-BrC_6H_4 et $X = H$, CH_3, Cl, Br, OCH_3, $N(CH_3)_2$.

Synthèses. — Ces synthèses sont réalisées par condensation de l'acétylcymantrène ([6]), des benzaldéhydes chrome tricarbonyle ([9]) ou des acétophénones chrome tricarbonyle ([9]) sur les aldéhydes ou les cétones appropriées.

La condensation s'effectue par dissolution de quantités équimoléculaires (0,002 M) de cétone et d'aldéhyde dans 5 à 10 ml d'alcool éthylique. On ajoute 1 à 2 ml de soude aqueuse à 15 % et après une agitation vigoureuse pendant quelques minutes on laisse au réfrigérateur jusqu'à précipitation. Cette précipitation est plus ou moins longue selon la nature des produits de départ. Le solide est ensuite filtré et recristallisé dans l'alcool ou dans un mélange benzène-éther de pétrole selon le cas. Les rendements

sont presque quantitatifs. Les produits obtenus sont fortement colorés en rouge pour les dérivés du benchrotrène et en jaune pour les dérivés du cymantrène.

Les caractéristiques de ces chalcones sont rassemblées dans les tableaux I, II et III :

TABLEAU I.

Condensation d'aldéhydes sur l'acétylcymantrène.
Cymantrényl-1 alcoyl-3 propène-2 one-1 [formule (I)].

Aldéhyde condensé.	Chalcone obtenu. Formule brute.	F (°C).
Benzaldéhyde....................	–	100 (*)
Thiophène aldéhyde-2............	$C_{15}H_9O_4MnS$	120
Pyrrole aldéhyde-2..............	$C_{15}H_{10}O_4MnN$	156
p-chlorobenzaldéhyde............	$C_{17}H_{10}O_4MnCl$	135
p-bromobenzaldéhyde............	$C_{17}H_{10}O_4MnBr$	128–130
p-méthoxybenzaldéhyde..........	$C_{18}H_{13}O_5Mn$	142
p-diméthylaminobenzaldéhyde.....	$C_{19}H_{16}O_4MnN$	168
p-méthylbenzaldéhyde............	$C_{18}H_{13}O_4Mn$	136
Cinnamaldéhyde.................	$C_{19}H_{13}O_4Mn$	128

(*) Litt. : 99,5-100° (5).

TABLEAU II.

Condensation d'aldéhydes sur l'acétylbenchrotrène.
Benchrotrényl-1 alcoyl-3 propène-2 one-1 [formule (II), X = H].

Aldéhyde condensé.	Chalcone obtenu. Formule brute.	F (°C).
Benzaldéhyde....................	$C_{18}H_{12}O_4Cr$	130
Thiophène aldéhyde-2............	$C_{16}H_{10}O_4CrS$	142
Pyrrole aldéhyde-2..............	$C_{16}H_{11}O_4CrN$	173–174
Ferrocénaldéhyde................	$C_{22}H_{16}O_4CrFe$	160
Cinnamaldéhyde.................	$C_{20}H_{14}O_4Cr$	141
p-bromobenzaldéhyde............	$C_{18}H_{11}O_4CrBr$	128
p-méthylbenzaldéhyde............	$C_{19}H_{14}O_4Cr$	144
p-méthoxybenzaldéhyde..........	$C_{19}H_{14}O_5Cr$	130
p-diméthylaminobenzaldéhyde.....	$C_{20}H_{17}O_4CrN$	157

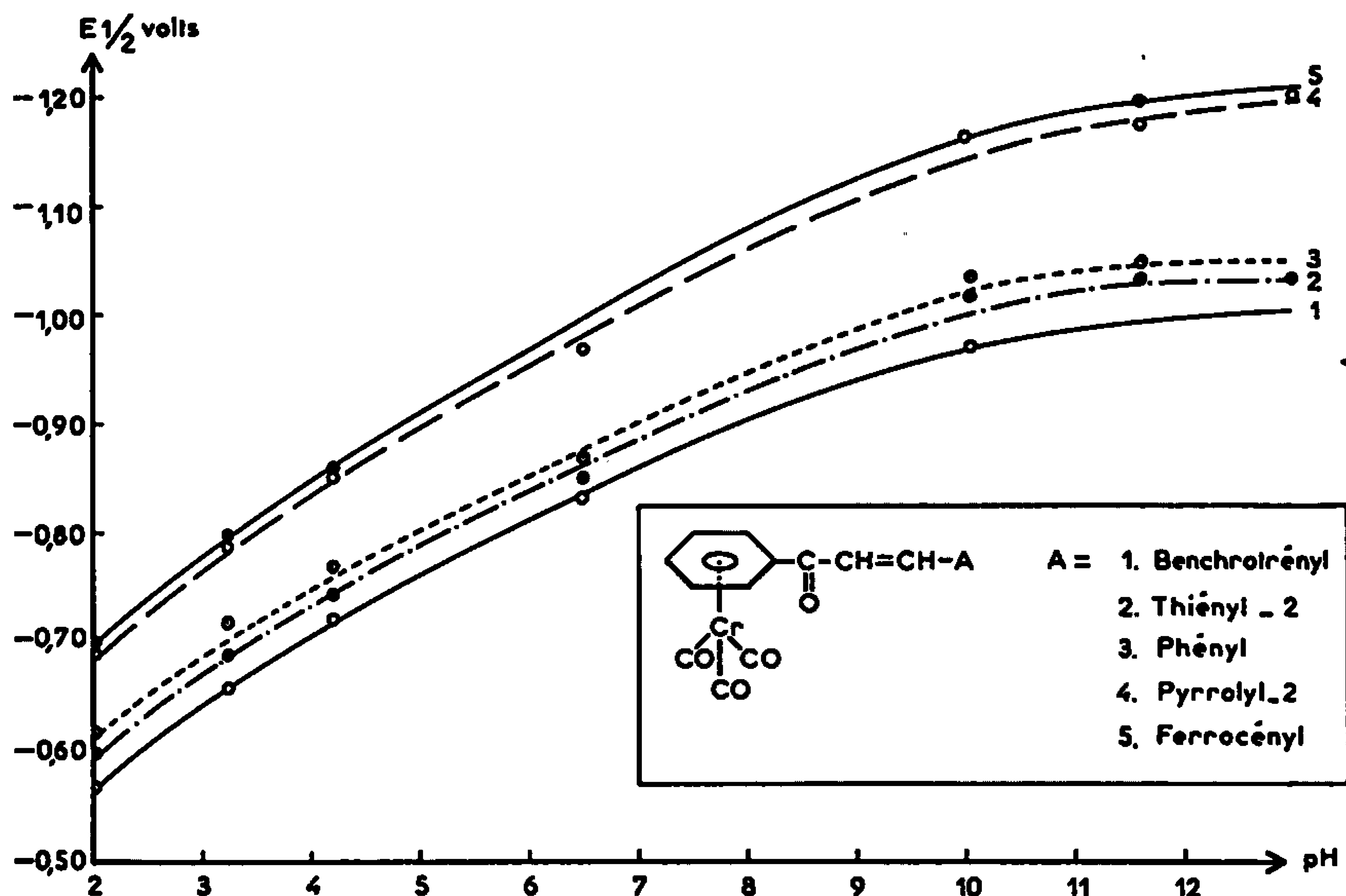
TABLEAU III.

Condensation de cétones sur l'aldéhyde du benchrotrène.
Benchrotrényl-1 alcoyl-3 propène-1 one-3 [formule (III), X = H].

Cétone condensée.	Chalcone obtenu. Formule brute.	F (°C).
Acétophénone...................	$C_{18}H_{12}O_4Cr$	176
Acétyl-2 thiophène..............	$C_{16}H_{10}O_4CrS$	181
Acétylferrocène.................	$C_{22}H_{16}O_4CrFe$	185
Acétylcymantrène................	$C_{20}H_{11}O_7CrMn$	170
Acétylbenchrotrène..............	$C_{21}H_{12}O_7Cr_2$	135
p-méthylacétophénone............	$C_{19}H_{14}O_4Cr$	153
p-méthoxyacétophénone..........	$C_{19}H_{14}O_5Cr$	153

Le paraméthoxy benchrotrénaldéhyde se condense également avec de bons rendements sur les acétophénones. On obtient ainsi respectivement : avec l'acétophénone ($C_{19}H_{14}O_5Cr$), F 162°C; avec le *p*-méthoxyacétophénone ($C_{20}H_{16}O_6Cr$), F 158°C et avec la *p*-chloroacétophénone ($C_{19}H_{13}O_5CrCl$), F 163°C.

Études polarographiques. — Les chalcones (I), (II) et (III) constituent une série particulièrement adaptée à la comparaison des radicaux A. Du point de vue polarographique, l'évolution morphologique des vagues



avec le pH est semblable à celle observée pour la benzalacétophénone : une vague en milieu très acide correspondant à une réduction à 1 F puis, dès pH 2, deux vagues à 1 F et enfin pour les pH alcalins, deux vagues, une à 2 F (qui se dédouble dans certains cas, $A = C_4H_3S$, C_6H_4—Br, ...) suivie d'une vague à 1 F.

La comparaison des potentiels de demi-vague de ces différents chalcones permet un classement des radicaux cymantrényle et benchrotrényle dans l'échelle d'électroaffinité des cycles. La séquence suivante des électronégativités décroissantes résume les résultats obtenus :

benchrotrényle < thiényle < cymantrényle ≪ phényle < pyrrolyle < ferrocényle.

Le schéma donne les variations de $E_{1/2}$ en fonction du pH pour divers chalcones du type II et le tableau IV donne quelques valeurs de $E_{1/2}$ (en volts E. C. S.) pour les chalcones du type III à pH 6,60.

TABLEAU IV.

$E_{1/2}$.	A (formule III). C_6H_5.	$C_5H_4Mn(CO)_3$.	$C_6H_5Cr(CO)_3$.	C_5H_4-FeC_5H_5.
1re vague.........	—0,90	—0,88	—0,83	—0,99
2e »	nd	nd	1,13	nd

Les résultats complets de cette étude polarographique seront publiés ultérieurement.

(*) Séance du 22 mai 1967.

(1) Pour CYclopentadiényl MANganèse TRicarbonyle selon une proposition antérieure de Cais (6).

(2) Pour BENzène CHROme TRicarbonyle, selon une proposition récente de Tirouflet (7).

(3) J. BOICHARD, *Thèse*, Dijon, 1962.

(4) J. TIROUFLET, R. DABARD et E. LAVIRON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1655.

(5) E. O. FISCHER et K. PLESSKE, *Chem. Ber.*, 1959, p. 2841.

(6) N. TIROSH, A. MODIANO et M. CAIS, *J. Organometal. Chem.*, 1966, p. 357.

(7) J. TIROUFLET (à paraître).

(8) F. A. COTTON et J. R. LETO, *Chem. and Ind.*, 18, 1958, p. 1368.

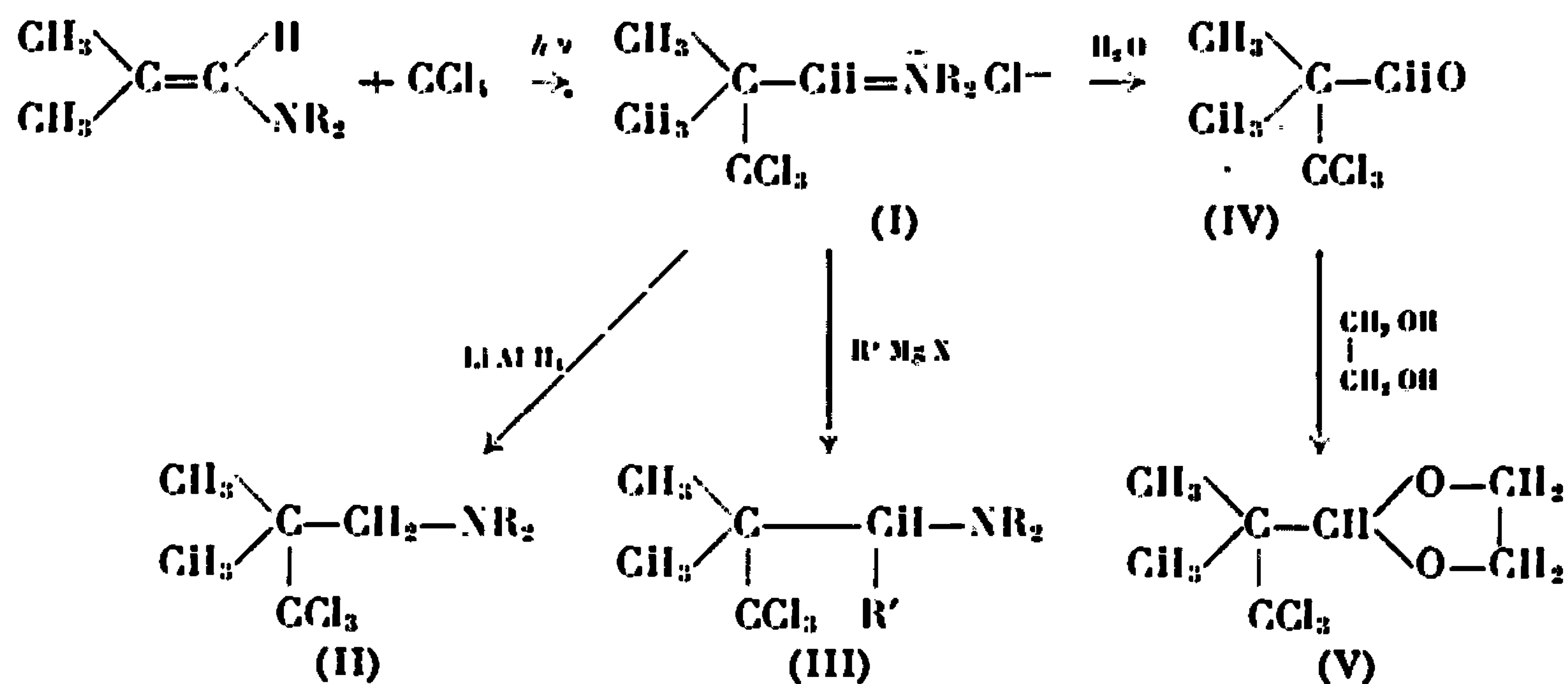
(9) R. DABARD et A. MEYER, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 903.

(Laboratoire de Chimie organique E, Faculté des Sciences, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions homolytiques des énamines avec le tétrachlorure de carbone.* Note (*) de MM. **Élias Elkik** et **Pierre Vaudescal**, présentée par M. Henri Normant.

L'action du tétrachlorure de carbone a été étudiée sur une aldoénamine α ramifiée et deux aldoénamines linéaires. Dans le premier cas, nous avons obtenu un aldéhyde trichloré; dans le deuxième, des aldéhydes β-dichloroacryliques α-substitués.

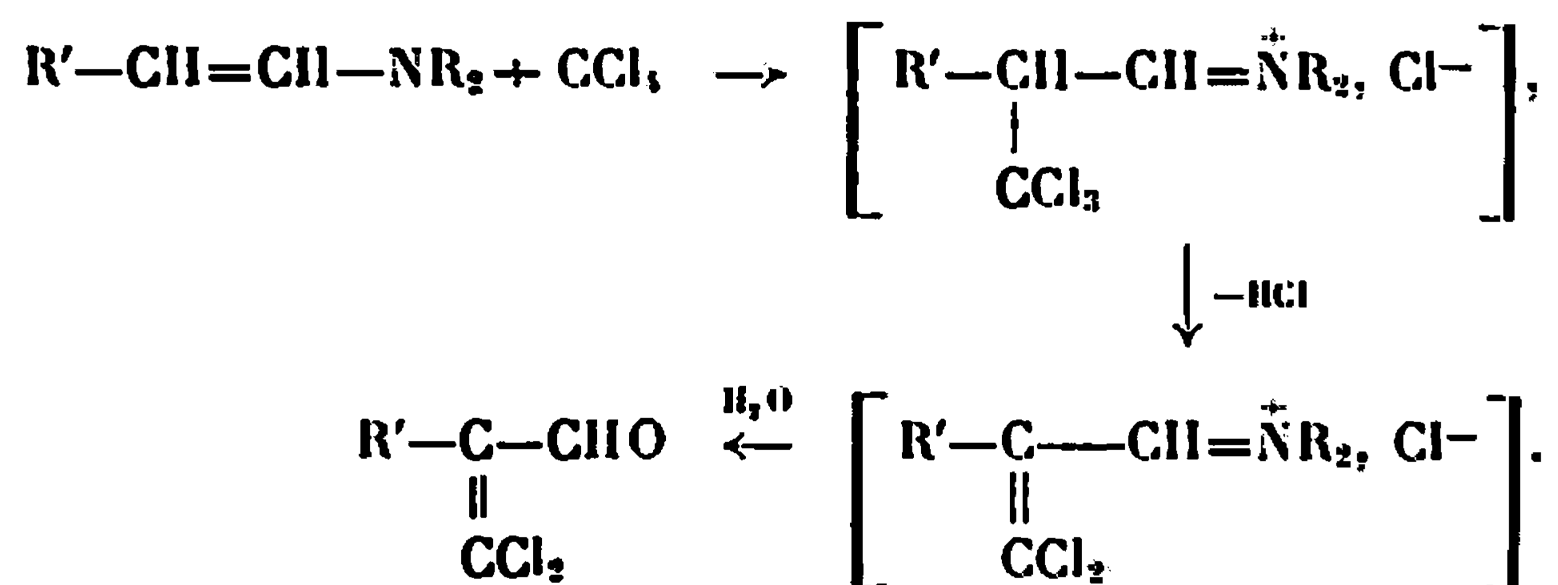
On connaît les additions de tétrahalogénures de carbone sur les doubles liaisons par réaction radicalaire. Celle-ci est provoquée, soit par effet photochimique, soit par des initiateurs classiques. Cette dernière méthode a été utilisée dans le cas des éthers vinyliques par Levas ([1]). Aucun essai de ce genre ne semble avoir été tenté avec des énamines, ou du moins avec des aldoénamines. Une réaction semblable avec des cétoénamines a été signalée ([2]) lorsque nos expériences étaient commencées. Nous avons observé l'action de CCl_4 sur une énamine dérivée de l'isobutanal. Elle se produit avec une facilité remarquable sous l'effet de la lumière diffuse du laboratoire, en quelques heures.



On obtient ainsi le sel d'immonium (I) correspondant au méthyl-2 trichlorométhyl-2 propanal. L'existence de ce sel a été confirmée par un spectre R.M.N. très simple, caractérisé par la valeur $\delta = 9{,}25 . 10^{-6}$, sans couplage, de son proton isolé. Ce composé immonium est fragile et difficilement purifiable. On peut cependant le transformer en amine trichlorée stable, soit par réduction au moyen d'aluminohydrure de lithium (II), soit par addition d'un organomagnésien ($R' = C_2H_5$) (III).

Son hydrolyse le transforme facilement en aldéhyde libre (IV), bien cristallisé, répondant à une analyse correcte et caractérisé par une dinitrophénylhydrazone. Sa structure est vérifiée par ses spectres infrarouge, ultraviolet et surtout par R.M.N. Il est cependant assez peu stable. A l'air, il subit une décomposition lente avec dégagement de phosgène. Avec le glycol, il forme un dioxolanne très stable (V).

Les énamines à chaîne normale subissent cette réaction de façon un peu différente. Elle est moins facile. Il faut chauffer vers 40°. En plus, il est nécessaire d'ajouter une base (amine tertiaire ou K_2CO_3). On obtient alors, après hydrolyse, une dichloroacroléine alcoylée en α.



Deux représentants ont été ainsi préparés (R' = éthyle et *n*-amyle). Seule était connue, dans ce type d'aldéhyde, la dichloroacroléine non substituée ([1]).

Les caractéristiques des aldéhydes obtenus sont regroupées dans le tableau I.

TABLEAU I.

Aldéhyde.	É (°C/mm Hg) ou F (°C).	Rdt (%).	DNP F (°C).	Ultraviolet ([a]). λ (mμ).	ε.	Infrarouge. $\nu_{C=O}$.	$\nu_{C=C}$.	R. M. N. ([d]) —C(=O)H (10⁻⁶).
$(CH_3)_2(CCl_3)C—CHO$...	F 182 (sub.)	70	201	298	21	1735 ([b])	–	9,9
$C_2H_5—C(=CCl_2)—CHO$..	47-48/12	12	163	254 (345)	14 000 (34)	1690 ([c])	1580	10
$C_5H_{11}—C(=CCl_2)—CHO$.	94-96/12	6	110	255 (345)	11 400 (34)	1690 ([c])	1580	10

([a]) cyclohexane; ([b]) CCl_4; ([c]) en film; ([d]) valeur de δ par rapport au TMS.

DÉTAILS EXPÉRIMENTAUX. — *Préparation des énamines.* — Les énamines utilisées dérivent de la diméthylamine. Elles avaient déjà été décrites dans la littérature [([3]), ([4])]. Nous les avons préparées en adoptant la méthode de Mannich modifiée de la façon suivante :

Dans un réacteur refroidi à —10° et surmonté d'un réfrigérant à carboglace, on introduit du carbonate de potassium et de la diméthylamine préalablement refroidie, puis l'adéhyde goutte à goutte. On agite 2 h à température ordinaire, on filtre et l'on distille.

diméthylaminoisobutène : Rdt 60 %, É 88-89° [littérature : 87-88°([3]), 87° ([4])];

diméthylaminobutène : Rdt 70 %, É 108-109° [littérature : 107° ([4])];

diméthylaminoheptène : Rdt 68 %, $É_{12}$ 65-66° [littérature : 67°/15 ([4])].

Action du tétrachlorure de carbone. — *Diméthylaminoisobutène.* — Un mélange de cette énamine et d'une quantité triple de tétrachlorure de carbone, exposé à la lumière ambiante, donne en quelques heures un abondant précipité. (A l'obscurité, il n'y a aucune réaction, même après plusieurs jours de contact.)

Par hydrolyse, on obtient l'aldéhyde (IV) qu'on purifie par sublimation.

Par action de $LiAlH_4$ à froid sur le produit brut de la réaction de l'énamine sur CCl_4, on obtient le diméthylamino-1 méthyl-2 trichlorométhyl-2 propane avec un rendement de 50 % ($É_{22}$ 100-101°, F 18°; picrate : F 196°).

De la même façon, par action du bromure d'éthylmagnésium, on obtient le diméthylamino-3 méthyl-2 trichlorométhyl-2 pentane avec un rendement de 16 % ($É_{0,5}$ 70-71°; picrate : F 152°).

Aldoénamines linéaires. — On chauffe à reflux pendant 24 h un mélange d'énamine et de K_2CO_3 (ou de triéthylamine) dans un excès de CCl_4 additionné de la même quantité d'éther pour régler la température vers 40°. Après hydrolyse, on obtient un aldéhyde β-dichloroacrylique.

(*) Séance du 22 mai 1967.

(1) M. Levas et E. Levas, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1800.

(2) J. Wolinsky et D. Chan, *Chem. Comm.*, 1966, p. 567.

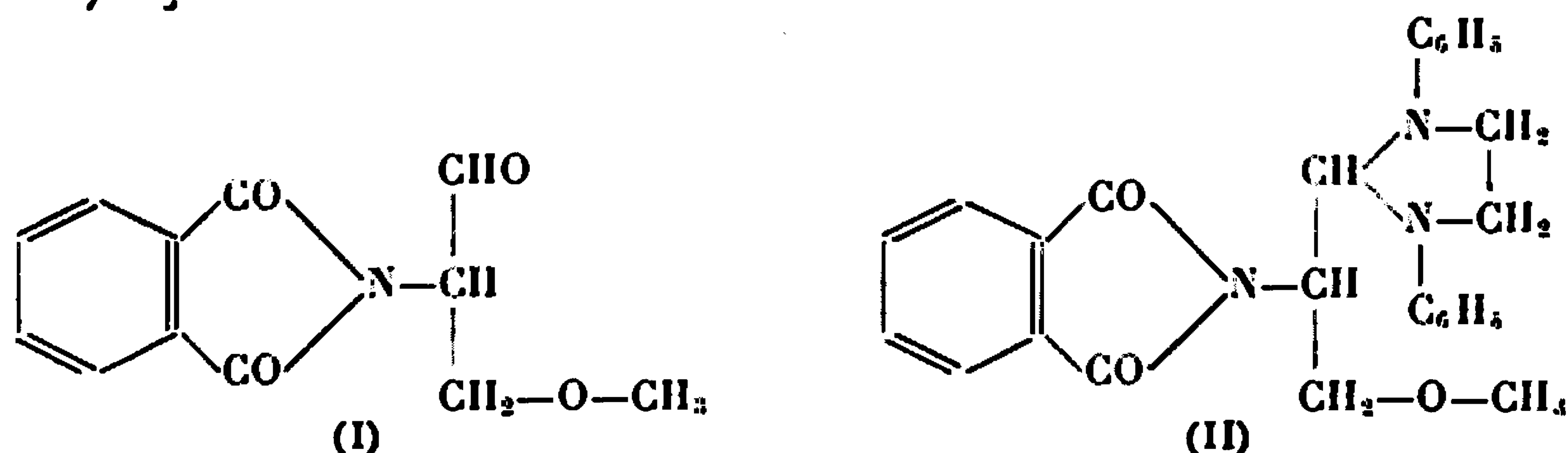
(3) K. C. Brannock, A. Bell, R. D. Burpitt et C. A. Kelley, *J. org. Chem.*, 1961, 26, p. 625.

(4) R. Tiollais, H. Bouget, J. Huet et A. Le Pennec, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1205.

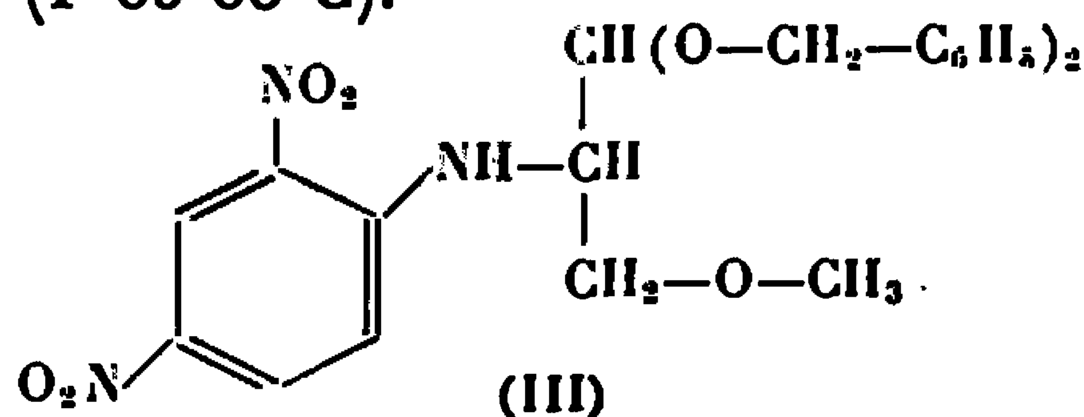
(Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure,
Laboratoire de Mécanismes réactionnels, associé au C. N. R. S.,
24, rue Lhomond, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouveaux dérivés du dl-amino-2 désoxy-2 glycéraldéhyde.* Note (*) de MM. **Serge David** et **Alain Veyrières**, transmise par M. Raymond Cornubert.

Nous avons cherché à préparer des dérivés de l'hydroxy-3 amino-2 propanal, dans lesquels la fonction alcool primaire soit éthérifiée. K. Balenović et coll. (1) ont décrit la préparation du *méthoxy-3 phthalimido-2 propanal* (I), qu'ils ont isolé sous forme d'un sirop jaune pâle. Par leur méthode, nous avons pu obtenir ce corps sous forme cristalline (F 87-88°C) avec un rendement de 64 % [dérivé tétrahydro-imidazole (II), F 156-157°C].

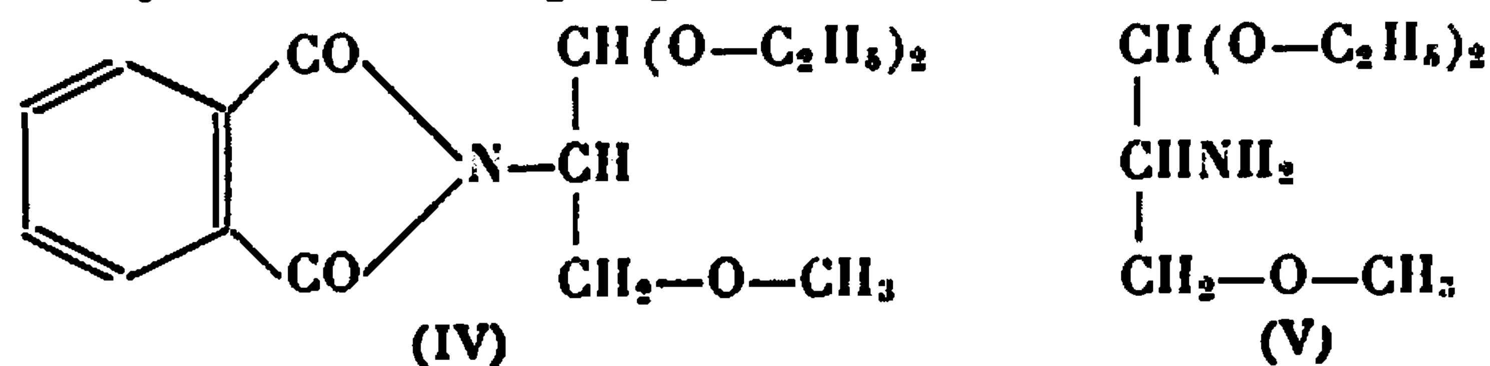


Le dibenzylacétal correspondant est un sirop jaune pâle, que nous avons hydrazinolysé en dibenzyloxy-1.1 méthoxy-3 amino-2 propane, huile jaune, décomposée par distillation, mais identifiable par son *dérivé dinitrophénylé* (III) (F 85-86°C).



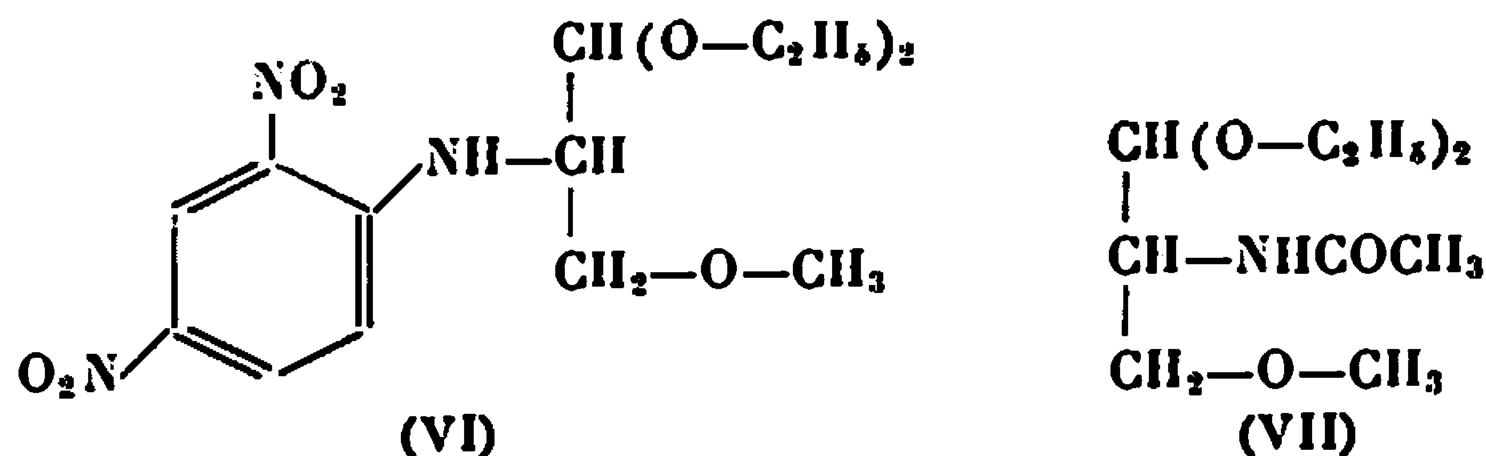
Par action de l'orthoformiate d'éthyle sur l'aldéhyde (I) en présence de NH_4Cl, nous avons préparé avec 80 % de rendement le *diéthylacétal* correspondant (IV) (F 44-45°C, $É_{0,1}$ 150-151°C).

L'hydrazinolyse de (IV) donne 88 % du *diéthoxy-1.1 méthoxy-3 amino-2 propane* (V) ($É_{12}$ 85-86°C), liquide incolore après distillation, mais se colorant rapidement en rose, puis rouge sombre, à l'air. L'hydrolyse de la fonction acétal par l'acide chlorhydrique 10 N à température ambiante conduit à une résinification totale, sans qu'il soit possible d'isoler le chlorhydrate du méthoxy-3 amino-2 propanal.



Le *dérivé 2.4-dinitrophényl* (VI) (F 72°C) subit, comme son homologue non méthylé, une coupure entre C_2 et N par hydrolyse acide, conduisant

à la dinitro-2.4 aniline. A pH 2,5 et 90°C, la fonction acétal n'est pas du tout hydrolysée au bout de 1 h (on a suivi la réaction par chromatographie sur couches minces de silice).



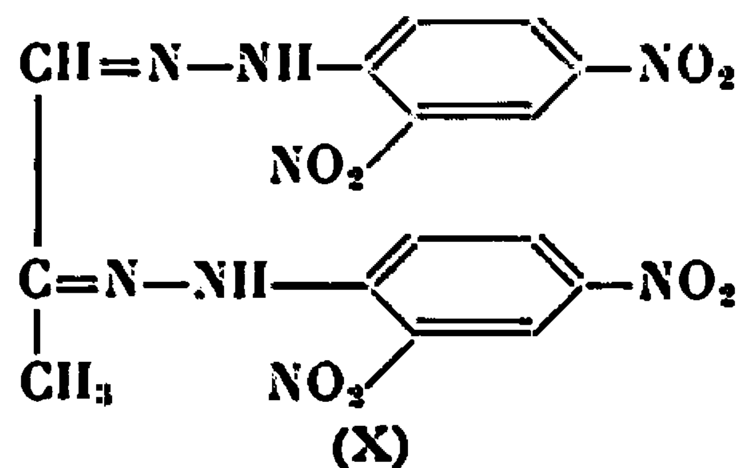
L'acétylation de l'aminoacétal (V) par l'anhydride acétique dans le méthanol conduit avec un bon rendement au *diéthoxy*-1.1 *méthoxy*-3 *acétamido*-2 *propane* (VII) (F 64-67°C, $É_{0,2}$ 89°C).

On peut obtenir ce même produit, avec un moins bon rendement, en traitant l'acétamido-2 diéthoxy-3.3 propanol-1 ([2]) par l'iodure de méthyle dans la diméthyformamide, en présence de BaO.

Dans une Note précédente ([2]), nous avions mis en évidence la formation intermédiaire d'acétamidoaldéhyde (VIII) par hydrolyse de l'acétamido-acétal correspondant.



Dans le but d'isoler l'aldéhyde (VIII), on a tenté l'acétylation directe du chlorhydrate d'hydroxy-3 amino-2 propanal (IX) ([3]) par l'anhydride acétique dans le méthanol, en présence de triéthylamine. On a obtenu un solide blanc amorphe, plus stable que (IX), moins réducteur, mais qui n'a pas donné, par traitement avec $NaBH_4$, l'acétamido-2 propanediol attendu. La dinitro-2.4 phénylhydrazine dans HCl 2 N a fourni rapidement un précipité rouge de bis-dinitrophénylhydrazone du méthylglyoxal (X) [F 305°C, spectre ultraviolet (dans le dioxane) : λ_{max} 263, 392 et 430 mμ].



Nous avons obtenu des analyses satisfaisantes pour tous les composés mentionnés en italique dans cette Note.

(*) Reçue le 17 mai 1967.

([1]) K. Balenović, N. Bregant, T. Galijan, Z. Štefanać et V. Škarić, *J. Org. Chem.* 21, 1956, p. 115-118.

([2]) A. Veyrières, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6135.

([3]) S. David et A. Veyrières, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3059.

(Laboratoire de Chimie des Composés biologiques, Faculté des Sciences, Bât. 490, *Orsay, Essonne.)*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Rôle de la diffusion et de l'antagonisme adsorption-désorption dans l'évolution des interfaces liquide-liquide.* Note (*) de MM. **Jean-François Baret** et **Roger Mérigoux**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

La cinétique de l'adsorption entre phases liquides a été étudiée jusqu'ici en se plaçant à deux points de vue différents : pour les uns, la vitesse de l'adsorption, c'est-à-dire l'évolution dans le temps du nombre de molécules se fixant à l'interface, dépend avant tout de la possibilité qu'elles ont d'arriver au contact de cet interface, autrement dit, pour ces auteurs, les phénomènes de diffusion dans les masses liquides en présence jouent le rôle primordial; pour les autres, le rôle primordial est joué par l'antagonisme adsorption-désorption, c'est-à-dire que l'évolution de l'interface dépend à chaque instant de la probabilité, pour les molécules susceptibles de s'adsorber, de trouver une place libre et, une fois fixées, de la probabilité qu'elles ont de quitter l'interface [(1) à (4)].

Les expériences que nous relatons ici ont pour but de montrer qu'on peut choisir les conditions expérimentales pour que soient mis en lumière, d'une manière précise, les deux processus en question.

1. Choix des conditions expérimentales. — Dans nos expériences, nous avons mis en contact de l'eau avec une huile neutre contenant en solution des molécules polaires dont il s'agit d'étudier l'adsorption à l'interface.

Pour mettre en évidence le rôle respectivement joué par la diffusion et par le franchissement d'une barrière d'énergie nous avons fait varier les paramètres suivants :

a. la nature du solvant; nous utilisons deux solvants, l'huile Mayoline 238 et l'huile Mayoline 263; ce sont des huiles de vaseline neutre du point de vue de la tensioactivité. Ces solvants sont utilisés entre 10 et 50°C. Ces deux huiles ont des viscosités très différentes : 2,1 P pour la Mayoline 238 et 0,3 P pour la Mayoline 263 (à 20°C); viscosités qui varient avec la température.

b. la nature du soluté; nous avons choisi deux solutés insolubles dans l'eau : la chlorophylle (P. M. $\simeq$ 905) et l'ergostérol (P. M. = 397), ils diffèrent par leur encombrement, leur polarité et leur solubilité dans l'huile de vaseline.

Nous avons préparé des solutions de chlorophylle et d'ergostérol dans les deux huiles Mayoline; les concentrations allant de 1/5 000 à 1/40 000.

L'évolution de la tension interfaciale est étudiée au moyen d'un tensiomètre à gouttes pendantes ([5]).

2. ADSORPTION DE L'ERGOSTÉROL. — La figure 1 montre la variation en fonction du temps de l'abaissement de tension interfaciale

$$\Pi(t) = \gamma_0 - \gamma(t),$$

différence entre la tension interfaciale γ_0 (eau-huile pure) et la tension interfaciale $\gamma(t)$ (eau-solution).

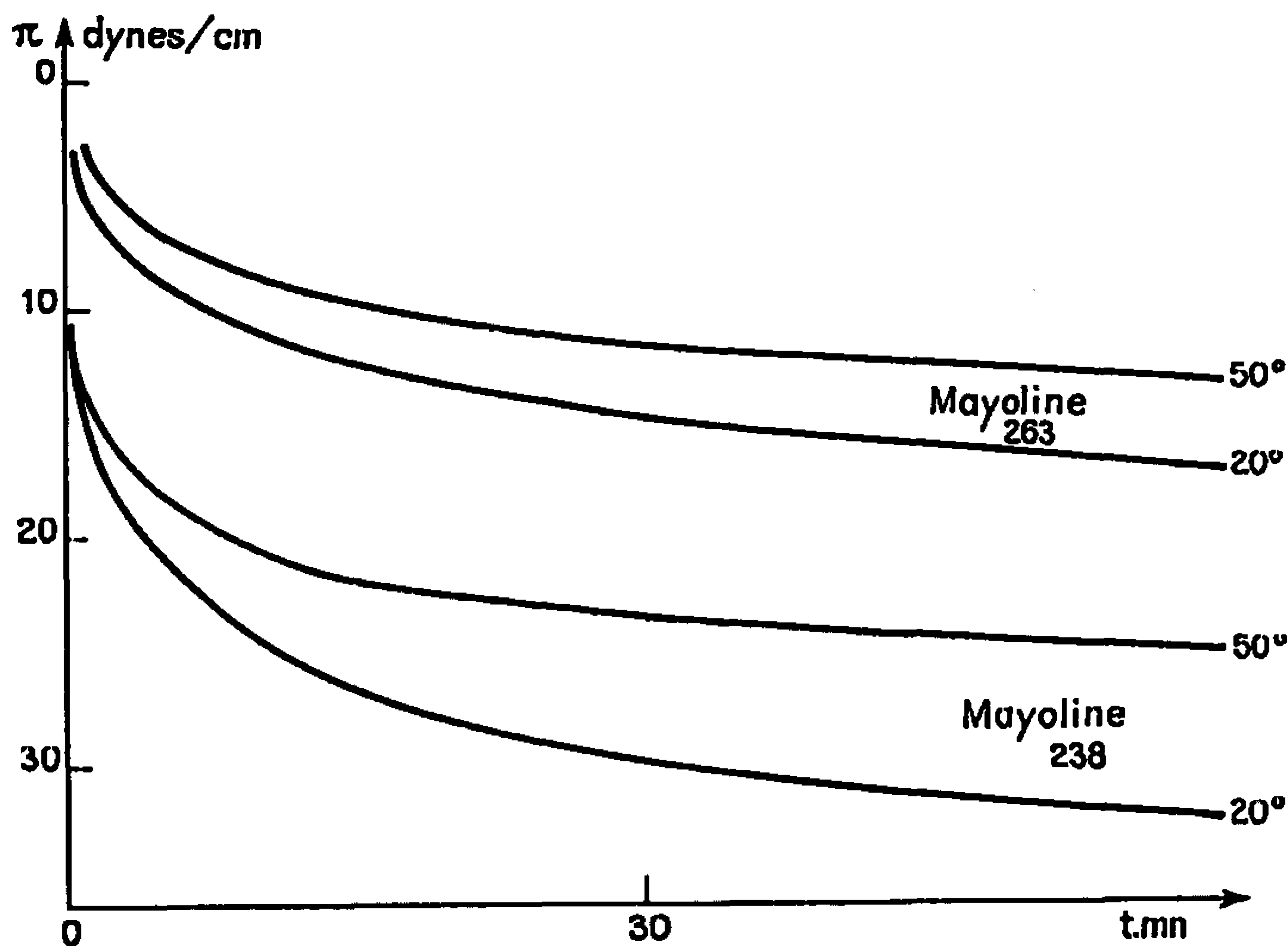


Fig. 1.

Les courbes sont relatives à des solutions d'ergostérol au 1/10 000 dans les deux huiles à 20 et 50°C.

Il apparaît sur cette figure que la chute de tension interfaciale est plus rapide dans l'huile la plus visqueuse (Mayoline 238); et qu'elle est plus rapide à froid qu'à chaud. *Ces résultats sont absolument contraires à ceux qui se produiraient si la diffusion jouait le rôle primordial dans la cinétique de l'adsorption.*

Si, dans le cas présent, la diffusion ne détermine pas l'évolution de l'adsorption on est conduit à penser que celle-ci est déterminée par des phénomènes qui ont pour siège la couche interfaciale elle-même, en particulier le franchissement par les molécules de soluté d'une barrière d'énergie.

La désorption, c'est-à-dire le franchissement de cette barrière par les molécules de soluté dans le sens couche adsorbée-solution, dépend du

pouvoir solvant de l'huile. Par contre, ce pouvoir solvant influe peu sur l'adsorption ou passage du soluté dans le sens solution-couche adsorbée.

Le pouvoir solvant de la Mayoline 263 est supérieur à celui de la Mayoline 238 et il est plus grand à chaud qu'à froid; or, un accroissement de pouvoir solvant favorise la désorption, c'est-à-dire tend à s'opposer à la fixation des molécules à l'interface; la disposition des courbes de la figure 1 conduit à admettre que *dans le cas de l'ergostérol c'est l'antagonisme adsorption-désorption qui régit l'évolution de l'interface.*

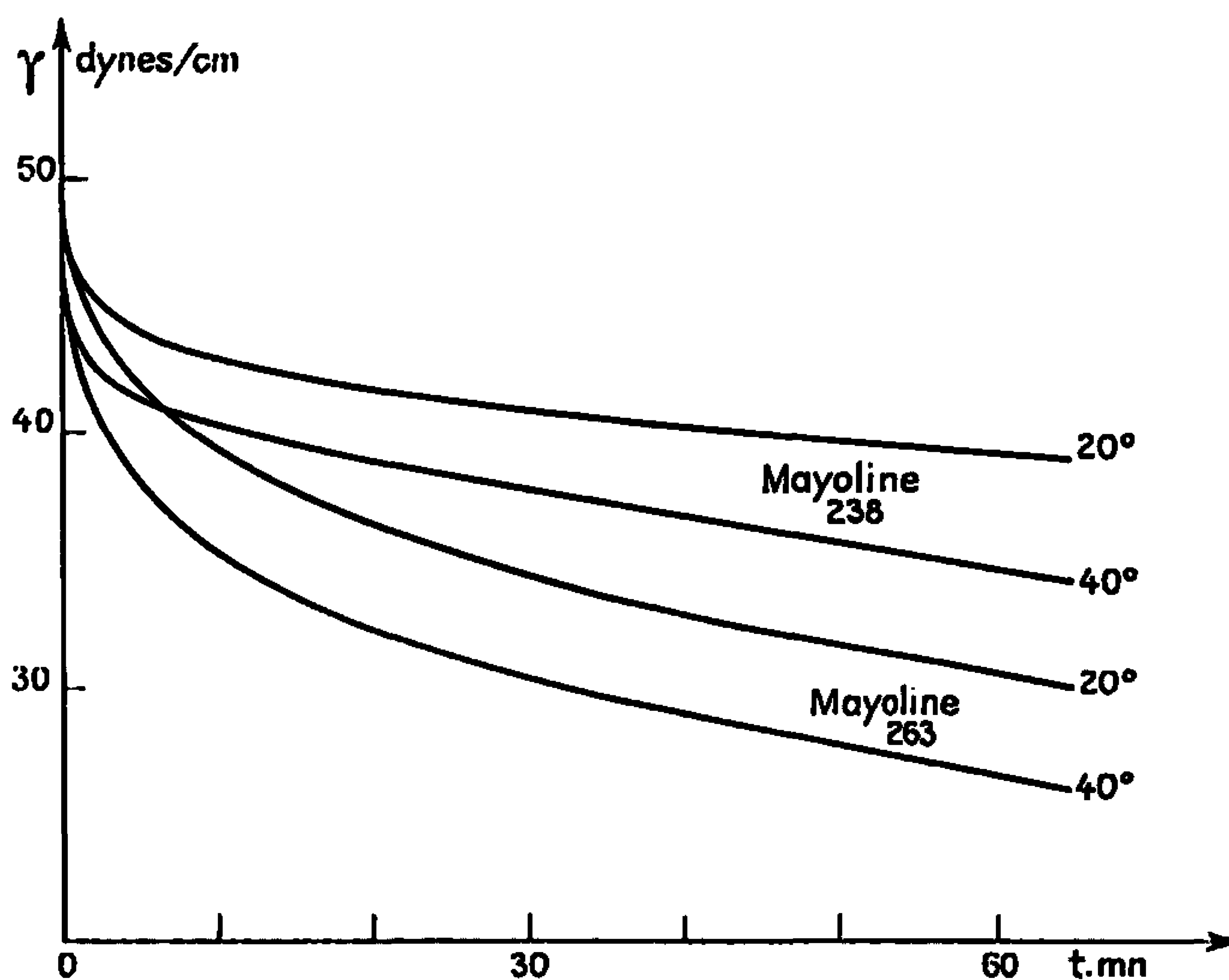


Fig. 2.

3. Adsorption de la chlorophylle. — La figure 2 rend compte de la variation en fonction du temps de la tension interfaciale eau-solution huileuse de chlorophylle pour une concentration de 1/5 000 dans les deux huiles à 20 et 40°C.

Nous constatons que contrairement à ce que nous avons obtenu pour l'ergostérol, la pente des courbes $\gamma = f(t)$:

a. ne semble varier que très peu avec la température;

b. augmente lorsqu'on passe de l'huile la moins fluide (Mayoline 238) à l'huile la plus fluide (Mayoline 263).

La diffusion semble jouer dans ce cas un rôle important; pour le confirmer utilisons un résultat classique de Ward et Tordai ([1]) qui donne le nombre $M(t)$ de molécules de soluté se trouvant dans l'état adsorbé à l'instant t :

$$M(t) = 2C_0\sqrt{\frac{D}{\pi}}\sqrt{t},$$

D étant le coefficient de diffusion des molécules de soluté et C_0 la concentration. Cette relation associée à une équation d'état du type $\Pi S = MkT$, rapportée à l'unité de surface, donne

$$\Pi = 2C_0 kT \sqrt{\frac{D}{\pi}} \sqrt{t}.$$

La variation de Π (ou de γ) en fonction de $\sqrt{t}$ est alors linéaire. C'est ce que nous constatons figure 3.

Ces résultats sont relatifs à une solution de chlorophylle au 1/5 000 dans la Mayoline 263. Les coefficients de diffusion qu'on en déduit sont

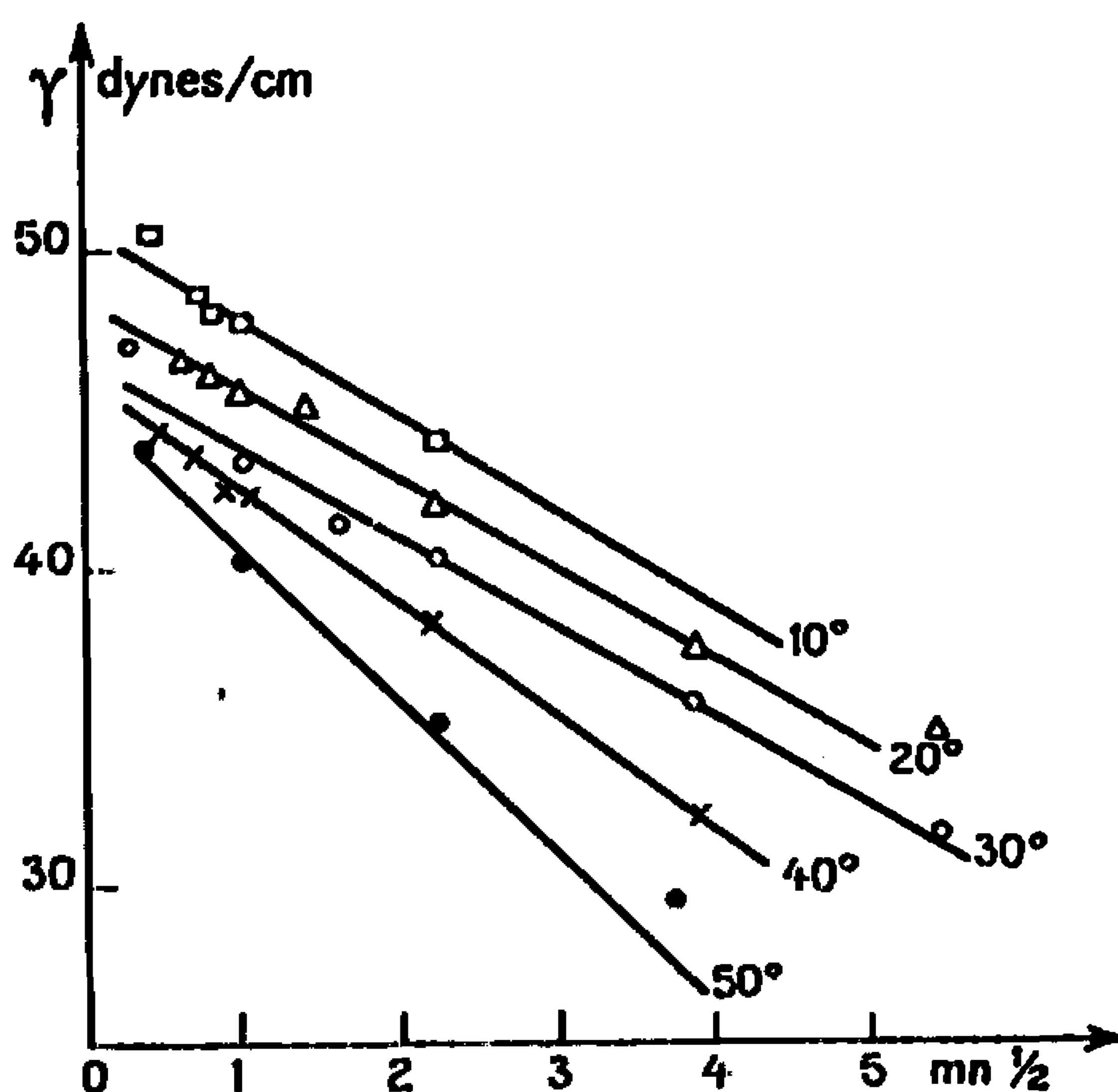


Fig. 3.

indiqués dans le tableau suivant :

T(°C)	10.	20.	30.	40.	50.
Conc. moléc. ($\times 10^{-17}$)	1,12	1,11	1,10	1,09	1,08
Pente	0,371	0,361	0,352	0,406	0,619
D ($\times 10^{8}$)	0,57	0,51	0,46	0,58	1,28

La cohérence de ces résultats expérimentaux prouve que *dans le cas de la chlorophylle, molécule encombrante, la diffusion joue un rôle essentiel dans la cinétique d'adsorption.*

(*) Séance du 3 mai 1967.

(1) Ward et Tordai, *J. Chem. Phys.*, 14, 1946, p. 453.
(2) Mérigoux et Aubry, *J. Chim. Phys.*, 36, 1939, p. 221.
(3) Trillat et Vaille, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 2134 et 203, 1936, p. 159; *J. Chim. Phys.*, 33, 1936, p. 742.
(4) Laidler, Glasstone et Eyring, *J. Chem. Phys.*, 8, 1940, p. 659.
(5) Mérigoux et Taxy, *Revue I.F.P.*, 16, n° 2, 1961, p. 150.

(Laboratoire de Physique industrielle, Faculté des Sciences, place Victor-Hugo, Marseille, 3e, Bouches-du-Rhône.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Microanalyse enthalpique différentielle appliquée aux substances mésomorphes.* Note (*) de Mme **Martine Leclerq**, MM. **Jean Billard** et **Jean Jacques**, présentée par M. Jean Laval.

Un microcalorimètre permet de déterminer rapidement, sur des échantillons de quelques milligrammes, la pureté, les températures et les chaleurs de transition des corps mésomorphes. La méthode, expérimentée avec sept produits connus, permet également d'établir des diagrammes de mélange et, dans les cas où les modifications optiques des préparations sont équivoques, de détecter et de caractériser certains changements de phase.

L'étude des domaines d'existence des phases mésomorphes peut être menée au moyen des techniques les plus diverses, mais parmi celles-ci, l'examen au microscope polarisant reste la seule qui soit de mise en œuvre simple. L'analyse enthalpique différentielle (1), plus précise que l'analyse thermique différentielle, et qui est devenue récemment très accessible avec l'apparition d'appareils commerciaux (2), apporte, ainsi que nous le montrons dans cette Note, une méthode très commode d'étude des « cristaux liquides ».

Le microcalorimètre enregistreur que nous avons utilisé (3) nécessite environ 4 mg de substance. Un premier enregistrement, en fonction de la température, des quantités de chaleur absorbées par un échantillon lors de son passage de l'état cristallin à l'état mésomorphe, permet de vérifier la pureté de la substance étudiée (4). Un produit pur conduit à un enregistrement qui indique toutes les transitions et leurs températures : l'analyse du diagramme ne diffère pas de celle qui a été décrite pour le cas de la fusion d'un cristal ordinaire (5). Une phase mésomorphe métastable, non décelable lors du chauffage, peut être mise en évidence par refroidissement. La surface des pics sur l'enregistrement permet d'atteindre les enthalpies des transitions correspondantes (4).

En enfermant les échantillons dans des capsules serties, la volatilité des produits ne perturbe pas les mesures. Lors du refroidissement, il existe parfois des retards aux changements d'états. L'épitaxie ou l'orientation des fluides mésomorphes par les faces cristallines (6) peuvent favoriser l'apparition des germes des phases plus symétriques (7). Effectivement, l'addition de talc aux échantillons diminue ces retards.

Divers produits ont été examinés; dans la liste qui suit, les températures de transition sont indiquées en chiffres anglais et les enthalpies (en kcal/mole) en caractères gras; les températures de transition sont repérées à un degré près. La dispersion des résultats de mesure des enthalpies correspondantes est de ± 6 %.

Propionyloxy-3β cholestène-5 ($C_{30}H_{50}O_2$) : cristal (C) (1re forme) → C (2e forme) 96°; C → cholestérique (Ch) 100°, **5,5**; Ch → liquide (L) 114°, **0,13**.

Chloro-3β cholestène-5 ($C_{27}H_{45}Cl$) : C → L, 96°,5, **4,9**; Ch → L [66°,5, **0,09**] (les crochets indiquent une phase métastable, observée uniquement au refroidissement).

Acide *p*, *n*-butoxybenzoïque ($C_{11}H_{14}O_3$) : C → nématique (N) 147°, **4,7**; N → L, 160°,5, **0,57**.

p, *p'*-azoxyanisole ($C_{14}H_{14}N_2O_3$) : C → N 117°,5, **6,8**; N → L 134°, **0,15**.

Tétradécanoyloxy-3β cholestène-5 ($C_{41}H_{72}O_2$) : C → smectique (S) 70°, **11**; S → Ch 78°,5, **0,32**; Ch → L 83°,5, **0,25**.

Décanoyloxy-3β cholestène-5 ($C_{37}H_{64}O_2$) : C → Ch 84°, **7,4**; S → Ch [79°,5, **0,09**]; Ch → L 91°,5, **0,20**.

Nonanoyloxy-3β cholestène-5 ($C_{36}H_{62}O_2$) : C → Ch 79°,5, **6,0**; S → Ch [76°,5, **0,08**]; Ch → L 92°,5, **0,18**.

Toutes les données calorimétriques qui précèdent apportent des renseignements nouveaux à l'exception de celles qui concernent le *p*, *p'*-azoxyanisole pour lequel les chaleurs des transitions ont été déjà mesurées par d'autres méthodes [(8) à (11)].

Dans ce dernier cas, nos résultats sont en accord avec les mesures antérieures de la transition C → N, dans les limites des erreurs lorsque celles-ci sont indiquées. Pour la transition N → L, il n'en est pas de même : la valeur de l'enthalpie que nous avons trouvée est compatible seulement avec celle donnée par Arnold [11]. Il est connu d'autre part, que ces transformations sont accompagnées de faibles changements relatifs de volume : moins de 0,1 % pour C → N et 0,36 % pour N → L [12] : nous voyons donc que celle qui s'effectue pratiquement à volume constant met en jeu la plus grande enthalpie. Ainsi apparaissent les différences thermodynamiques entre les deux étapes de la fusion : la première requiert la majeure partie de l'énergie nécessaire pour passer de l'état solide à l'état liquide ; la seconde s'accompagne de la quasi-totalité du changement de volume molaire.

De façon générale, les chaleurs de transition entre les phases cristalline et mésomorphe sont toujours grandes par rapport à celles des transformations entre deux états mésomorphes ou entre mésomorphe et liquide [13]. Les plus faibles enthalpies de transition sont relevées dans les cas où la phase mésomorphe est métastable.

Le repérage précis et objectif des températures de transition, grâce aux signaux calorimétriques enregistrés, peut être utilisé, comme l'un de nous l'a montré avec C. Fouquey [5], pour l'établissement rapide et sûr des diagrammes thermiques de mélange. Cette technique reste évidemment valable lorsque la fusion des corps étudiés comporte une ou plusieurs phases mésomorphes.

Par ailleurs, on sait qu'il est possible [14], à partir des chaleurs et des températures de fusion de ses composants purs, de calculer, dans un cas idéal, le diagramme d'un mélange binaire ou éventuellement plus complexe. Les données calorimétriques, obtenues comme nous l'avons vu plus haut, permettent de suivre la même démarche dans le cas des mélanges méso-

morphes. Il est ainsi possible de construire *a priori* des diagrammes de phases, que des déterminations effectuées sur un très petit nombre de points expérimentaux permettent de vérifier ou d'infirmer.

Notons enfin que ces diagrammes de mélanges ainsi établis peuvent rendre possible l'identification de phases mésomorphes : la miscibilité totale des phases de deux composés prouve en effet leur identité (15).

(*) Séance du 29 mai 1967.

(1) C. Eyraud, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1511.

(2) E. S. Watson, M. J. O'Neill, J. Justin et N. Brenner, *Annal. Chem.*, 36, 1964, p. 1233-1238.

(3) D. S. C. 1, « Perkin-Elmer ».

(4) C. Fouquey et J. Jacques, *Tetrahedron*, 23, 1967 (à paraître).

(5) C. Fouquey et J. Jacques, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 165-167.

(6) F. Grandjean, *Bull. Soc. franç. Min.*, 39, 1916, p. 164-213.

(7) J. Billard, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4456.

(8) E. M. Barrall II, R. S. Porter et J. F. Johnson, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 2810-2814.

(9) R. Schenck et F. Schneider, *Z. Phys. Chem.*, 29, 1899, p. 546-557.

(10) H. Martin et F. H. Müller, *Kolloid Z.*, 187, 1963, p. 107-109.

(11) H. Arnold, *Z. Phys. Chem.*, 226, 1964, p. 146-156.

(12) R. S. Porter et J. F. Johnson, *J. Appl. Phys.*, 34, 1963, p. 51-54.

(13) H. Arnold, *Molec. Cryst.*, 2, 1966, p. 63-70.

(14) I. Schröder, *Z. Phys. Chem.*, 11, 1893, p. 449-465.

(15) Ce travail était terminé lorsque nous avons pris connaissance d'un Mémoire tout récent de E. M. Barrall II, R. S. Porter et J. F. Johnson (*J. Phys. Chem.*, 71, avril 1967, p. 1224-1228) qui ont mesuré les chaleurs de transition de neuf esters cholestériques par la même méthode que nous.

(Laboratoire de Chimie organique des Hormones et Laboratoire de Physique du Milieu cristallin, associé au C.N.R.S., Collège de France, 11, place Marcelin-Berthelot, Paris, 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Inclusions de pigments dans des cristaux : modifications du spectre d'absorption. Influence de la température.* Note (*) de Mme AMBJÖRG HOCHAPFEL, MM. ROGER JOURNEAUX et ROGER VIOVY, présentée par M. Georges Champetier.

On sait que le spectre de la chlorophylle dépend de sa concentration. Les bandes d'absorption obtenues en solution diluée se déplacent vers les grandes longueurs d'ondes quand la concentration augmente pour atteindre un maximum dans le cas de la chlorophylle cristallisée. *In vivo*, on observe un spectre complexe et intermédiaire. Il est intéressant de réaliser *in vitro* des modèles permettant d'obtenir des spectres se rapprochant de celui-ci. Dans cet esprit, Porter (¹) a récemment étudié le pigment en solution solide.

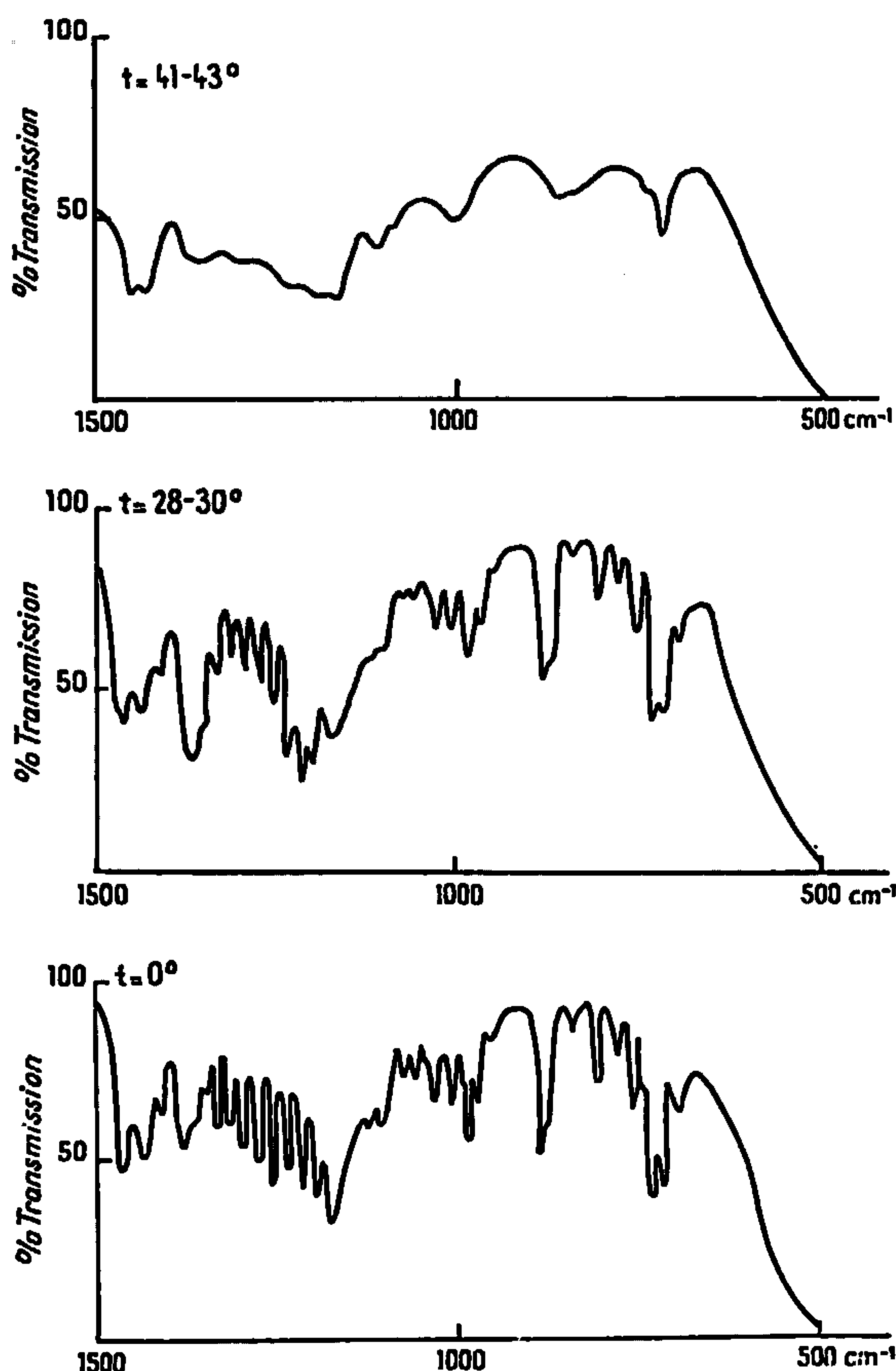


Fig. 1. — Spectres infrarouges du stéarate de méthyle à $t = 0$, 28-30 et 41-43°.

Dans notre étude, nous avons essayé d'inclure la chlorophylle *a* dans un cristal liquide à une température voisine de la température ambiante. Nous avons utilisé du stéarate de méthyle qui, selon les constatations de Chandrasekhab et Krishnamurti (²) se présente sous forme de cristal liquide entre 22 et 38°.

Nous avons observé des spectres infrarouges de ce produit à 0, 28 et 41° pour vérifier les résultats de S. Chandrasekhab et D. Krishnamurti. Nos spectres sont représentés dans la figure 1. Nous avons en effet, observé

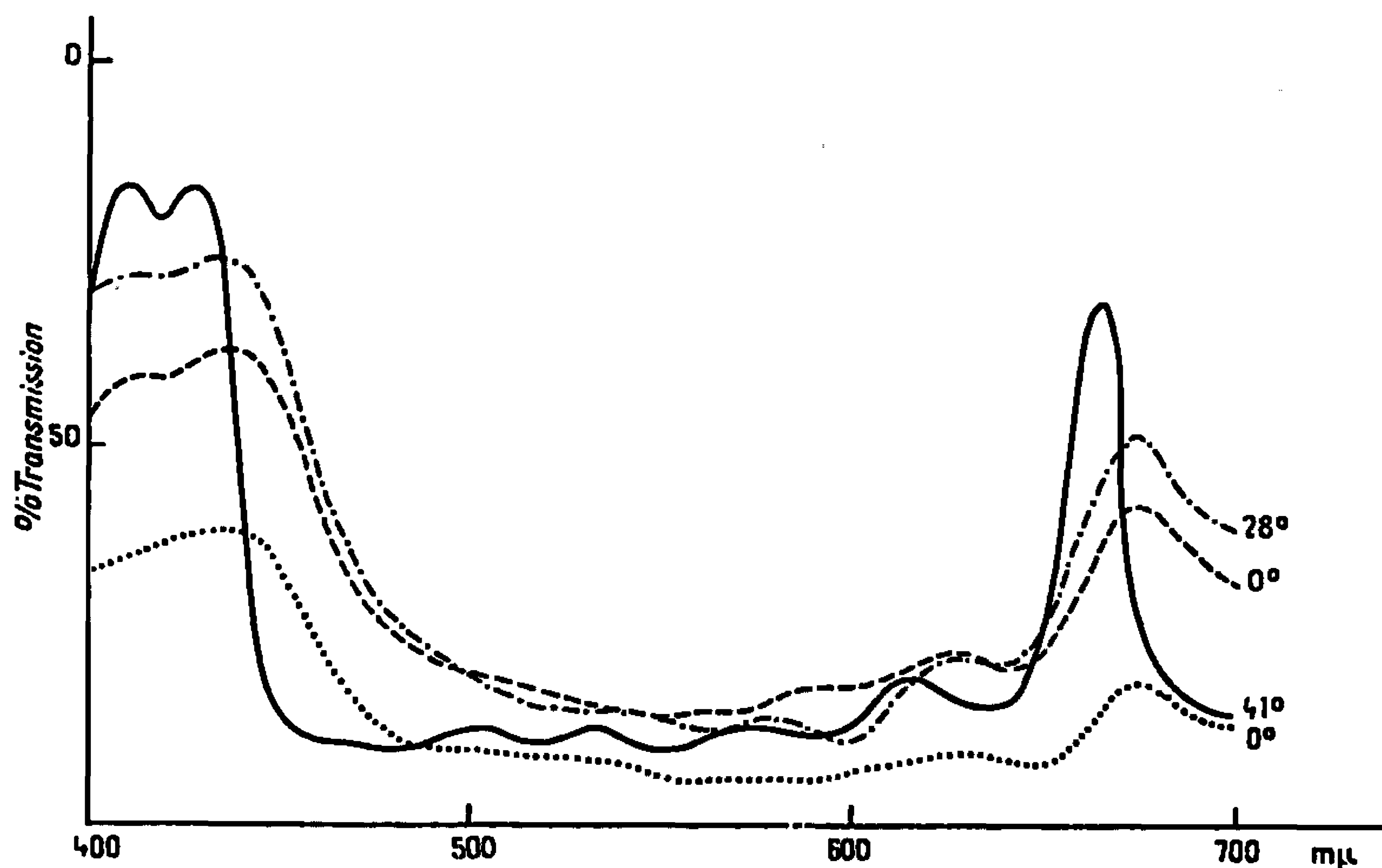


Fig. 2. — Spectres d'absorption de la chlorophylle *a* en solution dans du stéarate de méthyle à la concentration C = 10^{-2} M.

t = 41° (cuve préparée à partir du mélange fondu)
t = 28° (» » » » »)
t = 0° (» » » » »)
t = 0° (film préparé par évaporation à froid).

certaines des différences signalées par ces auteurs. Ils correspondent à une modification de la structure cristalline avant la fusion totale.

Le stéarate de méthyle a été préparé à partir d'acide stéarique obtenu par fractionnement du produit commercial pur. La chromatographie en phase gazeuse sur « Aerograph » avec les colonnes SE 30 et STAP à 198° indiquait une pureté de 99 %.

On a extrait la chlorophylle *a* de feuilles d'épinard, puis on l'a purifiée par chromatographie sur colonne de saccharose. Les spectres d'absorption suivants ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre Lerès entre 400 et 700 nm :

1° Chlorophylle *a* en solution solide dans du stéarate de méthyle à la concentration C = 10^{-2} M.

Le mélange a été obtenu par évaporation d'une solution de ces deux produits dans le pentane. Les mesures ont été faites à l'aide de cuves de 10 µm d'épaisseur, remplies par ce mélange fondu. Les spectres ont été enregistrés en portant l'échantillon successivement à 41, 28 et 0°.

2° Film préparé à froid du même mélange : nous avons comparé son spectre à 0° avec le spectre obtenu précédemment.

3° Chlorophylle *a* en solution dans du pentane à la concentration $C = 7{,}1 \cdot 10^{-6}$ M dans des cuves d'épaisseur $d = 1$ cm. On a vérifié que

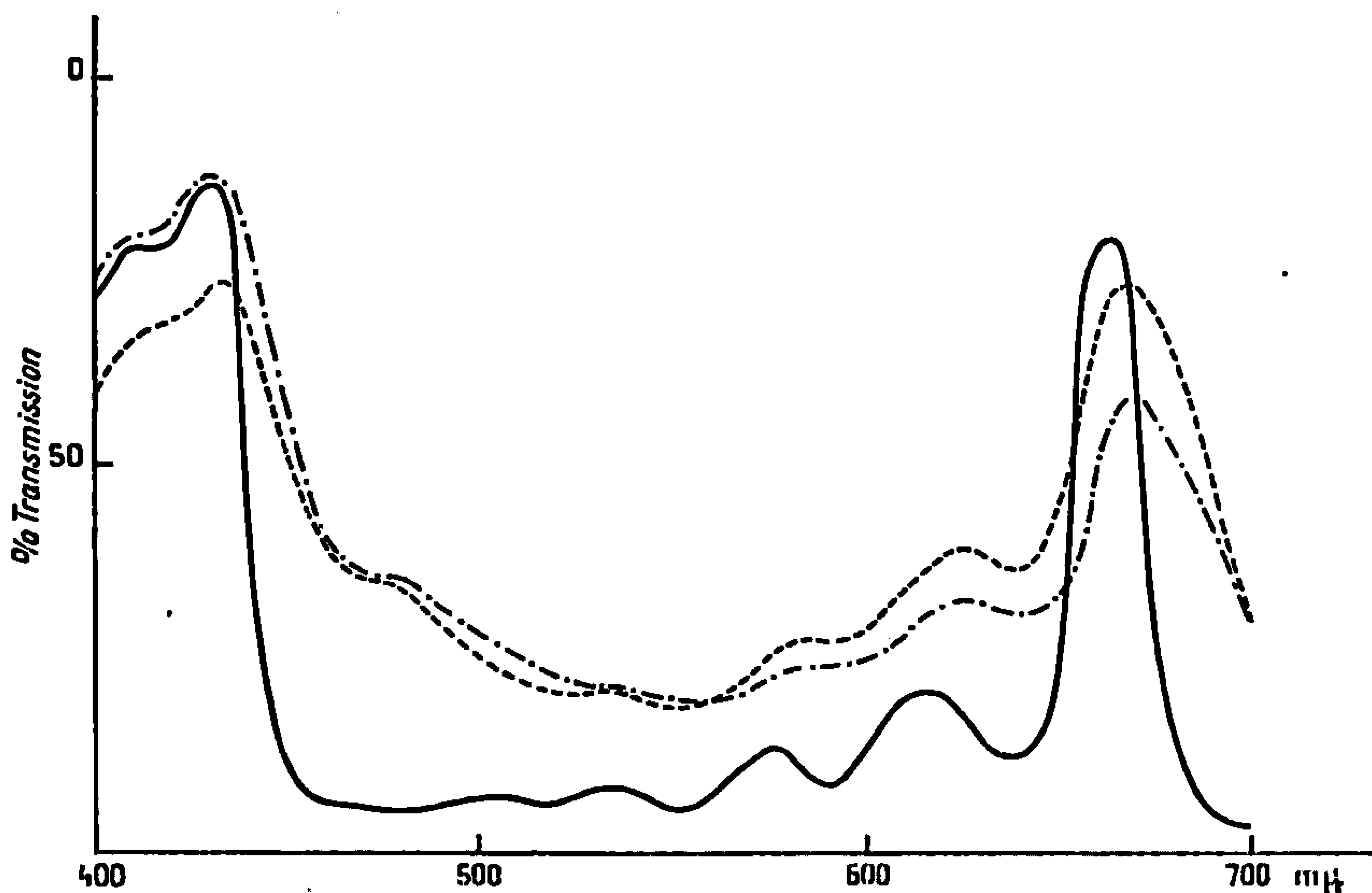


Fig. 3. — Spectres d'absorption de la chlorophylle *a* en solution dans des hydrocarbures.

Solution dans du	pentane à la	concentration		$C = 7{,}1 \cdot 10^{-6}$ M;
»	»	de l'heptane	»	$C = 9{,}6 \cdot 10^{-3}$ M, $t = 23°$;
»	»	»	»	$C = 9{,}6 \cdot 10^{-3}$ M, $t = 0°$.

la présence de stéarate de méthyle à des concentrations C, 10 C et 100 C ne modifiait pas ce spectre. Il semble qu'il n'y ait aucune interaction stéarate-chlorophylle en solution.

4° Chlorophylle *a* en solution dans de l'heptane à la concentration $C = 9{,}6 \cdot 10^{-3}$ M dans des cuves de 10 µm à 23 et à 0°.

Les spectres obtenus sont donnés dans les figures 2 et 3. Nous pouvons constater que les maximums des bandes d'absorption se situent aux mêmes longueurs d'onde que le pigment soit en solution dans le pentane, ou dans le stéarate à 41°. A cette température celui-ci donne une solution isotrope. A 28 et à 0° on observe un déplacement de l'ensemble du spectre vers les grandes longueurs d'ondes. Les principaux maximums se déplacent en moyenne de 411 à 419 nm, de 429 à 436 nm, de 616 à 626 nm et de

663 à 673 nm. Dans le spectre de la chlorophylle en solution dans l'heptane à la même concentration que dans le stéarate on observe des déplacements beaucoup moins importants dus à la formation de dimère.

Nous avons constaté la réversibilité du phénomène en passant de l'état cristallin à l'état fondu et *vice versa*, mais nous n'avons pas pu mettre en évidence de différences entre l'état « cristal » et l'état « cristal liquide ».

On peut donc conclure que la cristallisation du stéarate de méthyle entraîne la formation d'agrégats de chlorophylle dont les spectres d'absorption sont intermédiaires entre ceux du monomère et ceux des formes cristallines. Nous pouvons ajouter que les bandes d'absorption à 0 et à 28° sont les mêmes que celles observées lors de la fragmentation des chloroplastes sous l'action de détergents. L. Vernon, E. Shaw et B. Ke (3) ont noté dans ce dernier cas des maximums d'absorption à 437 nm, 675 nm et 678 mn, donc très voisins de ceux que nous avons pu observer.

(*) Séance du 17 avril 1967.

(1) G. Porter et G. Strauss, *Proc. Roy. Soc.*, série A, 295, n° 1, 1966.
(2) S. Chandrasekhar et D. Krishnamurti, *Nature*, 212, 1966, p. 746.
(3) L. Vernon, E. Shaw et B. Ké, *J. Biol. Chem.*, 241, 1966, p. 4101-4109.

(Laboratoire de Physicochimie des Pigments végétaux, École Normale supérieure, 2, avenue du Palais, Saint-Cloud, Hauts-de-Seine.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude des variations des* pK_a *de dix bases aromatiques ou hétérocycliques en fonction de la constante diélectrique du solvant selon la théorie électrostatique de K. Hiromi appliquée aux ions.* Note (*) de M. **René Reynaud**, présentée par M. Georges Champetier.

On a obtenu pour la majorité des bases étudiées, avec la théorie de K. Hiromi, en tenant compte de la distribution des charges dans les ions BH^+, des valeurs négatives de $d(pK_a)/d(1/D)$ donnant un sens de variation du pK_a avec $1/D$ en accord avec l'expérience, alors que la théorie électrostatique de Born conduit toujours pour les bases à $d(pK_a)/d(1/D) > 0$ quand le rayon de BH^+ est supérieur à celui de l'ion hydrogène.

A partir des résultats de Kirkwood [1], Hiromi [2] a calculé le coefficient d'activité γ^0 d'un soluté en solution infiniment diluée dans un solvant de constante diélectrique D, par rapport à une solution infiniment diluée dans le solvant de constante diélectrique D_0 :

$$(1)\qquad \log\gamma^0 = \frac{e^2}{2,303(2\mathbf{k}T)}\frac{L}{b}\left(\frac{1}{D}-\frac{1}{D_0}\right), \qquad L=\sum_{k=1}^{M} q_k^2 f_{kk} + \sum_{k=1}^{M}\sum_{l\neq k} q_k q_l g_{kl};$$

$$g_{kl} = \frac{2}{(1-2\alpha_{kl}x_{kl}+x_{kl}^2)^{\frac{1}{2}}} + \frac{1}{x_{kl}}\ln\frac{1-\alpha_{kl}}{(1-2\alpha_{kl}x_{kl}+x_{kl}^2)^{\frac{1}{2}}+x_{kl}-\alpha_{kl}};$$

$$f_{kk} = \frac{2}{1-x_{kk}} + \frac{1}{x_{kk}}\ln(1-x_{kk}); \qquad x_{kl} = \frac{r_k r_l}{b^2};$$

$$\alpha_{kl} = \cos\widehat{q_k\omega q_l}; \qquad r_k = \omega q_k; \qquad r_l = \omega q_l;$$

k désignant la constante de Boltzmann, T la température absolue, e la charge de l'électron, $q_1, \ldots, q_M$, M charges ponctuelles situées à l'intérieur du soluté sphérique (rayon b, centre ω). En utilisant (1), Hiromi [2] a calculé $d(pK_a)/d(1/D)$ pour quelques acides carboxyliques et a obtenu des résultats en accord satisfaisant avec les valeurs expérimentales. Nous nous sommes proposé de calculer les valeurs de $d(pK_a)/d(1/D)$ pour diverses amines aromatiques ou hétérocycliques, en appliquant la relation (1) aux ions de l'équilibre $BH^+ \rightleftharpoons B + H^+$, et de les comparer aux valeurs expérimentales et aux valeurs déduites de la théorie de Born [3] :

$$\frac{d(\log\gamma_i^0)}{d\left(\frac{1}{D}\right)} = \frac{e^2}{2,303(2\mathbf{k}T)}\frac{L_i}{b_i},$$

d'où

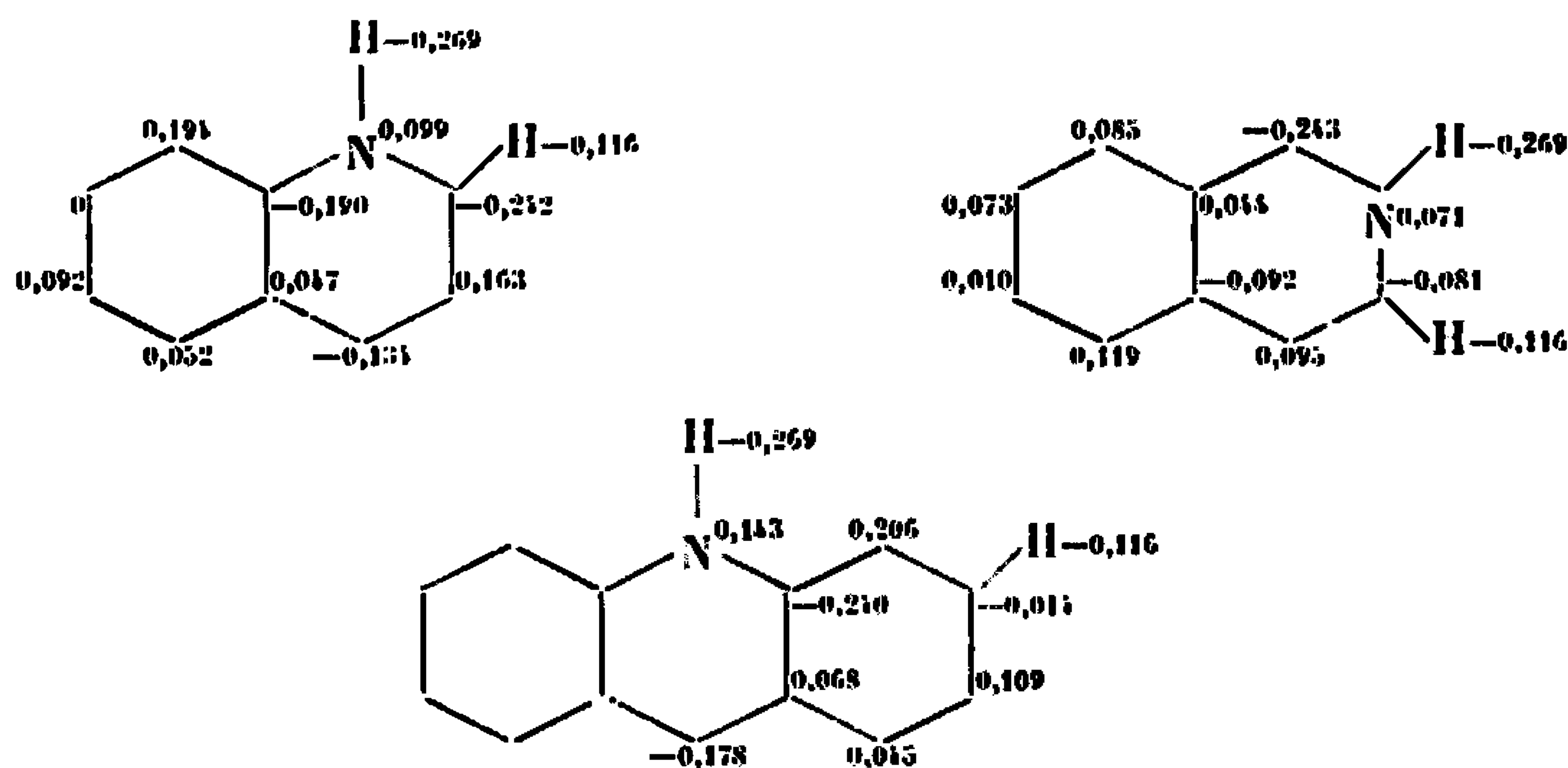
$$(2)\qquad \frac{d(pK_a)}{d\left(\frac{1}{D}\right)} = \frac{e^2}{2,303(2\mathbf{k}T)}\left(\frac{L_{H^+}}{b_{H^+}} - \frac{L_{BH^+}}{b_{BH^+}}\right).$$

Calcul de L. — La géométrie des ions BH^+ a été étudiée en adoptant pour les longueurs des liaisons H—C (sp^3), H—C (sp^2), C—N, C—C, C—Br,

N—O et H—N, les valeurs respectives : 1,09, 1,08, 1,47, 1,39, 1,85, 1,21 et 1,014 Å, et en supposant que les cycles des ions hétérocycliques comme celui de chacun des ions aromatiques forment un hexagone régulier dont le côté est de 1,39 Å. On a admis que dans les ions aromatiques étudiés les directions de valence de l'azote font entre elles un angle de $109°28'16''$ et que deux d'entre elles sont dans un plan perpendiculaire au plan du cycle. Dans l'ion *p*-nitranilinium l'angle $\widehat{ONO}$ a été supposé égal à 120°.

Les distributions des charges nettes que nous avons utilisées pour les ions aromatiques et l'ion pyridinium ont été calculées antérieurement ([4]).

Les charges nettes dans les ions quinoléinium, isoquinoléinium et acridinium ont été obtenues à partir des charges π, calculées par Peradejordi ([5]) au moyen de la méthode quantique du champ autocohérent, en ajoutant les charges σ déduites de $\mu(C—N) = 0,5$, $\mu(H—C) = 0,6$ et $\mu(H—N) = 1,31$ D ([6]). Les diagrammes de la figure expriment les charges nettes en prenant pour unité la charge négative de l'électron.



Pour la commodité des calculs de L les trois atomes d'hydrogène d'un groupe méthyle ont été remplacés par la charge ponctuelle $3q(H)$ située en leur centre de gravité. La valeur de L donnée par Hiromi ([2]) pour l'ion hydrogène a été utilisée ($L_{H^+} = 1,266$) [structure pyramidale de H_3O^+, $\widehat{HOH} = 117°$, $b = 1,7$ Å, ω étant placé au centre de l'atome d'oxygène, $q(H) = -0,5\,e$, $q(O) = 0,5\,e$].

Résultats. — On a réuni dans le tableau suivant les valeurs de $d(pK_a)/d(1/D)$ calculées par l'équation (2), celles qui ont été déduites de l'équation de Born ($L_{H^+} = L_{BH^+} = 1$, $b_{H^+} = 1,7$ Å) et les valeurs expérimentales obtenues à partir de nos déterminations de pK_a dans six familles de solvants mixtes ([7]) (eau + alcool, acétone, méthoxy-2 éthanol, diméthoxy-1.2 éthane, éthoxy-2 éthanol ou THF) en utilisant les points 0 et 20 vol. % de solvant organique. Pour la nitraniline on a retenu la moyenne des trois valeurs de $[d(pK_a)/d(1/D)]^{exp}$ obtenues à partir des pK_a

dans trois solvants mixtes contenant 20 vol. % d'alcool, d'acétone ou de dioxaune, pK_a évalués à partir des valeurs de la fonction d'acidité mesurées par Braude et Stern [8] pour HCl 0,1 M.

	$\overline{O\omega}$ [a].	b (Å).	L_{BH^+}.	$\left[\frac{d(pK_a)}{d\left(\frac{1}{D}\right)}\right]^{H.}$	$\left[\frac{d(pK_a)}{d\left(\frac{1}{D}\right)}\right]^{B.}$	$\left[\frac{d(pK_a)}{d\left(\frac{1}{D}\right)}\right]^{exp.}$
Aniline..........	0,46	3,2	3,792 3	—53,6	33,6	—111
Méthylaniline....	0,94	3,5	2,219 5	13,5	36,8	—132
Diméthylaniline..	0,94	3,5	2,259 8	12,0	36,8	—162
p-bromaniline....	—0,40	4	5,114 5	—65,0	41,2	—177
p-bromodiméthyl-aniline.........	0,14	4,4	2,091 6	32,8	43,9	—247
p-nitraniline......	—0,40	4	5,176 0	—66,9	41,2	—123
Pyridine.........	[b]	2,7	2,345 0	—15,1	26,5	—148
Quinoléine........	[b]	3,67	2,817 1	— 2,8	38,4	—222
Isoquinoléine.....	[b]	3,67	3,592 5	—28,5	38,4	—197
Acridine.........	[b]	4,9	2,005 0	40,5	46,7	—322

H. : Hiromi; B. : Born.

[a] Compté positivement dans le sens ON^+ (O désignant le centre du cycle).

[b] ω est ici le centre de symétrie de la figure formée par le ou les cycles.

Alors que l'équation de Born conduit pour les bases à des valeurs de $d(pK_a)/d(1/D)$ toujours positives quand $r_{BH^+} > r_{H^+}$, on a pu obtenir pour 6 des 10 bases étudiées, pour la première fois par la seule considération des énergies d'origine électrostatique, des valeurs négatives donnant un sens de variation du pK_a avec $1/D$ en accord avec l'expérience. Seules l'acridine et les anilines N-substituées conduisent à des valeurs positives, mais on doit remarquer que, d'une part, l'utilisation du modèle sphérique pour l'acridine est discutable et que, d'autre part, le remplacement des trois atomes d'hydrogène d'un groupe méthyle par leur centroïde h affecté de la charge globale, acceptable du point de vue de la théorie des moments dipolaires, peut affaiblir L car h se trouve alors à une profondeur plus grande que celle de certains des atomes d'hydrogène qu'il représente.

Toutefois le terme L_{BH^+} varie rapidement en fonction de b comme le montre le tableau suivant :

	b (Å).	$\left[\frac{d(pK_a)}{d\left(\frac{1}{D}\right)}\right]^{H.}$		b (Å).	$\left[\frac{d(pK_a)}{d\left(\frac{1}{D}\right)}\right]^{H.}$
Aniline..........	3,09.	—110,1	*p*-nitraniline...	3,9	—122,3
Méthylaniline.....	3,42	—136,2	Pyridine.......	2,535	—149,8
Diméthylaniline...	3,419	—157,1	Quinoléine.....	3,587	—221,0
p-bromaniline....	3,85	—178,7	Isoquinoléine...	3,592	—196,0
p-bromodiméthyl-aniline.........	3,793	—248,2	Acridine.......	4.728	—313,8

H. : Hiromi.

de sorte qu'il est possible d'obtenir des valeurs calculées de $d(pK_a)/d(1/D)$ en accord satisfaisant avec les valeurs expérimentales, si l'on accepte des valeurs de b sensiblement plus faibles que les rayons des sphères circons-

crites aux ions envisagés, ce qui peut s'expliquer par diverses imperfections de la théorie. En effet, d'une part, elle utilise le modèle sphérique qui en général ne convient qu'imparfaitement aux ions organiques et elle néglige les effets d'électrostriction et d'orientation autour des ions ; d'autre part, en raison de sa nature même, elle ne peut tenir compte que des interactions électrostatiques, de sorte qu'elle admet implicitement que l'effet global des diverses interactions soluté-solvant d'origine non électrostatique est négligeable et qu'on a notamment $\gamma_{BH^+}^{*\,\text{non él.}} \neq \gamma_{B}^{*\,\text{non él.}}$.

(*) Séance du 22 mai 1967.

(1) J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, 2, 1934, p. 351 ; *voir* aussi les références (8) et (12) de K. Hiromi.

(2) K. Hiromi, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 33, 1960, p. 1251-1269.

(3) M. Born, *Z. Phys.*, 1, 1920, p. 45-48.

(4) R. Reynaud, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1723.

(5) F. Peradejordi, Communication personnelle.

(6) H. Lumbroso, *Les propriétés électriques des molécules*, Centre de Documentation universitaire, Paris, 1960.

(7) R. Reynaud, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 105 et 905.

(8) E. A. Braude et E. S. Stern, *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 1976-1981.

(*Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, C. N. R. S., 8, rue Henry-Dunant, Thiais, Val-de-Marne.*)

CHIMIE PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Étude, dans la région de 1400 à 3 650 cm^{-1}, des spectres d'absorption infrarouge d'acides mono-amino-benzène et naphtalène monosulfoniques et de leurs sels de potassium.* Note (*) de M. **Claude Caullet**, Mme **Annick Virey**, MM. **Jean-Claude Gendre**, **Claude Kirsche** et **Jacques Virey**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les différences importantes observées entre les spectres d'absorption infrarouge des acides libres et ceux de leurs sels de potassium montrent que les acides en phase solide sont sous forme zwitterionique $NH_3^+SO_3^-$.

Dans le cadre d'un travail systématique sur les acides amino naphtalène sulfoniques et leurs sels alcalins, nous avons étudié les spectres d'absorption infrarouge des acides amino-1 naphtalène sulfoniques-2.3.4.5.6.7.8 et amino-2 naphtalène sulfoniques-1.3.4.5.6.7.8. Ces spectres ont été enregistrés sur appareil « Leitz III G », de 2,5 à 19 μ, les échantillons étant sous forme de pastilles KBr.

De nombreux auteurs [(1) à (6), (12), (13), (14), (20), (24), (26)] ont étudié les spectres d'absorption infrarouge de dérivés du naphtalène, parmi lesquels figurent ceux d'acides naphtalène sulfoniques et benzène sulfoniques [(3), (4), (13), (20), (26)]. Si beaucoup d'études portent sur les positions des bandes d'absorption dues au noyau et leur déplacement en fonction de la position des substituants, peu d'auteurs semblent s'être intéressés aux bandes caractéristiques des groupements $-SO_3H$ et $-NH_2$ des acides aminosulfoniques. Seuls Bellamy (acide parasulfanilique) (3) et Duyckaerts (acide amino-2 naphtalène sulfonique-7) (20) ont publié des résultats interprétés par la structure zwitterionique $NH_3^+SO_3^-$ des produits étudiés.

Disposant de tous les acides mono amino-1 et mono-amino-2 naphtalène monosulfoniques, nous avons remarqué une différence systématique entre les spectres des acides libres et ceux de leurs sels alcalins, entre 3 650 et 1400 cm^{-1}, illustrée par un exemple de la figure 1 : les bandes de vibration NH_2, présentes dans les spectres des sels, disparaissent complètement dans ceux des acides libres, faisant place à un massif très large entre 3 333 et 2 500 cm^{-1}, avec en outre apparition dans ces derniers d'une absorption intense vers 1530 cm^{-1}.

Il nous a semblé utile de compléter notre étude en enregistrant les spectres des acides mono-amino-benzène monosulfoniques, de leurs sels alcalins, et des dérivés monosubstitués du naphtalène et du benzène intéressant notre travail ($-NH_2$, $-SO_3H$, $-SO_3Na$, $-NH_3^+Cl^-$).

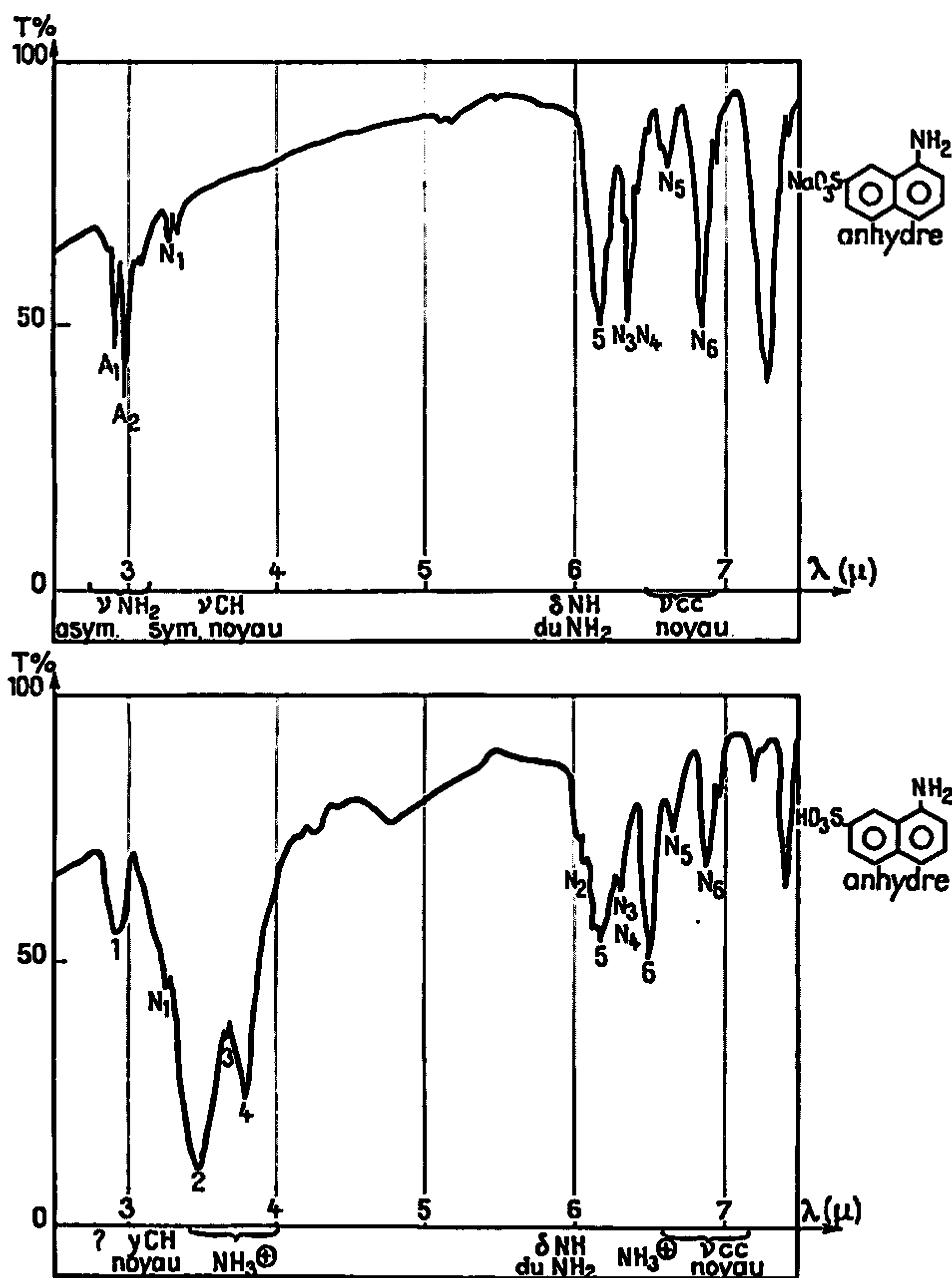
Résultats. — Les notations adoptées sur la figure 1 et dans la suite du texte, pour les différentes bandes d'absorption, sont les suivantes :

N_i, absorptions dues au noyau naphtalène;

A_i, absorptions dues au groupement amine.

Nous avons en outre noté 1, 2, 3, 4, 6, les bandes particulières apparaissant dans les spectres des acides libres.

1° *Benzène et naphtalène monosubstitués.* — Les résultats confirment ceux déjà publiés [(1) à (5), (10), (14), (16), (17), (20), (24), (25)] et nous retrouvons certaines anomalies déjà observées (1) :



D'une part, les spectres de l'aniline et des α et β naphtylamines montrent trois bandes vers 3 300 cm^{-1} au lieu des deux bandes [ν(NH) symétrique et antisymétrique] attendues. Ce phénomène s'interprète par une association partielle des groupements NH_2.

D'autre part, l'acide benzène sulfonique et l'acide naphtalène sulfonique-2 présentent des spectres très différents; en particulier, il n'apparaît aucune bande —OH dans le premier.

Notons enfin que dans les spectres des chlorures de phénylammonium et d'α et β-naphtylammonium se trouvent des bandes attribuables au

groupement NH_3^+, analogues aux bandes 2, 3, 4, 5 des acides aminosulfoniques.

2° *Acides aminobenzène sulfoniques et aminonaphtalène sulfoniques.* — Les bandes caractéristiques des noyaux benzène ou naphtalène (N_i, *fig.* 1) s'enregistrent à la fois dans les spectres des acides et dans ceux de leurs sels de potassium.

— Des bandes A_1 (3 413-3 448 cm^{-1}), A_2 (3 322-3 344 cm^{-1}) apparaissent uniquement dans les spectres des sels de potassium, les fréquences A_1 et A_2 attribuées aux vibrations symétrique et asymétrique du groupement NH_2, obéissent à la loi de Bellamy : $\nu_{sym} = 345{,}53 + 0{,}876\,\nu_{asym}$, avec un écart $\Delta\nu$ maximal de 20 cm^{-1} par rapport à cette loi. Une bande A_3 (3 215-3 226 cm^{-1}) attribuable à une association partielle de NH_2, apparaît dans les spectres de certains sels.

Par deutériation, A_1 est déplacée dans un rapport compris entre 1,32 et 1,39 et A_2 dans un rapport compris entre 1,26 et 1,42.

— Les bandes A_1 A_2 A_3 disparaissent complètement dans les spectres des acides libres dans lesquels nous observons l'apparition de nouvelles fréquences d'absorption (1, 2, 3, 4, 6). La bande notée 5, existant dans les sels de potassium, diminue d'intensité quand on passe aux acides libres.

— Bande 1 : elle n'existe pas dans les spectres des chlorures de phénylammonium et de naphtylammonium, elle reste faible et sa fréquence est comprise entre 3 410 et 3 440 cm^{-1}. Nous pensons qu'il s'agit d'une bande de vibration $\nu(OH)$ d'une très faible proportion d'acide sous forme non zwitterionique.

— Bandes 2 (2 820 $cm^{-1} < \nu <$ 2 930 cm^{-1}), 3 (2 630 $cm^{-1} < \nu <$ 2 800 cm^{-1}) et 4 (2 570 $cm^{-1} < \nu <$ 2 670 cm^{-1}) : elles sont identiques aux bandes observées dans les spectres des chlorures de phénylammonium et de naphtylammonium. Des bandes de même aspect ont été observées [([1]) à ([5]), ([22]), ([23])] dans les spectres des acides aminés et sont attribuables aux vibrations de valence du groupement NH_3^+.

Les bandes 2 et 4 sont déplacées par deutériation dans un rapport de fréquences compris entre 1,25 et 1,39 pour la bande 2 et compris entre 1,17 et 1,29 pour la bande 4. La bande 3 est trop faible pour que son déplacement par deutériation puisse être mesuré.

— Bande 5 (1590 $cm^{-1} < \nu <$ 1630 cm^{-1}) : elle apparaît à la fois dans les spectres des acides et des sels, mais son intensité est très diminuée dans le cas des acides libres. Elle est sans doute attribuable à une vibration de déformation NH.

— Bande 6 (1510 $cm^{-1} < \nu <$ 1550 cm^{-1}) : elle n'existe que dans les acides libres et nous l'attribuons aux vibrations de déformation de NH_3^+; en effet, cette bande existe dans les spectres des chlorures de phénylammonium et de naphtylammonium.

Conclusion. — Notre étude nous semble montrer que tous les acides mono-amino-benzène et naphtalène monosulfoniques étudiés sont, en phase solide, sous forme presque exclusivement zwitterionique, quelles que soient les positions relatives des substituants $—NH_2$ et $—SO_3H$.

(*) Séance du 3 mai 1967.

(1) J. Lecomte, *Handbuch der Physik*, 26, Licht und Materie, II.
(2) M. St. C. Flett, *Characteristic frequencies of chemical groups in the I. R.*, Elsevier Publishing Cy, 1963.
(3) L. J. Bellamy, *The Infrared spectra of complex molecules*, Methuen, 1962.
(4) Herman A. Szymanski, *I. R. Theory and Practise of infrared spectroscopy*, Plenum Press, 1964.
(5) R. G. White, *Handbook of industrial infrared analysis*, Plenum Press, 1964.
(6) J. G. Hawkins, E. R. Ward et D.H. Whiffen, *Spectrochim. Acta*, 10, 1957, p. 105-109.
(7) D. B. Scully et D. H. Whiffen, *J. Mol. Spect.*, 1, 1957, p. 257-263.
(8) W. Bruhn et R. Mecke, *Z. Elektrochem.*, 62, 1959, p. 441-444.
(9) H. Luther, G. Brandes, H. Günzler, et B. Hampel, *Z. Electrochem.*, 59, 1955, p. 1012-1022.
(10) E. R. Lippincott et E. J. O'Reilly, *J. Chem. Phys.*, 23, n° 2, 1955, p. 238-244.
(11) S. S. Mitra et H. J. Bernstein, *Can. J. Chem.*, 37, 1959, p. 553-562.
(12) N. Claverie, P. Dizabo, C. Garrigou-Lagrange et M. L. Josien, *J. Chim. Phys.*, 30, n° 6, 1963, p. 746-755.
(13) R. L. Werner, W. Kennard et D. Rayson, *Austr. J. Chem.*, 8, 1955, p. 346-354.
(14) N. Lecalve-Claverie, *Ann. Chim.*, 10, 1965, p. 5-24.
(15) G. C. Pimentel et A. L. Mc Clellan, *J. Chem. Phys.*, 20, n° 2, 1952, p. 270-277.
(16) S. Calipano et R. Moccia, *Gazz. Chim. Itai.*, 86, 1956, p. 1014-1021.
(17) S. Califano et R. Moccia, *Ibid.*, 87, 1957, p. 805-829.
(18) D. B. Scully et D. H. Whiffen, *Spectrochim. Acta*, 16, 1960, p. 1409-1415.
(19) D. E. Freeman et I. G. Ross, *Spectrochim. Acta*, 16, 1960, p. 1403-1408.
(20) G. Duyckaerts, *Analyst*, 84, 1959, p. 201-214.
(21) A. D. Cross, *Introduction to practical Infrared Spectroscopy*, Butterworths, 1964.
(22) A. Novak, M. Cotrait, J. Doussot-Dubien et J. Lascombe, *G.A.M.S.*, 1966, p. 149-152.
(23) M. Tsuboi, T. Takenishi et A. Nakamura, *Spectrochim. Acta*, 19, 1963, p. 271-284.
(24) B. W. Cox, M. A. Keenan, R. D. Topsom et G. J. Wright, *Spectrochim. Acta*, 21, 1965, p. 1663-1667.
(25) J. H. Lady et K. B. Whetsel, *Spectrochim. Acta*, 21, 1965, p. 1669-1679.
(26) H. Kamada et S. Tanaka, *Japan Analyst*, 5, 1956, p. 98-101.

(Laboratoire de Chimie Analytique de l'Institut national supérieur de Chimie industrielle de Rouen,
B.P. n° 8, *Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.)*

THERMOCHIMIE. — *Enthalpie de mélange des alliages liquides gallium-indium et gallium-étain à 469°C.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Bros, Robert Castanet** et **Marc Laffitte**, transmise par M. Albert Tian.

Des mesures d'enthalpie de mélange ont été effectuées à 469°C à l'aide d'un microcalorimètre Tian-Calvet (¹) type haute température; la courbe $\Delta H_M = f(N_{In})$ à cette température est donnée pour l'alliage binaire gallium-indium; pour $N_{In} = 0,5$ on trouve la valeur de 265 cal.mol⁻¹ qui est sensiblement la même que celle obtenue précédemment à 150°C. Des mesures semblables ont été effectuées pour l'alliage binaire gallium-étain.

Au cours de cette étude nous n'avons déterminé que les enthalpies molaires intégrales ΔH_M de mélange; ce type d'expériences peut être symbolisé par la relation



$$xA + yB \rightarrow A_xB_y \quad (\Delta H_M).$$

A la température à laquelle ont été réalisées les expériences, les métaux A et B sont liquides.

Pour faire ces mesures, nous avons employé un microcalorimètre permettant d'atteindre des températures de 500°C. Du fait de la nature des thermocouples employés pour la fabrication des piles (platine-platine rhodié), de leur nombre (198), mais aussi des difficultés que nous avons rencontrées pour le stabiliser à ces températures, la sensibilité de cet appareil est considérablement atténuée par rapport à celle des microcalorimètres que nous employons couramment au laboratoire : elle est de l'ordre de 2.10^{-4} cal.s^{-1}.mm^{-1}, nous obligeant à mettre en présence des quantités de métaux nettement plus importantes que d'habitude.

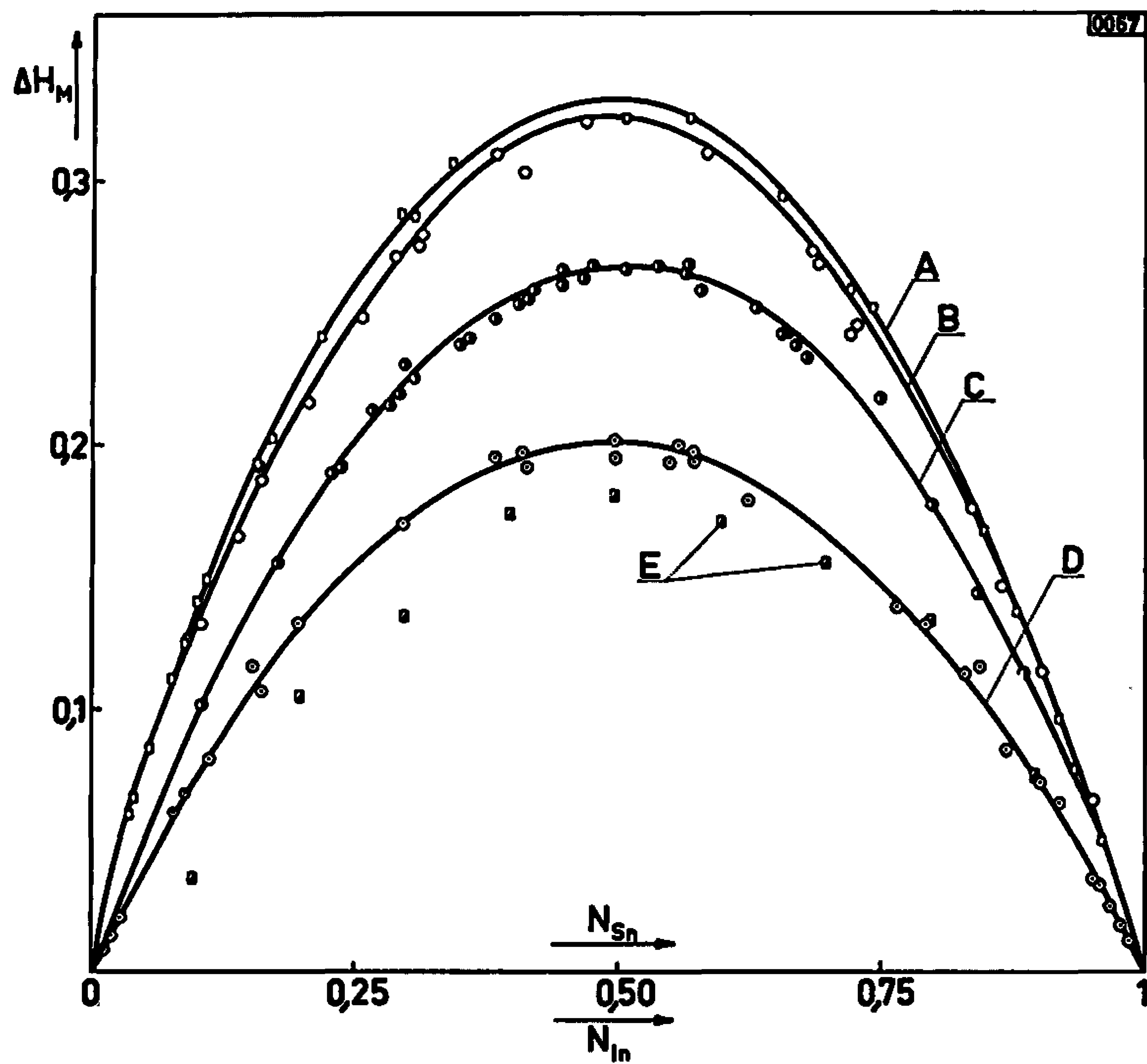
Le montage expérimental est très semblable à celui décrit dans une Note précédente (²). Toutefois, afin de travailler à plus haute température, nous avons été obligés d'y apporter les modifications suivantes :

1. le rodage inférieur est supprimé;

2. les deux sorties en platine de la résistance d'étalonnage sont soudées sur la partie inférieure du rodage conique restant. Ainsi la résistance d'étalonnage et ses fils de jonction sont disposés une fois pour toutes dans la cellule et le tube contenant le métal vient toujours se placer à l'intérieur de cette résistance, dans la même position. Ce montage répond aux conditions suivantes, déjà mentionnées (³) : la résistance et la source de chaleur à étudier sont aussi voisines que possible et au même niveau dans la cellule; l'étalonnage peut être réalisé immédiatement avant ou après l'expérience; les fuites thermiques sont toujours les mêmes, ce qui a une très grande importance lorsque nous travaillons à de telles températures (l'écart entre les deux extrémités du montage calorimétrique est d'environ 450°C);

3. le second métal est placé dans une ampoule de verre très fragile, qui est brisée lorsque nous baissons la bobine. Si le mélange est homogène, nous enregistrons un petit pic exothermique reproductible lors d'une agitation.

Toutes nos expériences ont été faites à une température de 469 ± 1,5°C. L'étalonnage de l'appareil est réalisé en produisant, par effet Joule, des



ΔH_M (en kcal) = f(N) pour les systèmes suivants :

A :	Système Pb-Sn,	□	d'après Kleppa [5], ΔH_M à 450°C;
B :	» Pb-Sn,	⊙	nos mesures à 469°C;
C :	» Ga-In,	◑	» 469°C;
D :	» Ga-Sn,	⊙	» 469°C;
E :	» Ga-Sn,	◪	évaluées à partir du diagramme de phase [6].

chocs thermiques balistiques connus dont l'enregistrement doit donner une courbe semblable à celle de l'expérience.

Afin d'éviter toute oxydation, nous avons travaillé sous vide; les tensions de vapeur [4] de ces métaux sont (en atmosphères) les suivantes :

	Sn	Ga	In	Pb
Pureté.	99,9999 %.	99,99988 %.	99,999 %.	99,999 %.
427°C..........	$1,9.10^{-17}$	$5,8.10^{-15}$	$4,84.10^{-13}$	10^{-10}
527°C..........	$1,1.10^{-14}$	$1,7.10^{-12}$	$7,76.10^{-11}$	$6,36.10^{-8}$

Résultats. — *a. Alliages plomb-étain.* — Afin de contrôler notre méthode, nous avons commencé par mesurer les enthalpies de formation

de l'alliage plomb-étain à l'état liquide. Celles-ci sont en effet connues par des mesures directes à 350 et 450°C [([5]), ([6])], ainsi que par des déterminations indirectes basées sur des mesures de forces électromotrices de piles convenables ([7]).

La courbe A (*voir* figure) est celle donnée par O. J. Kleppa à 450°C. Il a montré que l'enthalpie de mélange ne varie pas avec la température, A 469°C, nous avons obtenu une courbe B très proche de la précédente. Compte tenu de la précision de chaque méthode, nous pouvons admettre que les résultats sont identiques (pour $N_{In} = 0,5$, nous trouvons 325 au lieu de 330 cal.mol^{-1}).

b. Alliages gallium-étain. — De la même manière, nous avons étudié l'alliage gallium-étain. A notre connaissance, seule existe une estimation de ΔH_M faite par B. Predel ([8]) à partir du diagramme de phases.

La figure montre la courbe D que nous avons obtenue; nos points sont au-dessus de ceux estimés par cet auteur (pour $N = 0,5$, nous trouvons $\Delta H_M = 200$ cal.mol^{-1}).

c. Alliage gallium-indium. — Cette détermination fait partie d'une série de mesures réalisées par l'un de nous (J.-P. B.) sur les alliages binaires gallium-indium à différentes températures. C'est ainsi que pour un alliage à 50 % d'indium, nous avons trouvé une enthalpie de mélange de + 265 cal.mol^{-1} à 469°C, alors qu'à 150°C, on a $\Delta H_M = 265$ cal.mol^{-1} et à 205°C, $\Delta H_M = 268$ cal.mol^{-1}.

En comparant les résultats de cette étude à ceux obtenus précédemment, nous pouvons conclure que l'enthalpie de mélange pour le binaire gallium-indium ne semble pas varier avec la température. Toutefois, il faut tenir compte du fait qu'en raison des difficultés expérimentales rencontrées, à la température de 469°C, la précision est inférieure à celle de nos mesures antérieures à plus basse température; elle est ici de 5 % environ.

(*) Séance du 22 mai 1967.

([1]) E. Calvet et H. Prat, *Microcalorimétrie*, Masson, Paris, 1956.
([2]) J. P. Bros, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 977.
([3]) J. P. Bros, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 8, 1966, p. 2582.
([4]) R. Hultgren, R. L. Orr, P. D. Anderson et K. K. Kelley, *Selected values of thermodynamics properties of metals and alloys*, John Wiley and Sons, New York, 1963.
([5]) O. J. Kleppa, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 175-181.
([6]) M. Kawakami, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 167, 1927, p. 345.
([7]) J. Elliot et J. Chipman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 2683.
([8]) B. Predel, *J. Less Common metals*, 7, 1964, p. 347.

(*Centre de Recherches de Microcalorimétrie et de Thermochimie,
26, rue du 141e R. I. A., Marseille, 3e
et Laboratoire de Chimie générale,
Faculté des Sciences de Marseille, Bouches-du-Rhône.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Relation entre l'activité électrocatalytique de certains métaux de transition et leur structure cristalline.* Note (*) de MM. **Maurice Bonnemay, Guy Bronoël, Eugène Levart** et **Gilbert Peslerbe**, présentée par M. Georges Champetier.

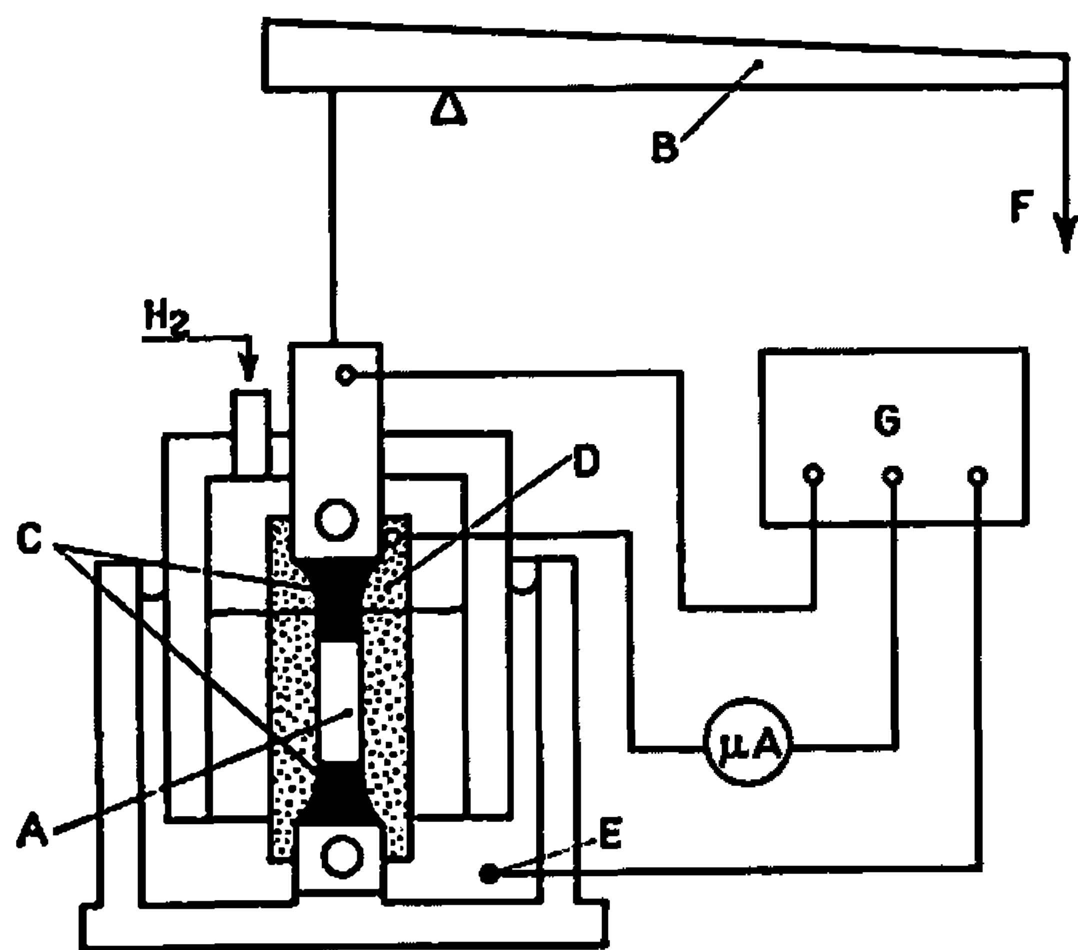
Après avoir souligné l'absence de théorie fondamentale et de données expérimentales concernant le rôle du solide en électrocatalyse, on présente deux séries d'expériences qui mettent nettement en évidence l'importance de l'arrangement cristallin dans la cinétique d'oxydation de l'hydrogène.

Récemment, Bockris [1] a énuméré les facteurs dont peut dépendre la cinétique d'un processus électrocatalytique. Certains de ces paramètres sont spécifiques de la nature des atomes constituant le solide et les autres sont relatifs aux défauts superficiels de l'arrangement cristallin. Alors que des lois simples ont pu être mises en évidence en ce qui concerne la relation existant entre le pourcentage de remplissage de la bande *d* et la vitesse de réactions électrocatalytiques, des données théoriques et expérimentales relatives au rôle de l'arrangement structural de la phase solide font totalement défaut. En fait, les bases d'une théorie générale permettant de déterminer *a priori* la relation existant entre les grandeurs caractéristiques de la structure du solide et la cinétique d'une réaction interfaciale ne semblent pas encore avoir été établies. Ce problème peut être abordé à partir des considérations très générales où les états énergétiques superficiels sont décrits comme entièrement déterminés du côté solide par la nature et l'arrangement des atomes le constituant [2]. Toutefois, particulièrement pour les métaux et leurs alliages, la solution, même approchée, de ce problème ne pourra semble-t-il être obtenue que dans un avenir lointain. Il apparaît donc nécessaire d'acquérir, dès à présent [3], des données expérimentales concernant par exemple les relations existantes entre l'arrangement cristallin et certaines propriétés électrocatalytiques.

Dans cette Note, on décrit des expériences significatives quant à l'importance du facteur arrangement dans la cinétique d'oxydoréduction de l'hydrogène sur des métaux de transition tels que le nickel et le platine. Deux procédés particulièrement simples ont été adoptés pour modifier l'arrangement cristallin d'un métal déterminé. Le premier consiste à soumettre l'électrode à une contrainte mécanique de traction dans le domaine élastique. Dans ce cas, le réseau cristallin se trouve plus ou moins dilaté suivant l'amplitude de la contrainte exercée, mais la forme cristallographique du système reste inchangée. Le second procédé consiste à agir sur le mode de solidification pour obtenir un réseau ayant un taux de cristallinité variable. Ainsi, un métal obtenu par vaporisation sous vide se caractérise par un volume de zones bien cristallisées nettement inférieur

à celui qui existe dans le même métal, obtenu par germination et croissance à partir de sa phase liquide.

En ce qui concerne l'étude électrochimique de matériaux métalliques soumis à des contraintes mécaniques, les travaux publiés jusqu'à ce jour ont surtout un caractère technologique et concernent le plus souvent la susceptibilité à la corrosion ([4]). Toutefois, notons que des données plus fondamentales ont été obtenues par Taub qui tente de relier la limite élastique superficielle à la mesure du potentiel d'une électrode sous contrainte ([5]) et par Uhara qui met en évidence le rôle des défauts issus d'un écrouissage avec l'influence sur l'activité catalytique de plusieurs métaux ([6]).



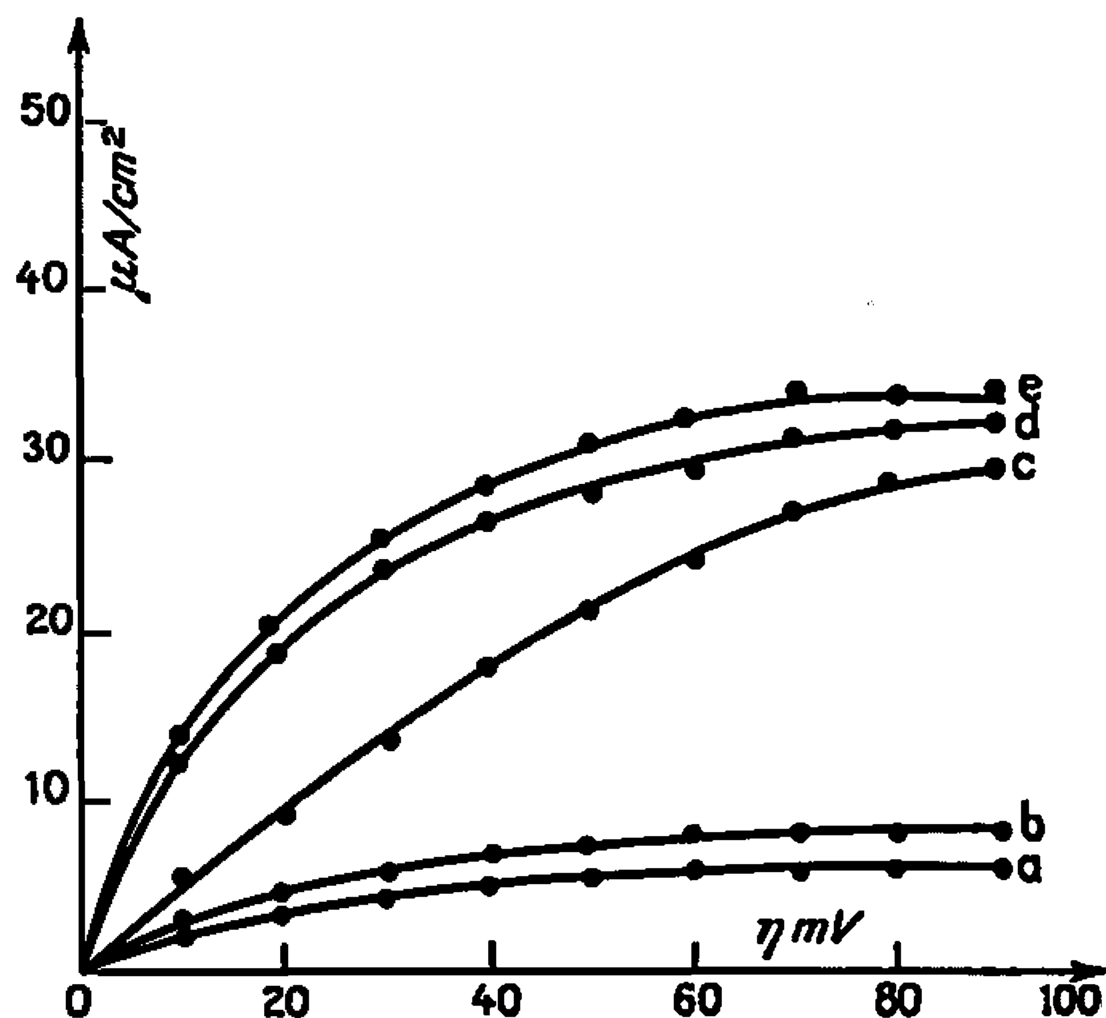


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Dispositif expérimental; A, électrode de travail; B, levier de charge; C, vernis isolant; D, contre-électrode; E, électrode de référence; G, potentiostat.

Fig. 2. — Courbes de polarisation anodique de l'hydrogène sur le platine. Contrainte appliquée (en MPa) : *a*, 0; *b*, 4,11; *c*, 8,18; *d*, 12,22; *e*, 14,70.

La première série d'expériences a été effectuée grâce au dispositif expérimental montré sur la figure 1. Les essais ont tous été effectués à la température de 25°C, l'électrolyte étant H_2SO_4 N saturé en H_2. L'électrode en platine est soumise à une série de contraintes croissantes jusqu'à une valeur très inférieure à sa limite élastique proportionnelle, puis aux mêmes contraintes suivant des valeurs décroissantes, la vitesse de mise en charge entre chaque palier étant de l'ordre de 10^{-2} MPa/s. A chaque palier, l'électrode de travail est polarisée anodiquement .Après le tracé de chaque courbe de polarisation, l'éprouvette subit un nettoyage électrolytique ([6]) afin d'obtenir un état de surface reproductible. L'allongement de l'éprouvette, particulièrement pour les mises en contrainte par valeurs décroissantes, n'atteint une valeur stationnaire qu'après plusieurs dizaines de minutes. Simultanément, le courant collecté à polarisation constante varie d'une façon identique en fonction du temps. Il y a donc une relation étroite

entre le comportement mécanique et électrochimique de l'électrode, ce dernier phénomène étant lié, comme l'ont montré des examens radiocristallographiques, à une dilatation du réseau, résultant de la contrainte appliquée. En revanche, le potentiel à courant nul reste pratiquement constant quelle que soit la contrainte appliquée.

Les courbes représentées sur la figure 2 ont été obtenues en portant, pour diverses contraintes, la densité de courant mesurée à l'état stationnaire en fonction de la surtension appliquée. La solution électrolytique ne pouvant pas être renouvelée suffisamment rapidement près de l'électrode, l'allure des courbes obtenues est en partie déterminée par le processus de diffusion. Cependant, les conditions d'apport étant indépendantes de la contrainte appliquée à l'électrode, les divergences obtenues entre les courbes sont indiscutablement dues à la déformation du réseau métallique. On constate que, pour une contrainte passant de 0 à 8,18 MPa, le courant, pour 20 mV de surtension, passe de 3 à 9 $\mu A/cm^2$. Pour des surtensions plus importantes et pour des contraintes supérieures à 8,18 MPa on obtient un accroissement encore plus marqué de la densité du courant. La convergence des courbes pour des contraintes plus élevées et aux fortes surtensions peut être due à une limitation de la réaction d'électrode par la diffusion.

En définitive, bien que des essais soient encore à effectuer dans des conditions permettant de déterminer les constantes des processus de chimisorption et de transfert, les résultats obtenus montrent déjà nettement l'influence considérable de l'arrangement cristallin sur la cinétique de l'oxydation de l'hydrogène sur le platine.

La deuxième série d'expériences réalisées consiste dans l'étude comparative d'électrodes de nickel obtenues par vaporisation sous vide. Ces électrodes sont toutes constituées par des plaquettes d'alumine polie sur lesquelles le nickel a été condensé à partir de sa phase vapeur jusqu'à ce que l'épaisseur du dépôt soit de l'ordre de 0,2 μ. Certaines de ces électrodes subissent un traitement thermique de 3 h à 500°C sous argon, ce qui a pour effet, ainsi que l'ont confirmé des diffractogrammes de rayons X, de provoquer la recristallisation du dépôt métallique. Les caractéristiques structurales du dépôt deviennent alors très analogues à celles du nickel obtenu par germination et croissance à partir de sa phase liquide. Les échantillons n'ayant pas subi de traitement thermique se caractérisent entre autres par une structure où la dimension des cristallites est de l'ordre de 60 Å Tous les échantillons sont immergés dans une solution électrolytique de KOH 5 N maintenue à 25°C et saturée en hydrogène. On constate que, pour les électrodes ayant subi un recuit, le potentiel à courant nul évolue lentement vers des valeurs voisines de $E_h = -0,2$ V. Ce comportement semblable à celui du nickel obtenu par fusion et refroidissement lent, indique que les seules réactions interfaciales déterminantes sont relatives à un équilibre entre les formes oxydées du nickel. En revanche l'électrode

constituée par un dépôt non recuit prend en quelques secondes le potentiel de $E_h = -843$ mV, indicatif de l'équilibre H_2/H^+.

En conclusion, les résultats de ces deux séries d'expériences démontrent clairement que les propriétés électrocatalytiques d'un système dépendent pour une grande part de l'arrangement des particules constituant la phase à conduction électronique. En ce qui concerne l'étude fondamentale des réactions, telles que le transfert électronique et la chimisorption, les perturbations de l'arrangement cristallin du solide peuvent donc être choisies comme variables privilégiées d'analyse, car elles entraînent des modifications très sensibles dans la cinétique des réactions étudiées. En ce qui concerne la sélection des nouveaux catalyseurs, on conçoit que de nombreux matériaux écartés pour leur trop faible réactivité pourraient être utilisés si leur réseau cristallin était modifié d'une façon adéquate. Il est donc particulièrement injustifié de procéder à un classement de l'activité électrocatalytique des métaux en se référant seulement à la configuration électronique de leurs atomes.

(*) Séance du 8 mai 1967.

(1) J. O'M. Bockris et H. Wroblowa, *J. Electroanal. Chem.*, 7, 1964, p. 428.

(2) M. Bonnemay, G. Bronoël et M. Savy, *Arch. Orig. S. D. C. N. R. S.*, Paris, avril 1967.

(3) M. Bonnemay, G. Bronoël et E. Levart, *Électrodes de puissances et électrocatalyse* (17e *Réunion C. I. T. C. E.*, Kyoto, septembre 1966).

(4) K. Nobe et S. Tan, *Corrosion, Nat. Ass. Corr. Eng.*, 118, 1962, p. 391 *t*.

(5) A. Taub, E. Uygur et S. Dirnfeld, *Appl. Materials Research*, 1966, p. 76.

(6) I. Uhara, Y. Numata, H. Hamada et Y. Kageyama, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 1374.

(7) S. Gilman, *Trans. Faraday Soc.*, 61, 1965, p. 2546.

(Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,
1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine.)*

SPECTROCHIMIE MOLÉCULAIRE. — *Intensités intégrées des bandes de vibration de valence des carbonyles des oxazolidinediones, thiazolidinediones et sélénazolidinediones substituées.* Note (*) de M. **Christian Fayat**, présentée par M. Jean Lecomte.

La présence de deux bandes d'absorption, dans la zone spectrale 1690-1850 cm^{-1} des oxazolidinediones, thiazolidinediones et sélénazolidinediones, n'est pas attribuable à deux groupes carbonyles indépendants. Elle est, au contraire, la manifestation d'un couplage électronique, analogue à celui observé dans les imides [1]. La grandeur de l'intensité de la bande d'absorption de la vibration en opposition de phase est en faveur d'un groupe conjugué plan et sans doute, aussi, d'un cycle voisin de la planéité, même dans les sélénazolidinediones.

Les hétérocycles (A, Y = O, S ou Se) [2] possèdent un spectre infrarouge que les harmoniques et bandes de combinaison rendent généralement complexe dans la zone des bandes de vibration des carbonyles.

Les substances sont examinées en solution diluée [10^{-4} à 10^{-5} mole/l] dans le tétrachlorure de carbone sous 10 mm d'épaisseur, à l'aide d'un spectrographe « Perkin-Elmer », double faisceau, modèle n° 21, équipé d'un prisme en fluorure de calcium (largeur spectrale de fente : 2,5 cm^{-1} environ).

La méthode d'intégration est celle de Wilson et Wells [3] que l'on compare à celle de Ramsay (R) [4] toutes les fois que les bandes sont de formes suffisamment régulières. Les bandes complexes ont été arbitrairement intégrées avec tous leurs satellites. Les incertitudes sur les mesures d'intensités sont estimées à 10 % environ. Les fréquences sont données à $\pm$ 2 cm^{-1} près en général.

1° *Fréquences.* — On distingue, essentiellement, deux bandes carbonyles que, par analogie avec le spectre des imides [1] et des anhydrides [5], on peut affecter aux vibrations des carbonyles en opposition de phase (fréquence ν_1) et en phase (fréquence ν_2); ν_2 est supérieur à ν_1. Nous excluons, de ce fait, l'hypothèse d'un doublet dont chaque composante serait attribuée à un groupement carbonyle particulier.

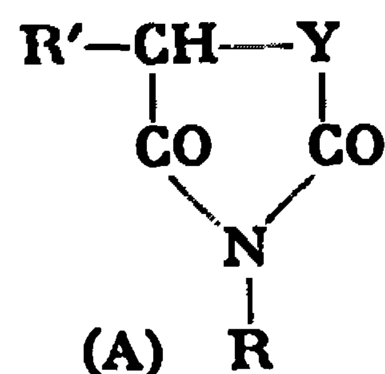
Pour une classe donnée de substituants R et R′, la position des bandes carbonyles et leur écartement $\Delta\nu$ dépend de la nature de l'hétéroatome Y. Les variations observées d'une série à l'autre sont, *a priori*, imputables :

— aux variations de masse de Y;

— aux variations des tensions dans les cycles dues aux différences de taille entre les atomes d'O, de S et de Se;

— aux variations d'électronégativité de Y.

L'effet déterminant paraît être l'électronégativité de Y. Ainsi, quand on remplace Y = S par Y = Se, d'électronégativité voisine, l'accroissement de la masse et de la taille de l'hétéroatome ne se traduit pas par une différence importante entre les fréquences. Par contre, dans le changement de Y = O par Y = S, ν_1 et ν_2 s'abaissent d'une soixantaine de cm^{-1}.



Oxazolidinediones : (I), Y = O, R′ = C_6H_5;
(II), Y = O, R′ = C_6H_{11} (cyclohexyle).
Thiazolidinediones : (III), Y = S, R′ = C_6H_5.
Sélénazolidinediones : (IV), Y = Se, R′ = C_6H_5.

Composés.	ν_1.	ν_2.	$\Delta\nu$.	$(\Delta\nu_{1/2})_1$.	$(\Delta\nu_{1/2})_2$.	ε_1.	ε_2.	$\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}$.	A_1(*).	A_2(*).	$\frac{A_1}{A_2}$.
(I) R = H	1770 1782 é	1831 1849 é	61	–	–	1450	340	4	8,50	3,20	2,7
(I) R = C_6H_5	1758	1810 é 1831	73	11	–	2300	320	7	8,70	2,20	4
(I) R = CH_3	1754	1831	77	11	10,5	2300	600	3,8	9,20 9,20 (R)	2,15 2,34 (R)	4
(II) R = CH_3	1746	1825	79	8,5	11	2590	550	4,7	8,25 8,20 (R)	2,10 2,20 (R)	4
(III) R = H	1714 1733	1767	53	–	11	–	380	–	8,45	1,40 1,40 (R)	6
(III) R = C_6H_5	1704	1766	62	19,5	15,5	1270	140	9	8,53	0,77	11
(III) R = CH_3	1697	1757	60	14,5	12,5	1750	250	7	8,90 9,05 (R)	1,12 1,14 (R)	8
(IV) (**) R = H	1704 1722	1760	–	–	–	–	–	–	10		–
(IV) R = CH_3	1669 é 1695	1747 1774 é	52	10,5	10	2050	320	6	7,90 7,90 (R)	1,45	5

(*) Une unité d'intensité = 10^4 molc^{-1}.l.cm^{-2}.
(**) Massif non résolu. On donne la valeur de $A_1 + A_2$, sur un domaine d'intégration de 150 cm^{-1}.

2° *Intensités intégrées.* — Quelle que soit la nature de Y, l'intensité intégrée de la bande d'absorption de la vibration en opposition de phase présente une forte exaltation par rapport à l'intensité d'un carbonyle libre ([6]), qui serait due, comme dans les imides ([1]), à la participation des structures mésomères : $—CO—N^{+}=C—O^{-}$ et $^{-}O—C=N^{+}—CO—$.

Dans la série des oxazolidinediones et des thiazolidinediones, l'effet électronique du substituant méthyle sur l'atome d'azote se traduit par un accroissement de la conjugaison qui est à l'origine d'un renforcement de l'intensité de la vibration en opposition de phase.

L'intensité intégrée de la vibration en phase, bien que parfois difficile à évaluer avec précision (bandes généralement complexes), est nettement accrue par rapport à ce que l'on observe dans les imides ([1]). Ce résultat n'est pas en contradiction avec l'hypothèse d'un couplage, le calcul montrant ([6]) que la dissymétrie, créée ici par l'introduction d'un hétéroatome supplémentaire dans le cycle imidique, doit se traduire surtout par une variation importante dans l'intensité de la vibration en phase. En conséquence, les rapports A_1/A_2 sont très nettement abaissés par rapport à ceux observés dans les imides.

Dans la série des thiazolidinediones, la bande de vibration ν_2 reste simple, ce qui permet d'établir sans ambiguïté l'existence d'un comportement analogue du rapport A_1/A_2 à celui observé dans les imides en fonction de la nature du substituant sur l'atome d'azote.

Ainsi, la valeur du rapport A_1/A_2 augmente quand on remplace $R = H (A_1/A_2 = 6)$ par $R = CH_3 (A_1/A_2 = 8)$ et $R = C_6H_5 (A_1/A_2 = 11)$.

L'introduction d'un atome lourd et encombrant dans le cycle, comme un atome de sélénium (N-méthylsélénazolidinedione) ne paraît pas modifier, de façon très importante, l'interaction entre les deux carbonyles, vis-à-vis de ce que l'on observe dans les composés soufrés, par exemple.

En résumé, comme dans les imides ([6]), l'importance de l'intensité de la vibration ν_1 serait en accord avec l'existence d'une structure sensiblement plane du groupe conjugué CO—N—CO des composés étudiés et sans doute, aussi, de l'ensemble du cycle.

D'autre part, la substitution Y influe plus sur les fréquences que sur l'intensité A_1 et le renforcement de A_2 (par rapport aux imides) attesterait la perte de symétrie du groupement CO—N—CO résultant de la présence du second hétéroatome.

(*) Séance du 8 mai 1967.

([1]) C. Fayat et A. Foucaud, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4018.

([2]) Les composés nous ont été envoyés par le Docteur H. Najer.

([3]) E. B. Wilson et A. J. Wells, *J. Chem. Phys.*, 14, 1946, p. 578.

([4]) D. A. Ramsay, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 72.

([5]) C. Fayat et A. Foucaud, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 860.

([6]) C. Fayat, *Thèse de 3e cycle*, Rennes, 1967.

(Groupe de Recherches de Physicochimie structurale,

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence du laminage à la température de l'azote liquide (— 196°C) sur la recristallisation du cuivre de très haute pureté.* Note (*) de M. **Jacques Le Héricy**, présentée par M. Georges Chaudron.

La température de recristallisation du cuivre de très haute pureté, écroui par laminage dans l'azote liquide (— 196°C), est inférieure de 40°C environ à celle déterminée après un laminage à la température ambiante. L'observation au microscope optique montre que la recristallisation du cuivre déformé à basse température débute après quelques heures de maintien à 20°C. La structure micrographique est profondément modifiée et se caractérise par la très faible proportion de cristaux d'orientation cubique. La germination paraît plus influencée par la température de laminage que la croissance.

Les cuivres de haute pureté (99,999 %) et de « zone fondue », laminés à la température ambiante jusqu'à une réduction d'épaisseur de 96 % de leur épaisseur initiale, recristallisent à la température ordinaire après une longue période d'incubation de plusieurs jours. D'après cette observation au microscope optique, il nous a donc été permis d'étudier, dans des temps raisonnables et par les techniques classiques de la métallographie, la recristallisation de ces cuivres de très haute pureté entre 50 et 100°C (1). Cependant, dans le cas d'un laminage plus important (99,6 %), le microscope électronique permet de déceler, dans la structure cellulaire de dislocations qui caractérise l'état écroui, quelques blocs aux parois affinées, qui peuvent être considérés, par leur perfection et leur importance relative, comme des nouveaux grains de recristallisation à leur tout début de croissance [(2), (3)]. Pour être sûr que la matrice écrouie ne soit pas le siège d'une évolution lors d'une déformation à la température ambiante, nous avons pratiqué le laminage des échantillons à basse température et étudié la recristallisation dans ces nouvelles conditions.

La température de recristallisation du cuivre de haute pureté, écroui de 91 %, est abaissée de 40°C environ, lorsque le laminage unidirectionnel est effectué à — 196°C dans un bain d'azote liquide au lieu de la température ambiante (avec refroidissement à 0°C entre les passes). En utilisant les techniques micrographiques décrites dans les études antérieures (1), nous avons suivi la recristallisation entre 20 et 45°C dans le premier cas, et entre 45 et 100°C dans le second. Les premiers grains apparaissent sur les échantillons laminés à — 196°C après un séjour de 5 à 10 h à 20°C. Les vitesses de croissance des premiers cristaux, apparus à une même température de recuit (45°C) sur les deux types d'éprouvettes, sont dans le rapport approximatif suivant :

$$\frac{V_c\,(91\,\%,\,-196^{\circ}\text{C})}{V_c\,(91\,\%,\,\text{t. amb.})} \simeq \frac{10^{-6}\ \text{cm/s}}{5.10^{-8}\ \text{cm/s}} = 20.$$

Par contre, la vitesse de germination à 45°C est plus élevée de deux ordres de grandeur environ sur l'échantillon laminé dans l'azote liquide,

que sur l'échantillon laminé à la température ambiante. De même, le rapport vitesse de germination/vitesse de croissance est plus grand d'un facteur de l'ordre de 5 à 10 sur le cuivre déformé à — 196°C. Il apparaît donc que le laminage dans l'azote liquide a une influence plus marquée sur la germination que sur la croissance. On constate, en effet, qualitativement sur les échantillons complètement recristallisés que les grains sont plus nombreux, et par suite plus petits, sur le cuivre déformé à basse température.

Nous avons également étudié la recristallisation, après laminage à — 196°C, du cuivre de haute pureté et du cuivre O.F.H.C., purifiés par la

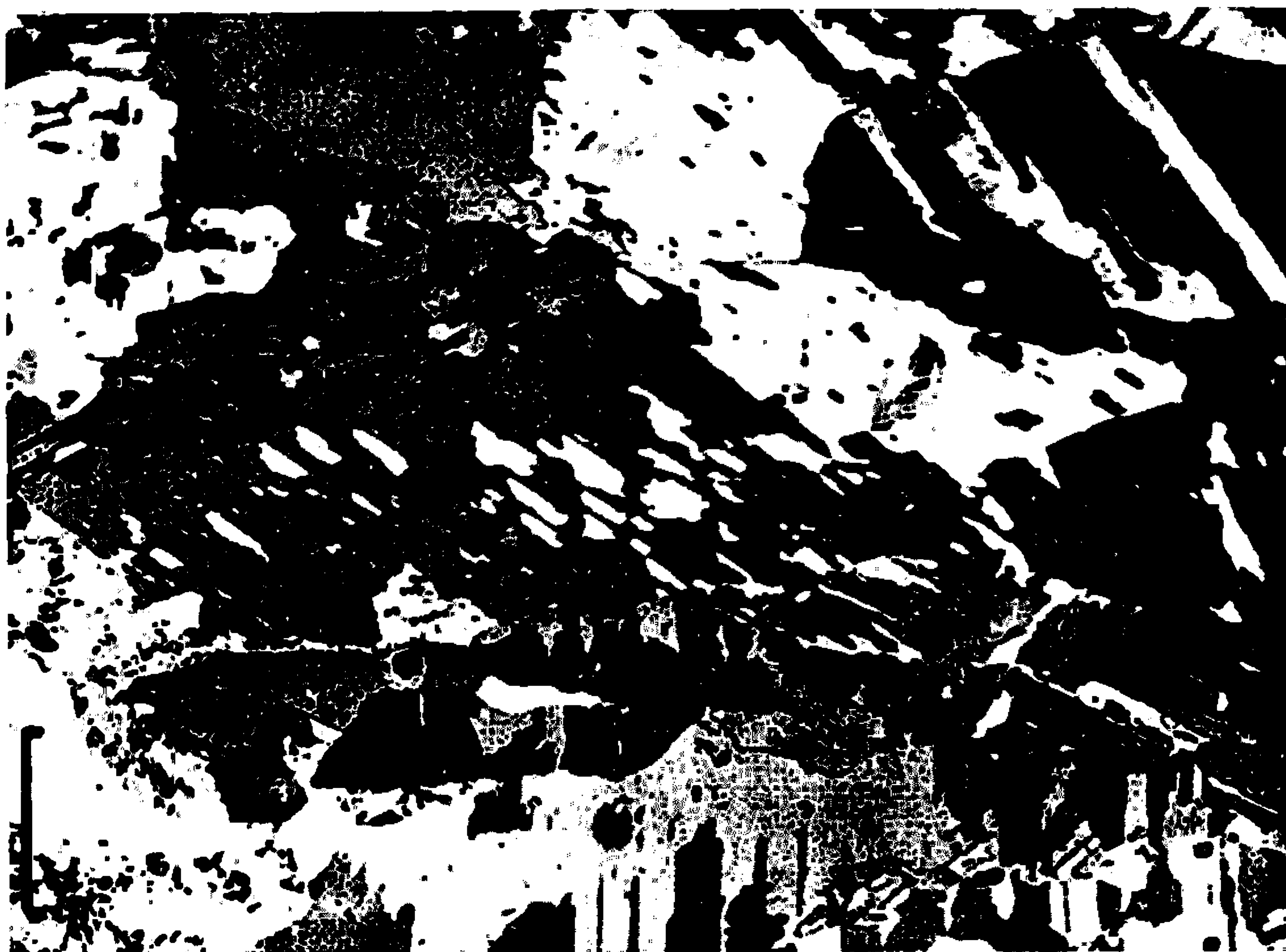


Fig. 1. — Recristallisation à la température ambiante du cuivre de zone fondue verticale, fortement laminé à la température ambiante. 1/10 de millimètre sur le trait.

méthode de la zone fondue (*). Le comportement de ces cuivres est semblable à celui du cuivre de haute pureté, la croissance et la germination étant cependant améliorées sur le cuivre de zone fondue verticale. Les énergies d'activation sont sensiblement égales pour les trois puretés : de 19 à 21 kcal/at-g pour la croissance et de 20 à 22 kcal/at-g pour la germination. Ces valeurs sont légèrement inférieures, mais du même ordre de grandeur, que celles obtenues pour la recristallisation après laminage à la température ambiante (¹).

On note cependant une grande différence dans la structure recristallisée, suivant la température de laminage. Lorsque celle-ci est de 20°C, les grains de recristallisation présentent des macles relativement importantes (*fig.* 1) et ont fréquemment l'orientation préférentielle (100) [001] (ou texture cubique). Lorsque le laminage est effectué à — 196°C, les cristaux formés

à la température ambiante ont des joints très irréguliers et renferment de très petites macles (*fig.* 2); ils ont rarement la texture cubique et présentent des orientations apparemment plus variées, ainsi que l'ont montré déjà des études aux rayons X qui ont mis en évidence une texture complexe avec de nombreuses composantes [(1), (3), (6)].

La recristallisation du cuivre est donc profondément modifiée suivant que la déformation a eu lieu à la température ambiante ou à — 196°C. Il faut en chercher l'origine, non seulement dans les textures de laminage différentes aux deux températures, qui sont respectivement du type cuivre,

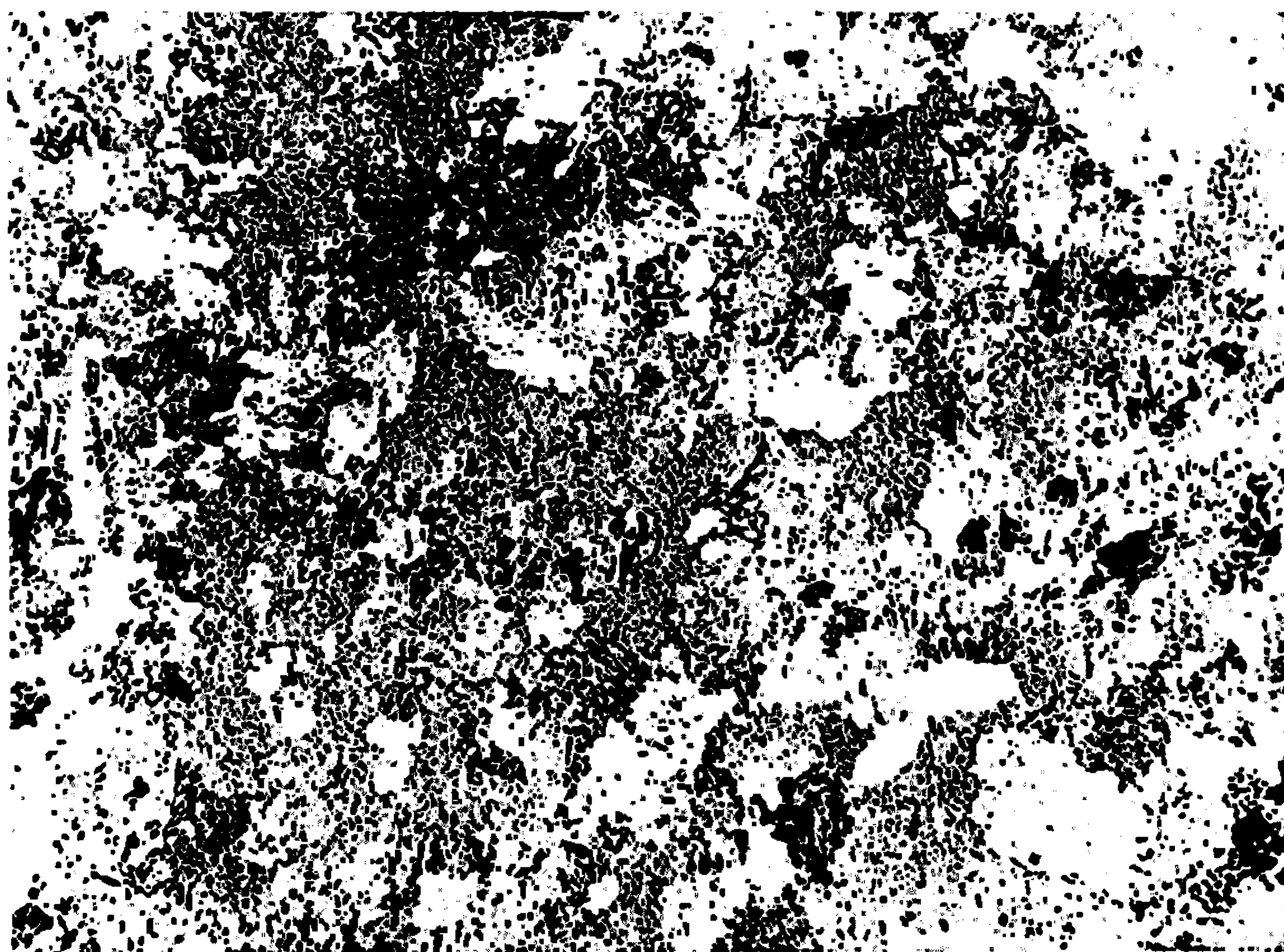


Fig. 2. — Recristallisation à la température ambiante du cuivre de zone fondue verticale, laminé de 91 % à la température de l'azote liquide (— 196°C). 1/10 de millimètre sur le trait.

ou voisine du type laiton [(4), (6)], mais aussi dans les processus de germination correspondants, particulièrement activés par rapport à ceux de la croissance. Ces derniers ne seraient donc pas les seuls à intervenir dans la formation des textures de recristallisation (1).

Le rapport des vitesses de croissance (∼ 20) dans le cuivre de haute pureté est très inférieur à celui obtenu (∼ 1000) par d'autres chercheurs dans un cuivre moins pur de titre 99,99 %, laminé de 95 % à — 196 et 20°C (5). Après déformation à basse température, les vitesses de recristallisation de ces deux nuances de cuivre sont en effet comparables, alors qu'après déformation à la température ambiante, la recristallisation du cuivre 99,99 % présente un retard considérable sur celle du cuivre de haute pureté. Tout se passe donc comme si le laminage à — 196° C donnait au cuivre 99,99 % le comportement d'un métal pur, en permettant au joint

de grain de se libérer de son nuage d'impuretés et de se déplacer avec une mobilité extrêmement accrue. La concentration de l'impureté responsable de cette discontinuité dans la vitesse de croissance devrait donc être recherchée, même à des teneurs très faibles de quelques 10^{-6}, car nous avons montré, par exemple, que le seuil d'action du soufre sur la recristallisation du cuivre se situe à un niveau très bas de l'ordre de 1 à 2.10^{-4} at % [7].

(*) Séance du 29 mai 1967.

[1] J. Le Héricy, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1687.
[2] F. Bourelier et J. Montuelle, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2162.
[3] F. Bourelier et J. Le Héricy, *Écrouissage, restauration, recristallisation* (7e *Colloque de Métallurgie*, Saclay, juin 1963, p. 33).
[4] K. Lücke, *Écrouissage, restauration, recristallisation* (7e *Colloque de Métallurgie*, Saclay, juin 1963, p. 1-16).
[5] H. D. Mengelberg, M. Meixner et K. Lücke, *Acta Met.*, 13, 1965, p. 835.
[6] Hsun Hu et S. R. Goodman, *Trans. A. I. M. E.*, 227, 1963, p. 627.
[7] J. Le Hérigy, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 253.

[8] Cuivre de haute pureté, purifié par 7 passages de zone fondue verticale, à 30 mm/h, sous faible débit d'argon (lingot Cu Z. F. V. 11).

Cuivre OFHC, purifié par 12 passages de zone fondue à 32 mm/h, en nacelle de graphite, sous argon (lingot Cu ZF 3, prélèvement à 4 cm de la tête).

(*Centre d'Études de Chimie Métallurgique,*
15, *rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Méthode de croissance de cristaux parfaits d'uranium α par déformation plastique à chaud et recuit à plus haute température en phase α.* Note (*) de MM. **François Jean-Louis, John S. Daniel** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

Plusieurs méthodes de préparation des monocristaux d'uranium α ont conduit jusqu'à présent à des résultats très variables, tant par le degré de perfection que par la taille des cristaux obtenus : le grossissement du grain en présence d'une phase dispersée de silicium a permis à Fisher [1]

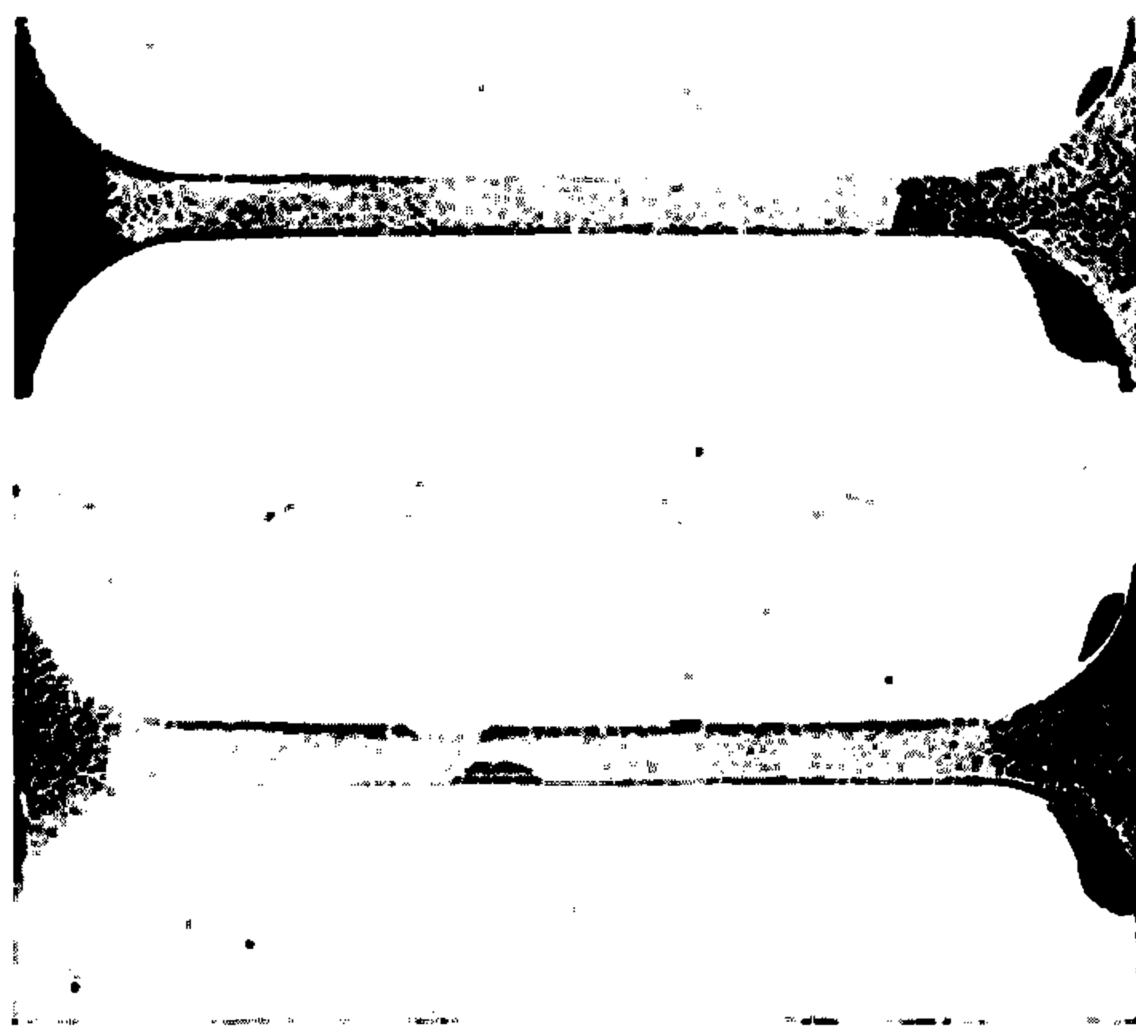


Fig. 1. — Macrographies des deux faces d'un monocristal. (G × 3.)

d'obtenir des cristaux uniques d'un haut degré de perfection, de 10 à 20 mm de longueur. Le changement de phase localisé β → α est actuellement le procédé le plus classique d'obtention de monocristaux de grande taille [[2], [3]], mais ceux-ci sont par essence polygonisés; la désorientation entre sous-grains est de l'ordre de 3 à 5°. L'écrouissage critique à la température ambiante, suivi d'un recuit aux températures supérieures de la phase α fournit des monocristaux très parfaits, mais ne dépassant pas 2 à 3 mm de diamètre [[4], [5]].

Puisque, en particulier, les études de déformation plastique et de résistivité nécessitent des monocristaux présentant un haut degré de perfection, cette troisième méthode a donc été développée en vue d'obtenir des cristaux de taille suffisamment grande.

Lors de l'écrouissage critique à la température ambiante, il a été remarqué que les intersections de macles fournissaient la majorité des sites de germi-

nation des grains; le maclage étant très actif pour l'uranium α à 20°C, de nombreux grains sont initiés en même temps et ne peuvent atteindre des dimensions notables. Si l'on choisit une température de compromis supérieure à 20°C pour laquelle l'importance du maclage a beaucoup diminué et l'énergie emmagasinée est encore suffisamment grande pour une déformation de l'échantillon cependant faible et homogène, le glissement est alors responsable de la plus grande partie de la déformation (⁶). Une montée directe depuis la température de l'écrouissage à celle du recuit, l'échantillon restant à l'intérieur de l'enceinte sous vide du montage de traction, évite le refroidissement à la température ambiante qui pourrait produire des macles thermiques susceptibles d'initier des germes. La déformation critique, de l'ordre de 2,1 à 2,5 %, est donc réalisée vers 360°C à la vitesse de 6,6 %/mn, puis suivie immédiatement d'une montée



Fig. 2. — Vue partielle d'une tête de l'éprouvette montrant la taille de grains initiale. (G × 15.)

en température à la vitesse de 50°C/h jusqu'à 655°C et d'un maintien à cette température pendant 2 h. Le refroidissement est fait à la vitesse de 100°C/h.

Nous utilisons de l'uranium d'origine électrolytique, refondu sous vide, qui, après recuit à 640°C, présente une taille de grains de 30 μ et une texture [010] très prononcée. Les éprouvettes, de dimensions utiles 15 × 2 × 1 mm, sont déformées avec une machine « Instron » adaptée pour la traction à haute température sous vide secondaire. La méthode fournit des gros grains parfaits de longueur 5 à 15 mm; dans le meilleur des cas, le grain croît sur toute la longueur utile de l'éprouvette, c'est-à-dire sur 15 mm, en ne laissant subsister qu'un ou deux petits grains sur les bords de l'éprouvette (*fig.* 1). Après oxydation chimique, une vue partielle d'une des têtes de l'éprouvette montre la structure à petits grains initiale, ainsi que les macles parfaitement rectilignes de la seule partie maclée de l'échantillon (*fig.* 2). Aucune sous-structure de polygonisation n'est visible micrographiquement, que ce soit après attaque ou en lumière polarisée. Des diagrammes de Laue ont été réalisés sur les deux faces tous les 3 mm sur la longueur utile : ils sont superposables dans les limites de la précision

du diagramme. Aucune désorientation n'est décelable sur toute la longueur du monocristal de 15 mm. Pour chacun de ces diagrammes, les taches sont parfaitement ponctuelles (*fig.* 3), contrairement aux taches fragmentées des monocristaux imparfaits d'uranium α obtenus par changement de phase $\beta \rightarrow \alpha$. Une déformation effectuée à 600°C a permis de calculer la contrainte critique du glissement (010) [100] à cette température : elle s'élève à 0,29 kg/mm^2, tandis qu'elle vaut 0,33 kg/mm^2 à 20°C. Ces valeurs sont très proches de celles trouvées par Chiswik ([7]). Elles sont au contraire nettement plus faibles que celles obtenues à partir des monocristaux imparfaits (1,10 kg/mm^2 à 20°C ([8]) et 0,58 kg/mm^2 à 600°C).

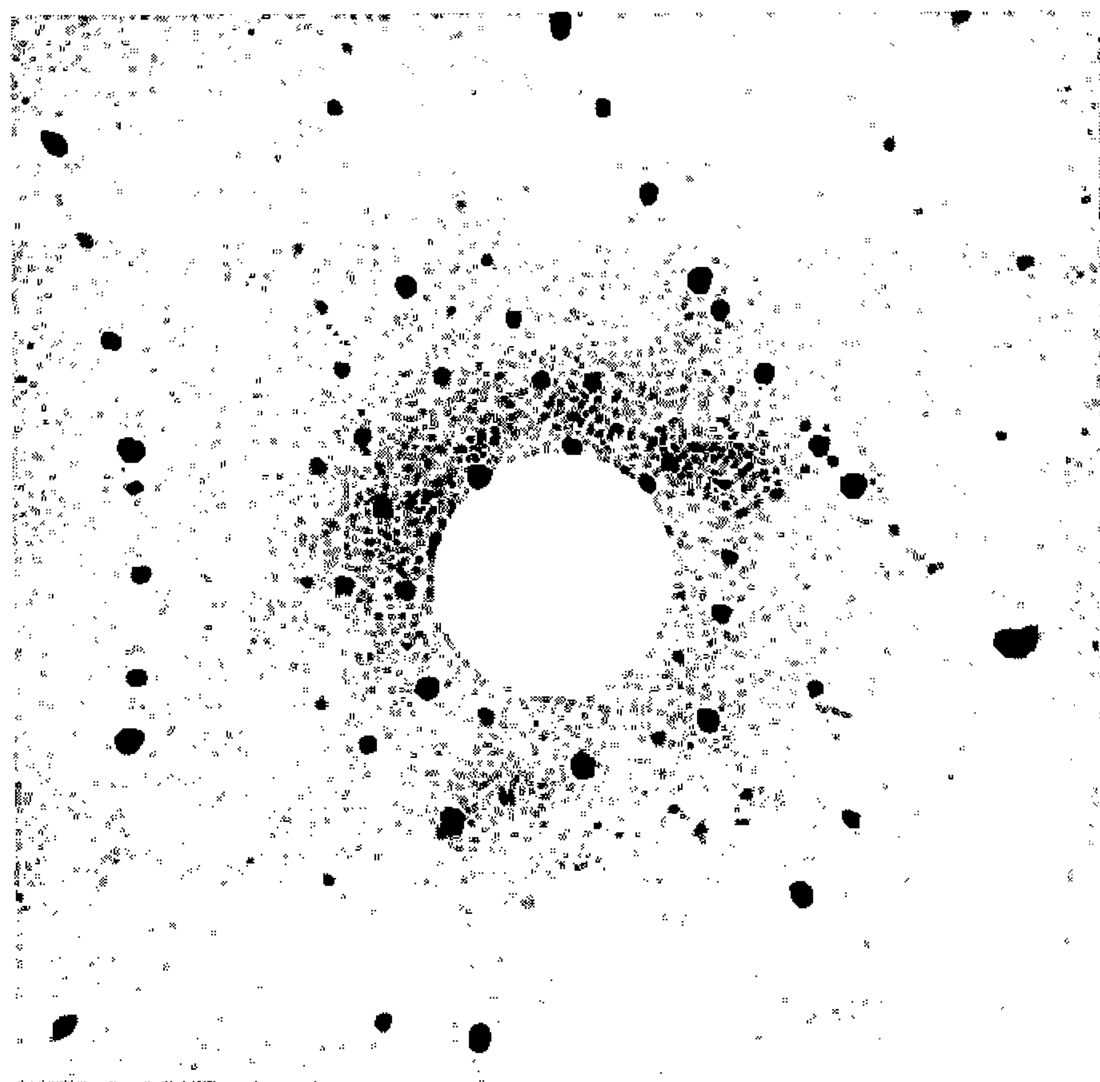


Fig. 3. — Aspect d'un des diagrammes de Laue réalisés de proche en proche sur toute la longueur du monocristal de la figure 1.

Dans ces essais, plusieurs paramètres semblent avoir une influence déterminante; d'une part pour l'uranium, la pureté, la taille de grains et la texture; d'autre part pour l'essai lui-même : la température, la vitesse et le degré de déformation, la température et la durée du recuit. Par contre, pour d'autres facteurs, tels que la vitesse de montée en température, nous n'avons pas réussi à discerner avec certitude une influence : des résultats comparables ont été obtenus avec une vitesse de montée en température lente (10°C/h) et celle utilisée dans nos essais (50°C/h). L'influence d'un gradient de température n'a pas encore été étudiée.

Les gros cristaux ainsi obtenus ne peuvent être confondus avec ceux créés par recristallisation secondaire. En premier lieu, la durée du recuit semble *a priori* trop courte pour qu'on atteigne le stade de la recristallisation secondaire; en second lieu, les grains développés par écrouissage critique ont une texture préférentielle telle que l'axe [010] soit proche de la direction de laminage; par contre, les autres axes [100] et [001] occupent toutes

les orientations possibles contrairement aux cristaux de recristallisation secondaire ([9]).

En conclusion, la méthode d'écrouissage critique à chaud suivie d'un recuit à haute température sans refroidissement intermédiaire à 20°C, évitant le développement de macles, permet d'obtenir des grains parfaits d'uranium α de longueur variant entre 5 et 15 mm. Par rapport aux monocristaux de changement de phase, leur degré de perfection est incomparablement supérieur. Il semblerait qu'en améliorant les conditions de l'essai, on puisse obtenir des monocristaux parfaits d'une taille encore supérieure.

(*) Séance du 5 juin 1967.

(1) E. S. Fisher, *Trans. A. I. M. E.*, 1957, p. 883.
(2) P. Leur, *Thèse*, Paris, 1957.
(3) J. Mercier, D. Calais et P. Lacombe, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 110.
(4) R. W. Cahn, *Acta Métall.*, 1, 1953, p. 176.
(5) E. S. Fisher, U. S. A. E. C. Report A. N. L., 5160, 1954.
(6) F. Jean-Louis et P. Lacombe, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 4, 1966, p. 295.
(7) H. H. Chiswik et coll., *Proc. Second Geneva Conf.*, 713, 1958, p. 35.
(8) D. Calais, *Thèse*, Paris, 1960.
(9) D. Calais, J. Pascal et P. Lacombe, 4e *Colloque de Métallurgie*, Saclay, 1960.

(*Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines de Paris, 60, boulevard Saint-Michel, Paris, 6e.*)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Fixation de l'ion cuivrique sur l'acide désoxyribonucléique.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Schreiber** et **Michel Daune**, présentée par M. Georges Champetier.

La fixation des ions cuivriques Cu^{++} par le DNA a fait récemment l'objet de plusieurs travaux [(1), (2), (3)]. En général, on observe, à faible force ionique (10^{-3} M) et à 20°C, une fixation importante de Cu^{++} attribuée à une interaction avec les groupes phosphates. C'est uniquement dans la mesure où la structure en double hélice est partiellement détruite qu'un complexe entre Cu^{++} et les bases se formerait, accompagné d'un changement du spectre d'absorption.

Cependant, il a été montré par R.P.E. (4) qu'en 0,1 M et à 20°C, la fixation de Cu^{++} sur les phosphates est négligeable mais qu'une faible quantité se trouve liée aux bases.

Nous avons repris ce dernier travail en utilisant une technique polarographique et en étudiant des DNA de compositions en bases différentes.

Matériel et méthodes. — Le polarographe utilisé est un « Atlas-Tast polarograph ». Le DNA ($3,5.10^{-4}$ M exprimé en P) est en milieu ClO_4Na à différentes forces ioniques (0,1, 0,2 et 0,3 M). Tous les dosages sont effectués à 20°C et à pH 5,6 en présence de « Triton X 100 » (0,002 %) comme agent tensioactif. Les concentrations de Cu^{++} ($CuSO_4$) sont de 1.10^{-5} M à $3.5\ 10^{-4}$ M et, dans ce domaine, en l'absence de DNA, le courant de diffusion i_0 varie linéairement avec la concentration.

Lors de la polarographie des solutions contenant cuivre et DNA, nous considérons que le courant de diffusion i_0 n'est dû qu'aux seuls ions Cu^{++} libres; le cuivre lié au DNA ayant le même coefficient de diffusion que ce dernier, sa contribution au courant i_0 est alors négligeable.

En présence de DNA, la viscosité η du milieu augmente considérablement. Le courant de diffusion des ions Cu^{++} et, par suite, i_0 vont donc diminuer, mais la viscosité microscopique du solvant qui intervient dans ce phénomène n'est pas calculable à partir de η. Nous avons fait expérimentalement la correction en mesurant le courant de diffusion des ions Mn^{++} non complexés par le DNA, en l'absence de i_0. Nous appliquerons systématiquement cette correction au dosage des ions Cu^{++} libres en présence de DNA.

Trois DNA d'origines différentes ont été utilisés. Ils ont été préparés à partir de thymus de veau, d'*Escherichia coli* et de *Micrococcus lysodeikticus*. Leurs compositions en bases exprimées par le rapport A + T/G + C sont respectivement de 1,38, 1,01 et 0,41.

RÉSULTATS. — En considérant que la fixation des ions Cu^{++} se fait sur des sites indépendants, nous représentons les résultats par l'isotherme

$$\frac{r}{A_0} = k(n - r),$$

où

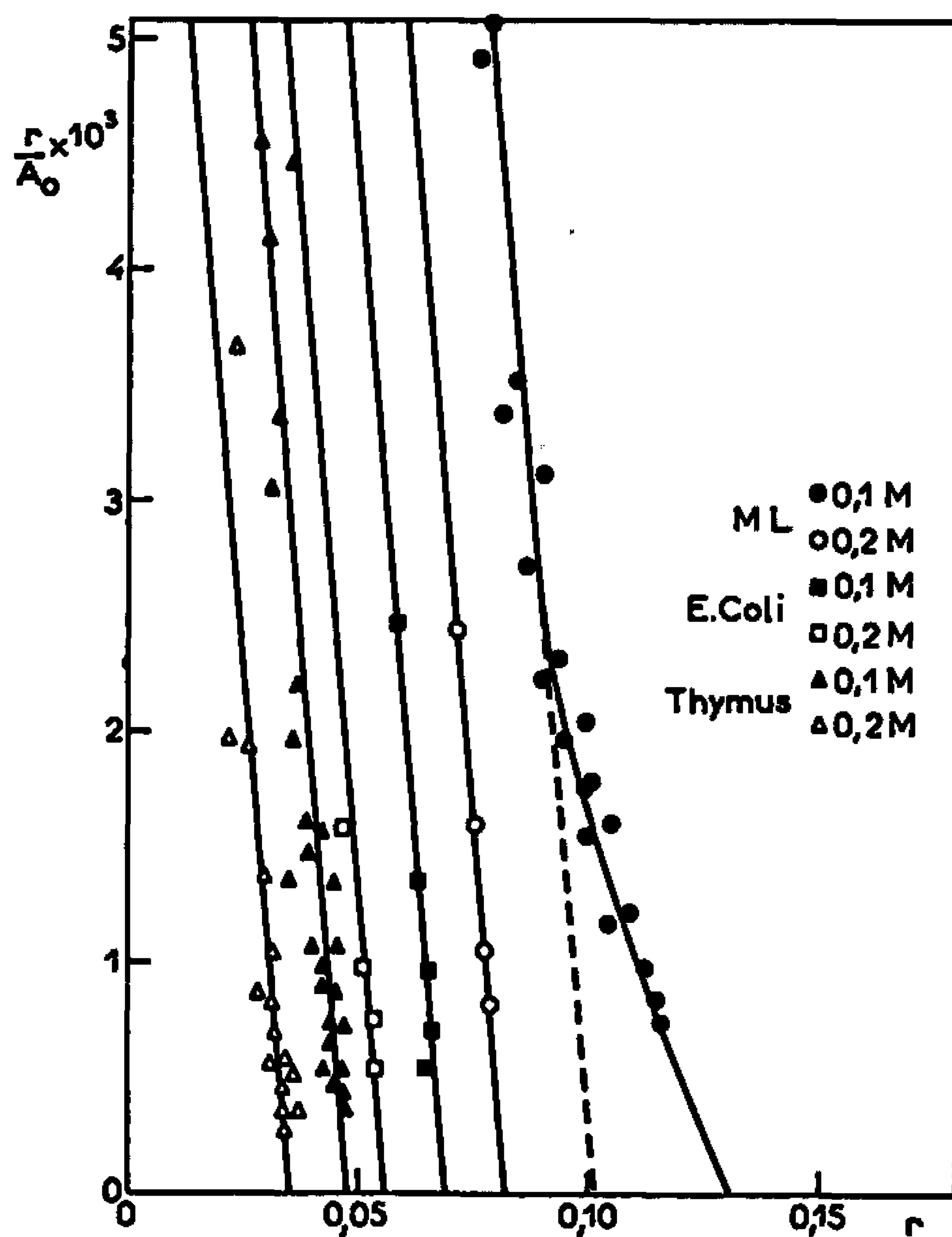
A_0 est la concentration des molécules libres en équilibre avec les molécules liées;

r est le nombre de moles de cuivre liées par atome-gramme de phosphore;

n est le nombre de sites identiques homogènes par mole de phosphore;

k est la constante d'association intrinsèque commune à tous les sites.

Lorsqu'on porte r/A_0 en fonction de r, on trouve des droites de pente $-k$, qui coupent l'axe des abscisses pour $r = n$.



Isothermes de Scatchard pour deux forces ioniques et pour trois DNA de composition en bases différente.

De l'étude des isothermes, on peut dégager plusieurs conclusions :

a. Quel que soit le DNA utilisé et pour les différentes forces ioniques, on trouve sensiblement la même valeur de k soit $2,3.10^5$ ce qui correspond à une variation d'énergie libre de 7,4 kcal/mole, traduisant l'affinité de la réaction.

b. Le nombre de sites diminue lorsqu'on passe de 0,1 à 0,2 M puis demeure constant ensuite.

		Valeurs de *n*.		
		Thymus.	*E. coli.*	*Micrococcus.*
ClO_4Na.	0,1 M	0,048	0,069	0,12
	0,2 M	0,037	0,055	0,083
	0,3 M	0,037	0,055	0,083

Les valeurs obtenues pour le DNA de thymus de veau sont très voisines de celles obtenues par R.P.E. dans les mêmes conditions (4).

c. Il semble que les bases soient dans ces expériences, le site de fixation de Cu^{++}. En effet, pour l'ion divalent Mn^{++} qui, normalement ne se lie qu'aux groupes phosphates (5) on n'observe en 0,1 M aucune fixation.

Par ailleurs, le nombre de sites trouvés en 0,2 M pour les trois DNA étudiés varie avec la composition en bases et est sensiblement égal au pourcentage des groupes de quatre nucléotides formés uniquement de guanine et de cytosine. Enfin, des résultats préliminaires de spectrophotométrie différentielle indiquent que, dans les conditions utilisées, on a bien modification du spectre des groupes G-C.

(*) Séance du 22 mai 1967.

(1) G. L. Eichhorn et P. Clark, *Proc. N. A. S.*, 53, 1965, p. 586.
(2) H. Venner et Ch. Zimmer, *Biopolymers*, 4, 1966, p. 321-335.
(3) Coates et Jordan, *B. B. R. C.*, 20, n° 5, 1965, p. 611.
(4) C. Ropars et Viovy, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 408.
(5) R. G. Schulman, N. Sternlicht et B. J. Wyluda, *J. Chim. Phys.*, 43, 1965, p. 3116.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la stéréorégularité des poly(acides acryliques) obtenus par polymérisation radiochimique en phases liquide et cristallisée.* Note (*) de MM. Adolphe Chapiro et Tom Sommerlatte, présentée par M. Georges Champetier.

La polymérisation radiochimique de l'acide acrylique cristallisé entre —16 et +8° donne naissance à un mélange de stéréoisomères : un polymère atactique et un polymère isotactique. Ce dernier ne représente qu'environ 20 % du polymère total. L'irradiation du monomère liquide entre +20 et +76° conduit principalement à l'isomère isotactique. Les polymères isotactiques obtenus étaient cristallisables. Leur structure a été étudiée au microscope polarisant, au microscope électronique et par diffraction des rayons X. On discute l'ensemble de ces résultats.

Il n'existe qu'un très petit nombre d'études sur la polymérisation de l'acide acrylique et les données de la littérature à ce sujet sont très sommaires. Un polymère atactique a été obtenu par polymérisation du monomère en solution aqueuse, avec comme agent d'amorçage un persel [(1), (2)]. La polymérisation de l'acide acrylique cristallisé a été amorcée par la lumière ultraviolette (3) et les rayons γ (4) mais la tacticité du polymère n'a pas été étudiée. Enfin un poly(acide acrylique) isotactique a été préparé par hydrolyse des polyacrylates isotactiques d'isopropyle (5) et de *t*-butyle [(1), (6), (7)], eux-mêmes préparés à l'aide de catalyseurs organométalliques.

Les deux stéréoisomères décrits se distinguent par leur solubilité. Le polymère atactique est soluble dans le dioxane, le polymère isotactique ne se dissout que dans des mélanges dioxane-eau. D'autre part, le polymère isotactique peut être cristallisé par évaporation lente d'une solution diluée (1) ou par précipitation à l'aide de l'acide chlorhydrique à partir d'une solution aqueuse (5). Les cristaux ainsi obtenus ont été examinés par diffraction des rayons X, par microscopie électronique et par microscopie optique en lumière polarisée.

Nous avons entrepris une étude systématique de la polymérisation radiochimique de l'acide acrylique en phases liquide et cristallisée. Les résultats cinétiques de cette étude seront publiés ultérieurement. Dans la présente Note nous décrirons quelques observations sur l'isomérie stérique des polymères obtenus.

1° *Polymère obtenu à partir de l'acide acrylique cristallisé.* — L'acide acrylique cristallisé a été irradié entre — 16 et + 8°. Les polymères obtenus ont été successivement extraits par le dioxane [dissolution du poly(acide acrylique) atactique] puis par un mélange de 80 % de dioxane et de 20 % d'eau (dissolution du polymère isotactique). Il subsistait généralement un résidu qui n'était soluble dans aucun solvant, mais qui gonflait fortement dans le mélange dioxane-eau. Il s'agit probablement d'un polymère réticulé.

Les deux polymères solubles étaient dissous dans l'eau. La solution, chauffée à 100°, était additionnée de HCl puis refroidie lentement à 20° puis à 0°. Le polymère précipité était séché à 130° puis examiné au microscope polarisant, au microscoge électronique (par la méthode des répliques) et en diffraction des rayons X. Le polymère atactique était principalement amorphe, toutefois son diagramme de rayons X présentait quelques anneaux de très faible intensité. Au contraire, le polymère extrait par le mélange dioxane-eau renfermait toujours d'abondantes zones cristallisées.

L'importance relative des fractions atactique, isotactique et réticulée variait selon l'intensité du rayonnement γ, la température de l'irradiation et également la conversion. Pour des conversions inférieures à 5 %, la fraction isotactique représentait environ 20 % du polymère total, la fraction atactique 50 à 80 % et la fraction réticulée 0 à 30 %.

2° *Polymère obtenu à partir de l'acide acrylique liquide.* — Le monomère pur a été irradié entre 20 et 76°. Des solutions de 33,3 % d'acide acrylique dans le méthanol ont été irradiées à — 78°. Contre toute attente les polymères obtenus ne renfermaient que des traces de produits solubles dans le dioxane anhydre. Une importante fraction du polymère était soluble dans le mélange 80 % de dioxane-20 % d'eau. Enfin, il restait un résidu insoluble qui représentait 25 à 75 % du polymère total, selon les conditions opératoires.

La fraction soluble était soumise à la technique de cristallisation décrite ci-dessus. L'examen du polymère montrait clairement la présence de zones cristallisées.

On peut tirer de ces résultats les conclusions suivantes :

1° Par polymérisation radiochimique de l'acide acrylique à l'état liquide entre + 20 et + 76° on obtient principalement le polymère isotactique. Il se forme également un gel réticulé dont l'importance relative croît avec la dose.

2° La polymérisation radiochimique de l'acide acrylique cristallisé entre — 16 et + 8° donne naissance à un mélange de stéréoisomères dans lequel le polymère isotactique ne représente qu'environ 20 % du polymère total. Il se forme également une importante fraction atactique.

Ce résultat est à rapprocher d'une étude de Lando et Morawetz ([3]) sur la polymérisation radiochimique de l'acrylate de calcium et du méthacrylate de baryum cristallisés. Ces auteurs ont obtenu des polymères atactiques et ont montré que dans la maille cristalline de ces monomères chaque molécule était entourée de plusieurs molécules voisines ayant des orientations différentes, un tel réseau devant favoriser la croissance désordonnée des chaînes.

Dans le cas de l'acide acrylique la disposition des molécules dans la maille est analogue ([4]). On peut donc en conclure que c'est la disposition des molécules dans le réseau qui favorise une propagation désordonnée

dans le monomère cristallisé bien que la polymérisation en phase liquide soit stéréospécifique.

Ce travail a bénéficié d'une convention de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique dans le cadre des Actions concertées en Chimie macromoléculaire.

(*) Séance du 29 mai 1967.

(1) M. L. MILLER, K. O'DONNELL et J. SKOGMAN, *J. Colloid. Sc.*, 17, 1962, p. 649.
(2) V. A. KARGIN et N. F. BAKEEV, *Kolloid. Zh.*, 29, 1957, p. 133.
(3) C. H. BAMFORD, G. C. EASTMOND et J. C. WARD, *Proc. Roy. Soc.*, A-271, 1963, p. 357.
(4) *a.* Y. SHIOJI, S. I. OHNISHI et I. NITTA, *J. Polym. Sc.*, A-1, 1963, p. 3373; *b.* Y. CHATANI, Y. SAKATA et I. NITTA, *Ibid.*, B-1, 1963, p. 419.
(5) V. A. KARGIN, V. A. KABANOV, S. YA. MIRLINA et A. V. VLASOV, *Vysokomol. Soed.*, 3, 1961, p. 134.
(6) M. L. MILLER, M. C. BOTTY et C. E. RAUHUT, *J. Colloid. Sc.*, 15, 1960, p. 83.
(7) G. NATTA, *Makromol. Chem.*, 35, 1959, p. 94.
(8) J. B. LANDO et H. MORAWETZ, *J. Polym. Sc.*, C-4, 1964, p. 789.

(Laboratoire de Chimie des Radiations, C.N.R.S., Bellevue, Hauts-de-Seine.)

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude cinétique de la polymérisation radicalaire de l'isoprène dans différents solvants, aux hautes pressions.* Note (*) de MM. **Michel Millet** et **Gérard Jenner**, présentée par M. Georges Champetier.

La mesure des constantes de vitesse de la polymérisation radicalaire de l'isoprène dans différents solvants initiée par le peroxyde de benzoyle sous des pressions de 7 000 à 15 000 kg/cm^2, montre que les solvants employés influent sur la vitesse de polymérisation, mais non sur les volumes d'activation.

Au cours de nos recherches sur la polymérisation de diènes conjugués sous pression, nous avons été amenés à déterminer les volumes d'activation $\Delta V^{\neq}$ de ces réactions (différence de volume entre l'état initial et l'état de transition) à partir de la relation d'Evans et Polanyi [1] :

$$\Delta V^{\neq} = -\mathrm{RT}\,\frac{\partial(\log k)}{\partial \mathrm{P}},$$

$\Delta V^{\neq}$ permet de mesurer directement l'influence de la pression dans les réactions de polymérisation, cette influence étant d'autant plus sensible que $\Delta V^{\neq}$ est plus négatif. Nous avons exposé le principe du calcul du volume d'activation dans un précédent travail [2].

TABLEAU I.

Variation de la constante de vitesse avec la pression.

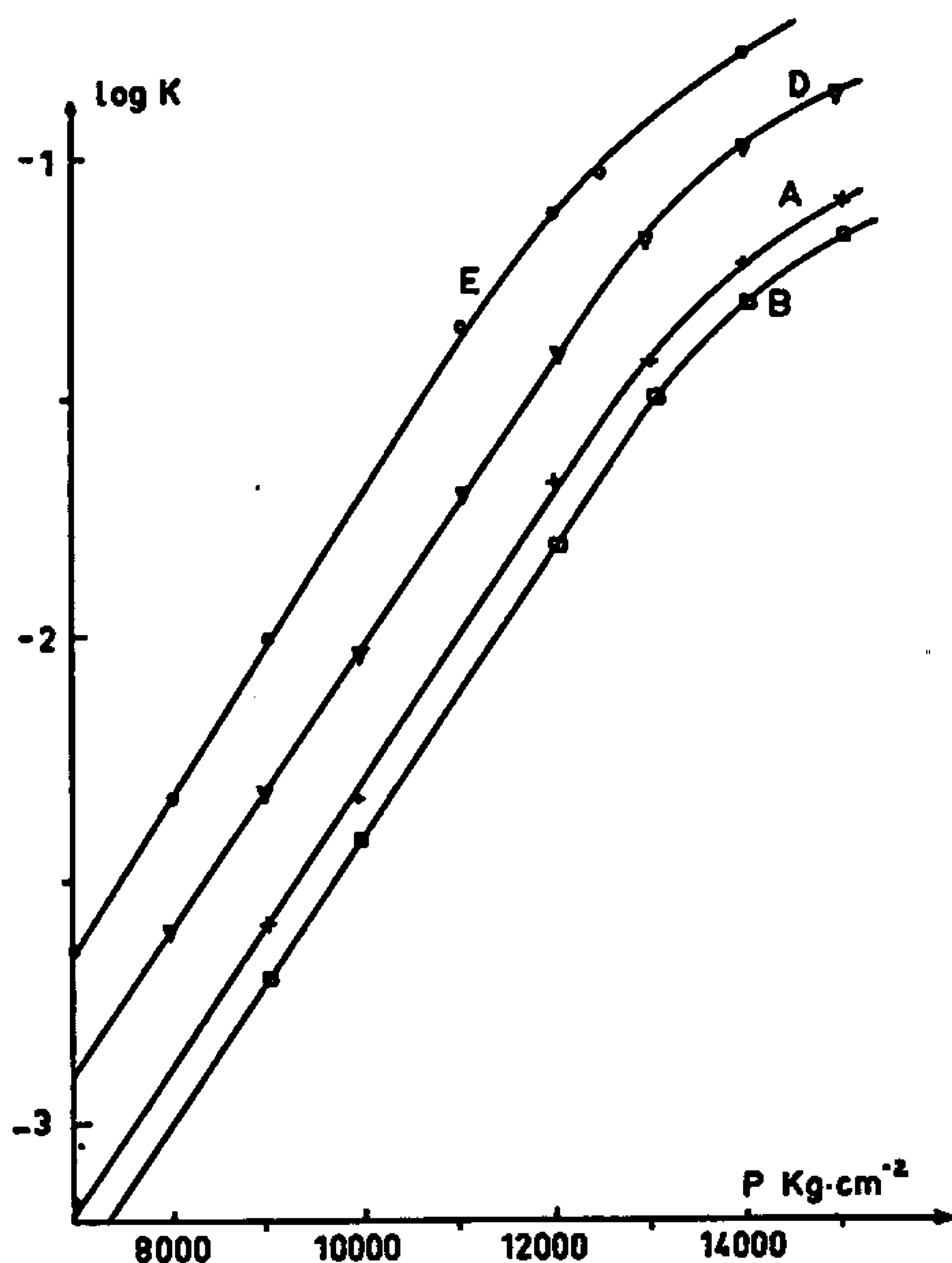
Pression (kg/cm^2).	A.		B.		C.	
	k.	$\log k$.	k.	$\log k$.	k.	$\log k$.
7 000.....	0,067	—3,173	0,052	—3,286	–	–
8 000.....	–	–	–	–	0,254	—2,595
9 000.....	0,257	—2,590	0,202	—2,695	–	–
10 000.....	0,452	—2,339	0,378	—2,422	0,955	—2,020
11 000.....	–	–	–	–	2,009	—1,697
12 000.....	2,105	—1,677	1,589	—1,799	3,990	—1,399
13 000.....	3,802	—1,420	3,235	—1,490	6,684	—1,175
14 000.....	5,889	—1,230	5,023	—1,299	10,190	—0,992
15 000.....	7,980	—1,098	6,902	—1,161	12,620	—0,899

La constante de vitesse k est donnée en $10^{-2}.h^{-1}$.

La mesure des vitesses de polymérisation a été faite gravimétriquement par pesée du polymère obtenu dans le domaine où la polymérisation obéit effectivement à une réaction du premier ordre, c'est-à-dire avant que l'effet Trommsdorff intervienne [2].

L'isoprène a été distillé sur sodium et sous atmosphère d'argon, puis prépolymérisé sur lithium. On obtient de cette façon un monomère très pur

(on ne décèle en effet aucune impureté par chromatographie en phase gazeuse). Les solvants de polymérisation ont également été distillés sous argon avant emploi. La pureté et la composition des solutions ont été déterminées par chromatographie en phase gazeuse dans les conditions chromatographiques habituellement utilisées ([3]). Le tube de polymérisation destiné à recevoir le monomère est nettoyé au toluène, séché et



Variation de log k avec la pression.
Influence de la pression sur la vitesse de polymérisation
de l'isoprène dans différents solvants.
(Les courbes C et D sont presque superposables,
seule la courbe D a été tracée pour ne pas nuire à la clarté de la figure.)

dégazé à l'argon. Le générateur de pression est celui antérieurement décrit ([3]).

Nous avons étudié la polymérisation de l'isoprène en solution dans le tétrachlorure de carbone (à deux concentrations différentes) et le benzène et nous avons confronté les résultats avec ceux obtenus précédemment en masse et dans l'heptane ([2]). Comme générateur de radicaux, nous avons choisi le peroxyde de benzoyle.

Nous appellerons :

A, solution d'isoprène (35,6 %) dans CCl_4;
B, solution d'isoprène (17 %) dans CCl_4;
C, solution d'isoprène (31,4 %) dans le benzène;
D, solution d'isoprène (34 %) dans l'heptane;
E, isoprène pur.

Les résultats nous permettent de représenter les courbes $\log k = f(P)$ (*fig.* 1) et de calculer les volumes d'activation correspondant à chaque pression (tableau II).

Quelles conclusions pouvons-nous en tirer ?

1° Nous pouvons tout d'abord observer que l'influence de la pression est très sensible au-delà de 7 000 kg/cm². La vitesse de polymérisation est en moyenne multipliée par un facteur de 120, quand on passe de 7 000 à 15 000 kg/cm².

2° En second lieu, on peut voir que le solvant a une influence non négligeable sur les vitesses de polymérisation :

$$k_E > k_D, \; k_C > k_A.$$

Elles sont cependant toujours du même ordre de grandeur pour une pression déterminée. La dilution du monomère influence très légèrement la constante de vitesse (courbe A : 64,4 % de solvant; courbe B : 83 % de solvant).

TABLEAU II.

Variation du volume d'activation avec la pression.

Pression (kg/cm²).	$\Delta V^{\neq}$ (en cm³/mole). A.	B.	C.	D.	E.
7 000.....	—16,7	—16,4	-	-	—18,0
8 000.....	-	-	—17,2	—18,6	—18,0
9 000.....	—16,7	—16,4	-	—18,6	—18,0
10 000.....	—16,7	—16,4	—17,2	—18,6	-
11 000.....	-	-	—17,2	—18,6	—16,1
12 000.....	—16,7	—16,4	—15,0	—14,8	—11,9
12 500.....	-	-	-	-	— 9,8
13 000.....	—12,8	—14,0	—12,0	-	-
14 000.....	— 8,7	— 8,8	— 9,3	— 8,4	— 7,9
15 000.....	— 6,8	— 6,9	— 7,0	— 6,8	-

3° L'allure des courbes est identique; la variation de $\log k$ en fonction de la pression est sensiblement la même pour les cinq types de polymérisation. Ceci se traduit par des valeurs à peu près semblables du volume d'activation $\Delta V^{\neq}$ des diverses polymérisations pour une pression donnée. La polymérisation en masse semble faire exception entre 11 000 et 13 000 kg/cm² (tableau II). Il faut remarquer que $\Delta V^{\neq}$ augmente très rapidement aux pressions plus élevées et présente une tendance à se stabiliser, ce qui indique une réduction de l'effet accélérateur dû à la pression.

(*) Séance du 29 mai 1967.

(¹) M. EVANS et M. POLANYI, *Trans. Faraday Soc.*, 31, 1935, p. 875.
(²) G. JENNER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 344.
(³) G. JENNER, M. BRINI, A. DELUZARCHE, F. SCHUÉ et A. MAILLARD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2211.

(Institut de Chimie, Laboratoire de Chimie organique appliquée, 1, rue Blaise-Pascal, Strasbourg, Bas-Rhin.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Relation entre les distances anion-cation et le paramètre cristallin des composés à structure grenat.* Note (*) de M. **Paul Poix**, présentée par M. Georges Chaudron.

Une relation entre le paramètre a de la maille type grenat et les distances anion-cation en coordination 4, 6 et 8 est mise en évidence. Cette relation est appliquée à quelques cas particuliers.

Nos travaux récents sur les structures pérovskite [(1), (2)], hexagonale (3) et spinelle (4), ont montré qu'à un cation pouvait être associée une distance caractéristique « anion-cation » dont la valeur était fixée par le degré d'oxydation et le nombre de coordination.

Nous étendons dans cette Note nos précédents résultats publiés pour les nombres de coordination 4, 6 et 12, au nombre de coordination 8. Des caractéristiques géométriques de la maille cristalline des grenats nous avons déduit la relation

$$(1) \quad \boxed{\beta^2 a^2 = 4[\alpha^2 - \gamma^2]^2 + \left[\frac{5a^2}{64} + \frac{1}{2}(2\beta^2 + \alpha^2 - 3\gamma^2)\right]^2 + \left[\frac{5a^2}{32} + 2\beta^2 - \alpha^2 - \gamma^2\right]^2},$$

relation dans laquelle :

a est le paramètre cristallin de la maille;

α est la distance caractéristique anion-cation du cation en coordinence 4;

β est la distance caractéristique anion-cation du cation en coordinence 6;

γ est la distance caractéristique anion-cation du cation en coordinence 8.

La relation (1) a été établie en considérant que les huit distances anion-cation relatives au cation en coordinence 8 sont égales entres elles; en fait cette équation ne représente qu'une forme simplifiée d'une équation plus générale, mais dont l'exploitation est délicate.

La relation (1) étant posée, il faut montrer que la valeur de γ est « unique » quelles que soient α et β. Les tableaux I et II montrent qu'il en est bien ainsi :

Tableau I.

Composés (5).	$(Ca^{+2}—O)_8$ (Å).	Moyenne.
$Ca_3(ZrCo)Ge_3O_{12}$	2,505	
$Ca_3(SnCo)Ge_3O_{12}$	2,506	
$Ca_3(TiCo)Ge_3O_{12}$	2,508	(2,506 ± 0,002) Å
$Ca_3(Fe_2)$ Ge_3O_{12}	2,506	
$Ca_3(Cr_2)$ Ge_3O_{12}	2,505	

Tableau II.

Composés (5).	$(Gd^{+3}—O)_8$ (Å).	Moyenne.
$Gd_3(Fe_2)Fe_3O_{12}$............	2,458	
$Gd_3(Ga_2)Ga_3O_{12}$............	2,460	(2,459 ± 0,002) Å
$Gd_3(Ni_2)GaGe_2O_{12}$.........	2,458	

Il apparaît clairement que γ peut en première approximation être assimilée à une constante; l'hypothèse simplificatrice concernant la relation (1) est de ce fait justifiée.

La connaissance de la relation (1) et des distances caractéristiques α, β et γ, conduit aux applications suivantes :

1° calcul *a priori* du paramètre cristallin a d'un composé de formule donnée;

2° étude de la variation de a en fonction de la distribution;

3° calcul approché des paramètres x, y et z de position des anions.

En conclusion, nous avons montré dans ce travail que la distance anion-cation en coordinence 8 est une constante comme pour les coordinences 4, 6 et 12. Une telle observation permet de penser que la notion d'invariance présente un caractère général. Un mémoire plus développé sur la structure grenat sera publié prochainement.

(*) Séance du 22 mai 1967.
(1) P. Poix, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4761.
(2) P. Poix, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1686.
(3) P. Poix, *Bull. Soc. franç. Céram.*, 72, 1966, p. 3-13.
(4) P. Poix, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 4, 1965, p. 1085-1087.
(5) R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structure*, 2e éd., 3, p. 224.

(*Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté d'Orsay*,
Bâtiment 465, *Orsay*, *Essonne*.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'oxydation du zirconium par l'oxyde de carbone.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Guerlet** et **Pierre Lehr**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans le domaine de température 600-850°C, l'oxyde de carbone est oxydant vis-à-vis du zirconium et les cinétiques sont contrôlées par les mécanismes de diffusion de l'oxygène au travers de la couche de zircone et dans le métal sous-jacent. Par contre, aux températures élevées la réaction conduit à la formation de phases carbure et oxycarbure.

Le comportement du zirconium sous circulation d'oxyde de carbone à pression atmosphérique a été analysé, dans le domaine de températures 600-1200°C, du point de vue cinétique en enregistrant en fonction du temps, à l'aide d'une thermobalance, les gains de masse d'échantillons en isotherme. Parallèlement, une étude radiocristallographique a permis d'identifier les produits de réaction qui apparaissent dans ces conditions, c'est-à-dire la zircone, le carbure ZrC et un composé intermédiaire du type oxycarbure ZrO_2C [1] (tableau I).

Les résultats obtenus peuvent se résumer ainsi :

Au-dessous de 850°C, la réduction de l'oxyde de carbone par le zirconium conduit essentiellement à une oxydation du métal, se traduisant par le développement d'un film superficiel de zircone et par la dissolution d'oxygène dans le métal sous-jacent. La température est trop basse pour que le carbone qui se dépose réagisse et donne naissance à des composés du type carbure ou oxycarbure. L'analyse chimique indique, en outre, que les quantités de carbone présentes dans les couches d'oxyde sont nettement inférieures à celles que laisserait prévoir une réaction du type



$$(1) \qquad Zr + 2CO \rightleftharpoons ZrO_2 + 2C.$$

Les gains de masse en milligrammes par centimètre carré des échantillons peuvent être exprimés par une relation $m^n = Kt$, où t est le temps en heures, K une constante de vitesse obéissant à l'équation d'Arrhénius et n un exposant. Les valeurs de n et de K sont données dans le tableau II en regard de celles qu'on observe sous circulation de gaz carbonique [2].

En fait, les gains de masse des échantillons déterminés pour cette gamme de température sous circulation d'oxyde de carbone ou de gaz carbonique sont très similaires (*fig.* 1).

Par contre, aux températures supérieures à 900°C, la réduction de l'oxyde de carbone par le zirconium conduit principalement à la formation du carbure ZrC, de structure cubique à faces centrées, type NaCl (tableau I). Cette évolution du processus réactionnel s'accompagne d'un ralentissement marqué de la cinétique globale aux hautes températures, comme l'indique

la figure 1. Aux températures de 1000 et 1100°C où la réaction devient très lente, il n'y a plus de formation de zircone (tableau I) et la totalité de l'oxygène provenant de la réduction de l'oxyde de carbone se dissout dans le métal.

Ce ralentissement de la cinétique qui se manifeste d'ailleurs dès la température de 800°C ne peut être attribué à un effet protecteur du carbure ZrC formé à la surface du métal, comme le montre l'essai suivant effectué à la thermobalance. Un échantillon de zirconium est soumis

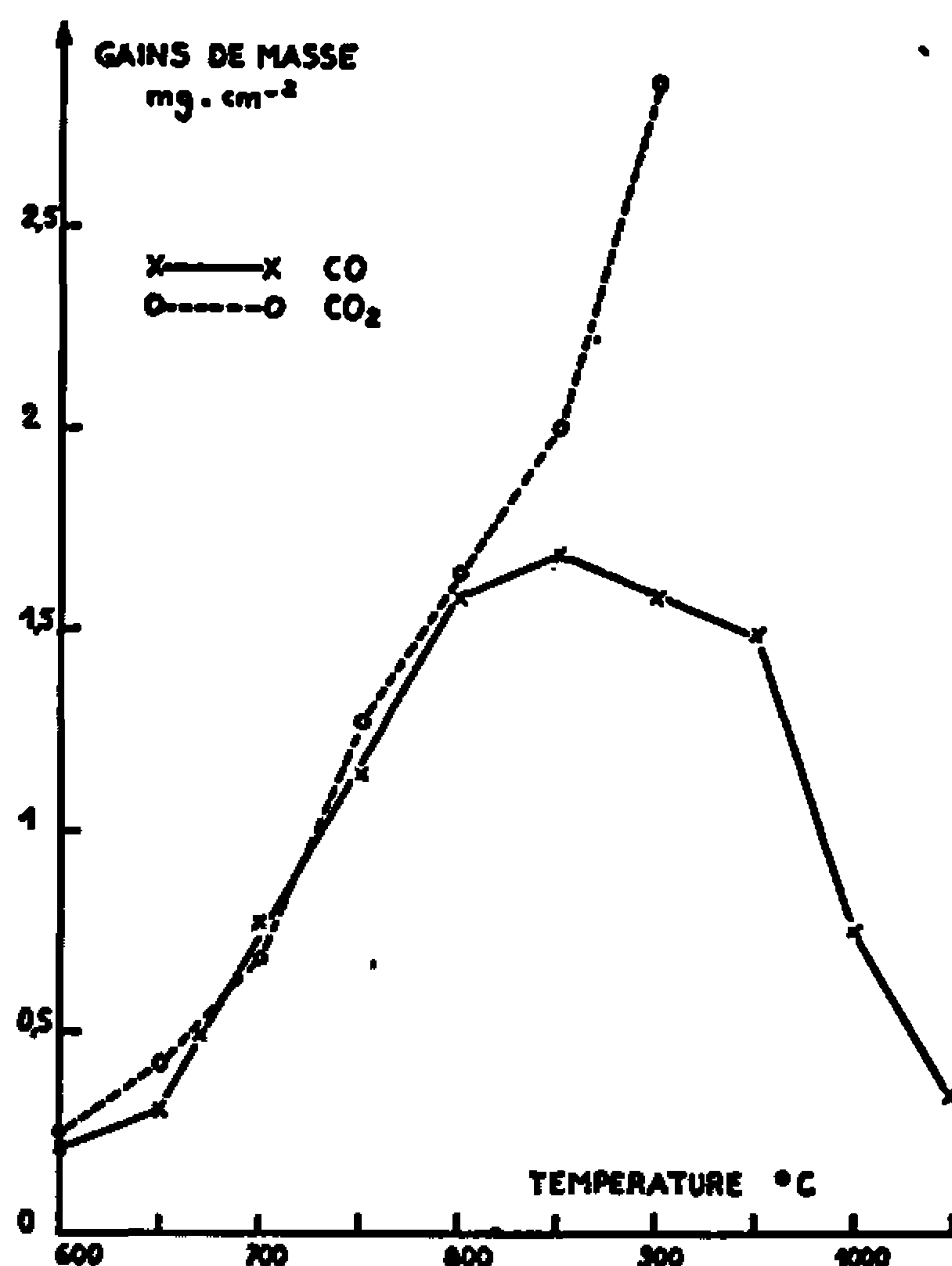


Fig. 1. — Gains de masse isochrones (oxydation : 1 h) en fonction de la température pour l'oxydation du zirconium par l'anhydride carbonique et l'oxyde de carbone.

à l'action de l'oxyde de carbone à 1100°C afin de réaliser une carburation superficielle (*fig.* 2, partie OA), puis la température est abaissée à 800°C, toujours sous circulation d'oxyde de carbone. Après cette période de refroidissement (partie AB, *fig.* 2), l'oxydation du métal en isotherme

TABLEAU I.

Analyse radiocristallographique des produits de réaction obtenus par oxydation du zirconium sous oxyde de carbone à haute température.

Le nombre de croix symbolise l'importance d'apparition des différentes phases.

	Température d'essai (°C).				
	850.	900.	950.	1000.	1100.
ZrO_2 monoclinique	×××	××	×	–	–
Carbure de zirconium ZrC	–	×	××	×××	×××
Zirconium α	–	–	×	×	×
Phase oxycarbure (¹)	–	×	×	×	×

à 800°C s'effectue (partie BC), malgré la carburation superficielle et conduit à des gains de masse notables bien que comparativement inférieurs à ceux d'un échantillon non préalablement carburé, étudié à la même température (*fig.* 2, courbe 2). Ainsi la présence d'un film superficiel de carbure n'empêche pas la diffusion de l'oxygène vers le métal sous-jacent et l'oxydation de ce dernier.

Nous interprétons le ralentissement de la réaction aux hautes températures comme une conséquence de la stabilité croissante en fonction de

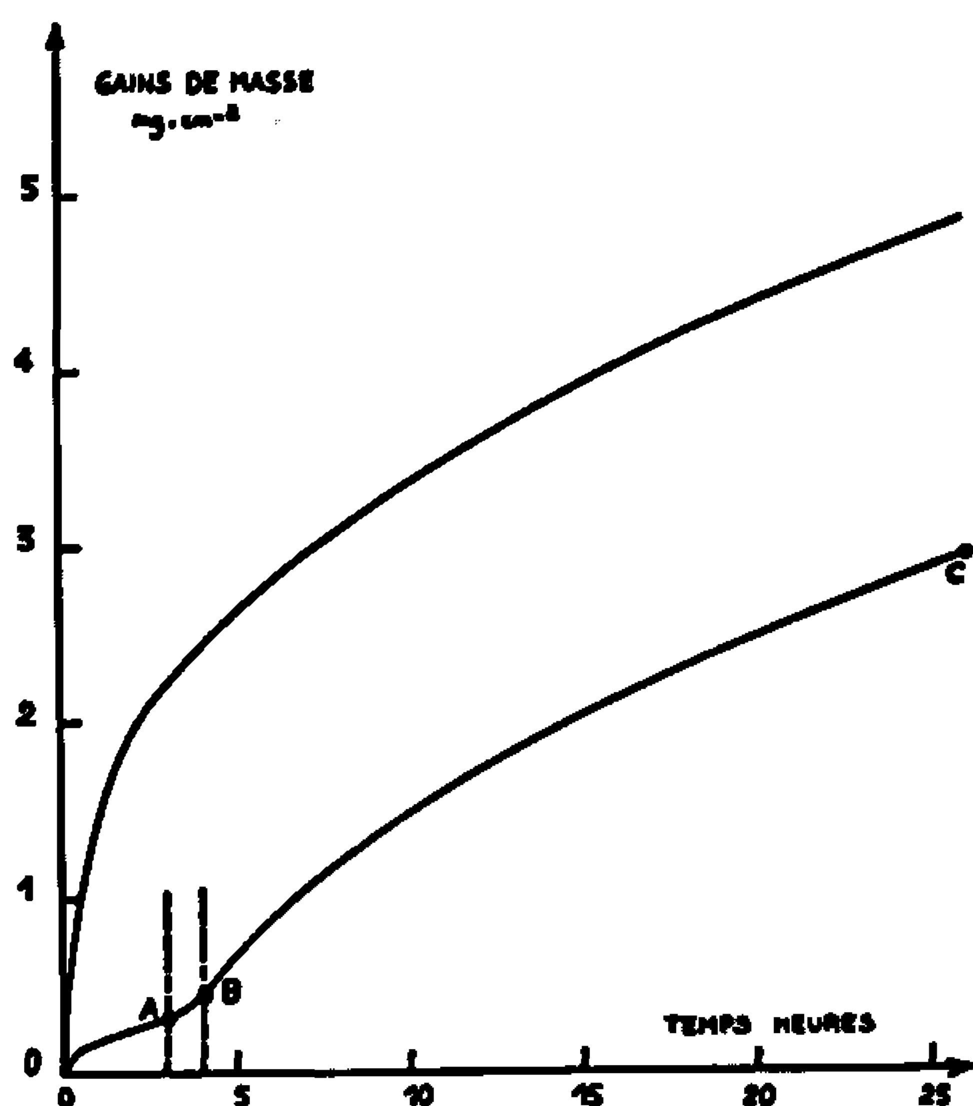


Fig. 2. — Cinétique d'oxydation du zirconium par l'oxyde de carbone à 800°C avec ou sans carburation préalable.

la température de la molécule d'oxyde de carbone. Aux basses températures, l'oxyde de carbone, métastable, tend à se décomposer selon l'équilibre classique



$$CO \rightleftharpoons 1/2\,CO_2 + 1/2\,C. \quad (2)$$

Ainsi aux températures inférieures à 800°C, l'oxydation rapide du zirconium résulterait d'une réaction du métal, non pas avec l'oxyde de carbone, mais avec le gaz carbonique produit par cette décomposition. Cette interprétation explique que les cinétiques de réaction sous CO et CO_2, dans cette gamme de températures, soient très voisines. Ces cinétiques seraient dans ces deux cas gouvernées essentiellement par la diffusion, à travers le film d'oxyde superficiel, de l'oxygène (résultant de la dissociation des molécules de CO_2 adsorbées) et par sa dissolution dans le métal. Le fait qu'on détecte la présence de carbone dans l'enceinte laboratoire et que les quantités de carbone déposées *sur l'échantillon* même soient très inférieures à la quantité stœchiométrique correspondant à la réaction (1) est à l'appui de cette interprétation.

TABLEAU II.

	Température d'essai (°C).						
	600.	650.	670.	700.	750.	800.	850.
Exposant n_{CO}	2,56	2,55	2,56	2,75	2,92	2,94	2,96
» n_{CO_2}	2,62	2,61	–	2,52	3	2,66	2,61
Constante de vitesse K_{CO}	0,018	0,045	0,155	0,483	1,46	4,04	5,32
» » K_{CO_2}	0,027	0,102	–	0,40	2,60	3,60	6,62

Par contre, aux températures élevées, où la dissociation de l'oxyde de carbone selon la réaction (2) est très faible, la réaction se fait obligatoirement par l'intermédiaire d'un stade d'adsorption superficielle des molécules de CO, suivi de leurs dissociations en espèces élémentaires. Ce stade d'adsorption et de dissociation contrôlerait la cinétique globale du phénomène aux hautes températures. Le carbone libéré donne naissance au carbure. L'oxygène se dissout dans le métal, sa vitesse d'apport étant trop faible vis-à-vis de la vitesse de diffusion dans le métal pour qu'il y ait édification d'un film de zircone.

(*) Séance du 22 mai 1967.

(1) Cette phase oxycarbure est caractérisée par des raies de diffraction très élargies dont les positions angulaires sont voisines de celles de la zircone quadratique. Elle peut s'interpréter comme se déduisant de la structure de la zircone quadratique par une insertion de carbone dans les sites octaédriques, la formule ZrO_2C correspondant à l'occupation de la totalité de ces sites [(2), (3)].

(2) J. P. GUERLET et P. LEUR, *Mém. Sc. Rev. Mét.*, 62, 1965, p. 151.

(3) J. P. GUERLET, *Thèse Doctorat ès Sciences physiques*, Paris, 1967.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique, C. N. R. S., 15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de la structure cristalline des zirconates alcalino-terreux à haute température.* Note (*) de MM. **Marc Foëx**, **Jean-Pierre Traverse** et Mme **Juliette Coutures**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude aux rayons X des zirconates de calcium, de strontium et de baryum du type $RZrO_3$ montre que ces trois composés présentent, à haute température, une structure cubique type pérovskite. Cette forme apparaîtrait au-dessus de 1600°C pour $CaZrO_3$ et de 1300°C pour $SrZrO_3$. $BaZrO_3$ resterait cubique à toute température.

Le zirconate de baryum $BaZrO_3$ présente à la température ambiante une structure cubique type pérovskite avec $a = 4{,}192_9$ Å [1]. La maille cristalline des zirconates de strontium et de calcium se déduit par déformation de la maille cubique idéale précédente, cette déformation étant particulièrement importante pour $CaZrO_3$. Le zirconate de strontium $SrZrO_3$ est orthorhombique avec $a = 5{,}792$ Å, $b = 5{,}812$ Å, $c = 8{,}196$ Å [2]. Le zirconate de calcium $CaZrO_3$ serait pseudo-monoclinique selon Megaw [3] ou Nadler et Fitzsimmons [4], avec comme paramètres, $a = c = 4{,}003$ Å, $b = 3{,}997$ Å, $\beta = 91°43$ ou orthorhombique selon Tilloca et Perez y Jorba [5] avec $a = 5{,}587$ Å, $b = 5{,}758$ Å, $c = 8{,}008$ Å.

Tableau I.

Diagramme de poudre (CuK_α) *vers* 2 000°C *des zirconates alcalino-terreux.*

	$CaZrO_3$.			$SrZrO_3$.			$BaZrO_3$.		
h, k, l.	*d* (Å).	$\frac{I}{I_0}$	*a* (Å).	*d* (Å).	$\frac{I}{I_0}$	*a* (Å).	*d* (Å).	$\frac{I}{I_0}$	*a* (Å).
1 0 0...	4,06	20	4,06	4,165	5	4,165	4,268	1	4,268
1 1 0...	2,885	100	4,08	2,955	100	4,179	3,01	100	4,257
1 1 1...	2,361	3	4,089	2,414	6	4,181	2,459	5	4,259
2 0 0...	2,047	20	4,094	2,090	43	4,180	$2{,}128_5$	85	4,257
2 1 0...	1,831	25	4,094	1,868	5	4,177	–	–	–
2 1 1...	$1{,}670_5$	40	4,092	1,707	45	4,181	1,739	60	$4{,}259_5$
2 2 0...	$1{,}448_5$	10	4,097	1,478	16	4,180	$1{,}504_5$	25	4,255
3 0 0... / 2 2 1...	1,366	10	4,098	–	–	–	–	–	–
3 1 0...	1,295	5	4,095	$1{,}322_5$	19	4,182	1,347	30	$4{,}259_5$
2 2 2...	1,186	2	4,108	$1{,}207_5$	3	4,183	1,228	5	4,254
3 2 1...	1,095	10	4,097	$1{,}118_5$	13	4,185	$1{,}139_5$	20	4,264

Nous avons étudié, à l'aide des rayons X, la structure des composés précédents jusqu'au-delà de 2 000°C [6], d'une part en établissant les spectres de Debye-Scherrer complets à différentes températures, d'autre part en suivant de 100 en 100°C le déplacement de certaines raies particulières de façon à déterminer la dilatation des produits suivant l'axe correspondant et ainsi de déceler les transformations susceptibles de se produire.

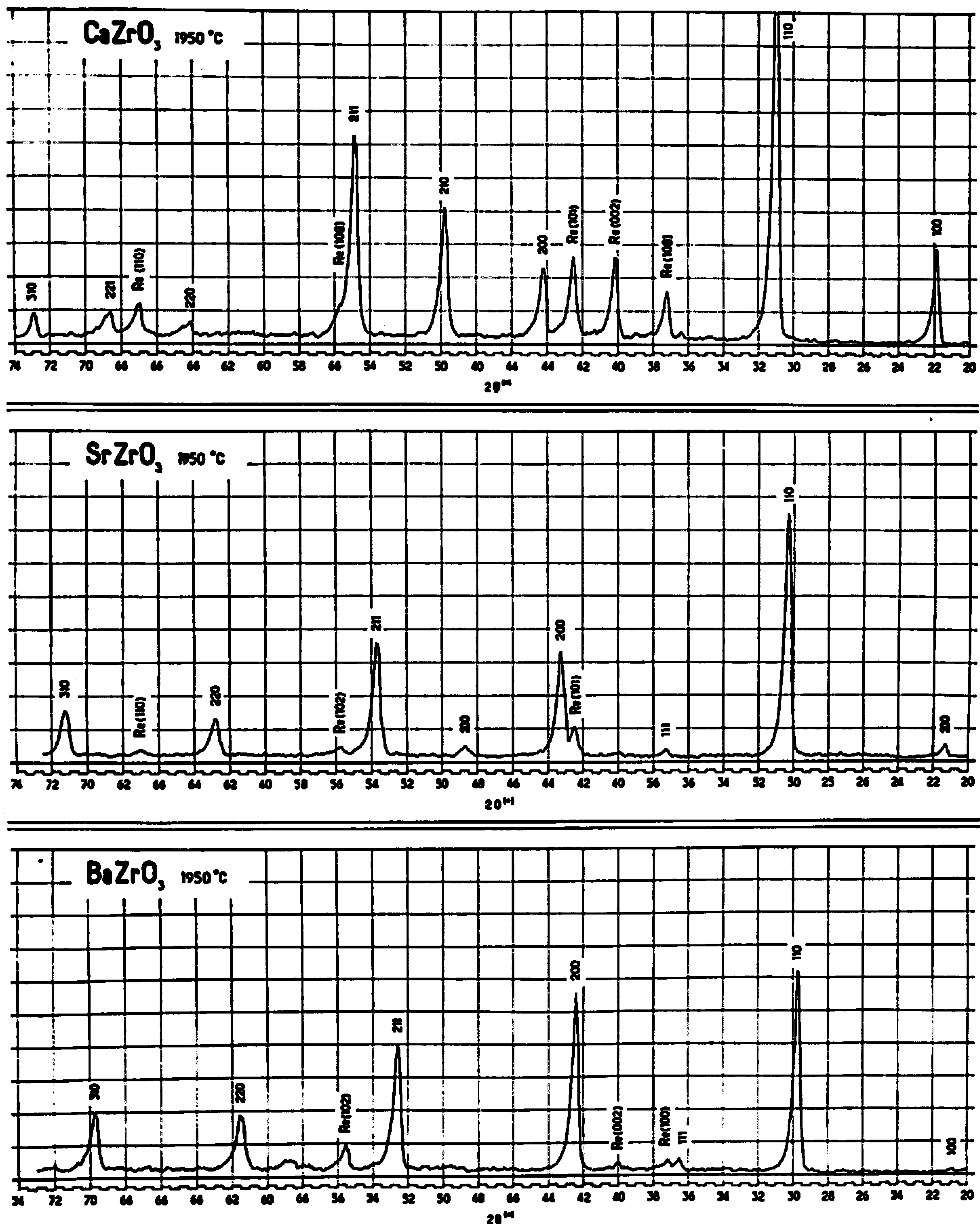


Fig. 1. — Spectres de Debye-Scherrer (Cu K_α) des zirconates alcalino-terreux à 1950°C.

Il faut bien noter que les trois courbes tracées (*fig.* 2) rendent essentiellement compte de l'évolution d'un paramètre de la maille cristalline, mais que la méthode employée ne permet pas une détermination précise des coefficients de dilatation, compte tenu des incertitudes inhérentes aux mesures effectuées à haute température.

Les spectres de Debye-Scherrer du zirconate de calcium se simplifient lorsqu'on monte en température chacun des groupes de raies observés à température ambiante tendant à se résoudre en une seule raie et à donner finalement un spectre correspondant à une maille cubique type pérovskite (tableau I, *fig.* 1).

La maille (orthorhombique) de $CaZrO_3$ se dilate de façon très différente suivant *a*, *b* ou *c*. Cependant, les raies 220 et 004 restent confondues à température ambiante comme à plus haute température et donnent

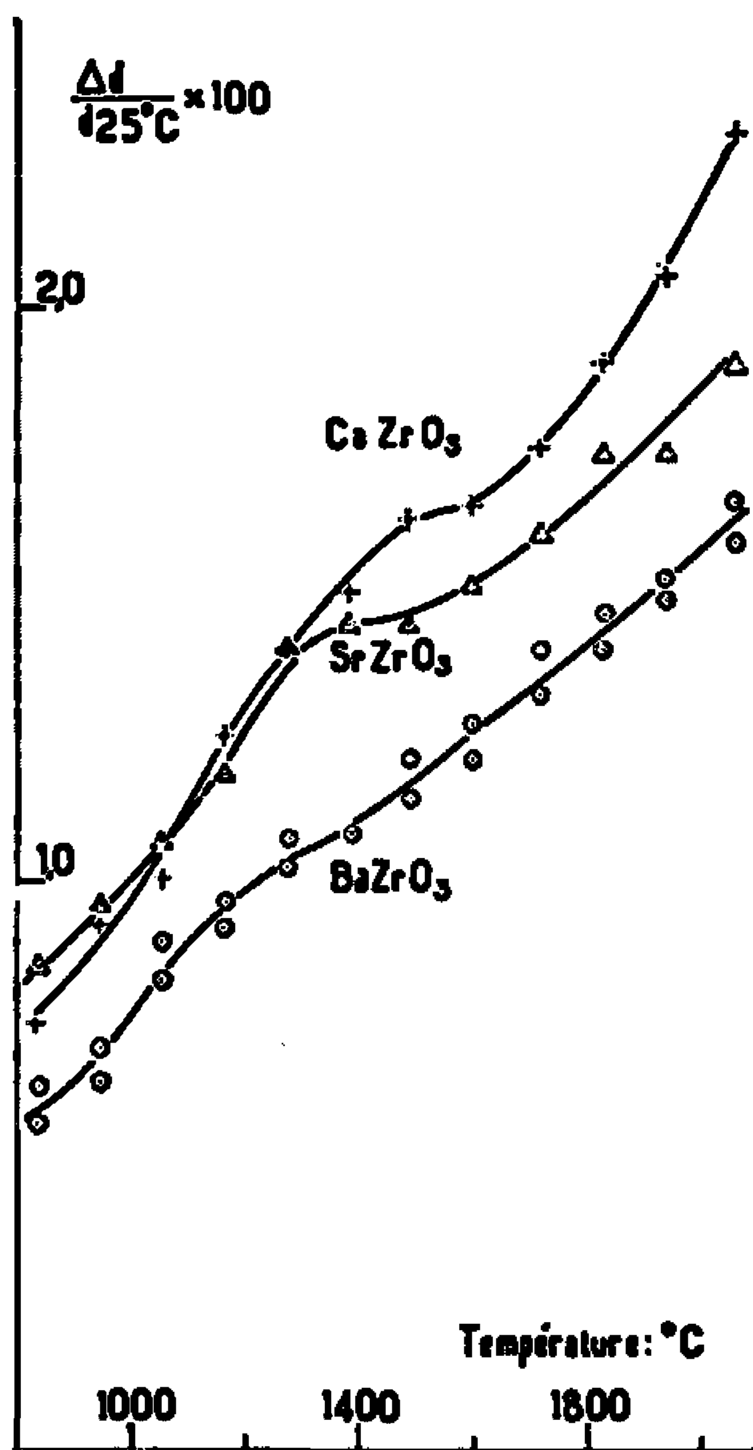


Fig. 2. — Dilatation linéaire pour 100 des zirconates alcalino-terreux selon 220-004 (formes orthorhombiques) et 200 (formes cubiques).

naissance à la raie 200 de la forme cubique. On a suivi le déplacement de ces raies en fonction de la température (*fig.* 2), la dilatation observée ainsi se rapprochant de la dilatation linéaire moyenne. La courbe obtenue présente une anomalie assez nette vers 1600°C, qui semble correspondre à l'apparition de la forme cubique, mise en évidence par ailleurs (*fig.* 1).

Le zirconate de strontium, porté à 2 000°C cristallise également sous la forme cubique type pérovskite (tableau I, *fig.* 1). La courbe de dilatation suivant le même axe que pour $CaZrO_3$, établie par la même méthode que ci-dessus fait apparaître pour une température de l'ordre de 1300°C (*fig.* 2), une anomalie semblable à celle décelée pour $CaZrO_3$. Toutefois, le phénomène est plus accusé que dans ce dernier cas et l'on observe nettement un palier séparant deux parties de courbes de pentes différentes.

Les anomalies mises en évidence dans le cas de $CaZrO_3$ comme dans celui de $SrZrO_3$ sont réversibles et il n'est pas possible d'obtenir à température

ambiante la forme cubique stable à haute température. On note le caractère relativement progressif des transformations précédentes qui ne semblent pas accompagnées de retards ou de phénomènes d'hystérésis très importants.

Le zirconate de baryum examiné dans le domaine 900-2 200°C conserve la même structure cubique pérovskite (tableau I, *fig.* 1) qu'à la température ambiante. La courbe de dilatation obtenue en suivant les raies 200 et 310 présente une allure relativement régulière, la légère anomalie observée vers 1100°C restant douteuse. Il convient de noter que lorsqu'on monte en température, les raies d'indice (100), (111), (210), (311), deviennent de plus en plus faibles et tendent à disparaître alors que les autres raies s'affermissent ou se maintiennent en intensité relative, ce phénomène est particulièrement net vers 2 000°C, le spectre obtenu étant alors très proche de celui correspondant à une structure cubique centrée.

(*) Séance du 22 mai 1967.

(1) SWANSON, GILFRICH et UGRINIC, National Bureau of Standards, *Standard X Ray Diffraction Powder Patterns*, Circular 539, n° 5, 1955, p. 8.

(2) National Bureau of Standards, *Standard X-ray diffraction Powder Patterns*, Circular 539, n° 9, 1959, p. 51.

(3) H. D. MEGAW, *Proc. Phys. Soc.* (London), 58, 1946, p. 133.

(4) M. R. NADLER et E. S. FITZSIMMONS, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 38, 1955, p. 214.

(5) C. TILLOCA et M. PEREZ Y JORBA, *Revue internationale des Hautes températures et des Réfractaires*, 1, 1964, p. 331.

(6) M. FOËX et J. P. TRAVERSE, *Revue internationale des Hautes températures et des Réfractaires*, 3, 1966, p. 429.

(Laboratoire des Ultra-Réfractaires
du Centre National de la Recherche Scientifique,
B. P. n° 13, *Montlouis, Pyrénées-Orientales.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et étude d'une phase* Re—Cu—O *dérivée de* ReO_3 *par insertion de cuivre.* Note (*) de MM. **Jean Cloarec, Alfred Deschanvres** et **Bernard Raveau**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'action du cuivre sur l'oxyde ReO_3 en dessous de 260° conduit à une phase cubique de composition définie $CuRe_4O_{12}$. La stabilité thermique de cette phase est médiocre, elle se décompose dès 300° en oxyde ReO_2 monoclinique et perrhénate cuivrique.

Parmi les métaux de transition, le cuivre possède un caractère particulier du fait de l'existence de ses deux degrés d'oxydation Cu(I) et Cu(II). Le cuivre peut donc présenter des analogies avec les alcalins (Li, Na) et l'argent, c'est le cas pour les bronzes oxygénés de vanadium $Cu_xV_2O_5$ [1] et de tungstène Cu_xWO_3 [2]. L'oxyde de rhénium ReO_3 présentant au centre de sa maille un site interstitiel possible, nous avons pensé qu'il serait intéressant d'introduire du cuivre dans la maille ReO_3 pour obtenir un bronze de type perowskite. C'est dans ce but que nous avons étudié la réduction de l'oxyde ReO_3 par le cuivre métallique.

Les réactions ont été étudiées de la façon suivante : on réalise des mélanges d'oxyde ReO_3 et de cuivre pulvérulent : ReO_3, x Cu. Ces mélanges finement broyés sont chauffés en tube scellé sous vide dans un intervalle de température compris entre 240 et 280°, l'oxyde ReO_3 étant instable au-dessus de 300°. Les temps de chauffage varient entre 24 h et plusieurs jours, plusieurs broyages et recuits sont effectués au cours des réactions.

Pour les différentes compositions ReO_3, x Cu, l'analyse par diffraction X des produits obtenus à 240°C donne les résultats suivants :

$x < 0{,}25$: $Cu_{0,25}ReO_3$ (TF) + ReO_3 en excès (F à f) + ReO_2 (α) (tf) + $(ReO_4)_2Cu$ (tf),
$x = 0{,}25$: $Cu_{0,25}ReO_3$ (TF) + ReO_2 (α) (*f*) + $(ReO_4)_2Cu$ (f),
$x > 0{,}26$: $Cu_{0,25}ReO_3$ (TF) + Cu en excès ReO_2 (α) (*f*) + $(ReO_4)_2Cu$ (f).

On constate au cours de ces réactions l'apparition d'une nouvelle phase $Cu_{0,25}ReO_3$ isomorphe de l'oxyde ReO_3, et qui se présente sous la forme d'une poudre bleu foncé. Les distances interréticulaires correspondant aux principales réflexions sont données dans le tableau suivant :

d_{hkl}	3,685	2,604	2,126	1,848	1,647	1,501
I..........	TF	TF	mF	F	F	F
hkl........	100	110	111	200	210	211

Cette phase isomorphe de l'oxyde ReO_3 s'indexe dans le système cubique avec pour paramètre $a = 3{,}68 \pm 0{,}02$ Å. La valeur de ce paramètre déterminée par la méthode de Bradley et Jay ne varie pas en fonction de la teneur en cuivre des composés de départ.

Ces résultats appellent plusieurs remarques :

1° L'invariance du paramètre a du composé $Cu_{0,25}ReO_3$ et l'apparition de l'oxyde ReO_3 pour $x < 0{,}25$ et de cuivre pour $x > 0{,}25$ montrent que la phase obtenue n'a pas les caractères d'une solution solide mais d'un composé défini $CuRe_4O_{12}$. La faible stabilité thermique de cette phase n'a pas permis la préparation de monocristaux et les mesures d'intensité sur les diagrammes de poudre ne permettent pas de préciser l'apparition d'un ordre éventuel dans la répartition des atomes de cuivre.

2° Même à 240°, le composé $Cu_{0,25}ReO_3$ n'apparaît pas seul. En effet, dès cette température, il y a décomposition partielle en perrhénate cuivrique et $ReO_2(\alpha)$ monoclinique.



$$CuRe_4O_{12} \rightarrow Cu(ReO_4)_2 + 2ReO_2(\alpha).$$

Cette décomposition qui augmente avec la température entre 240 et 280° peut être considérée comme une véritable réaction de dismutation.

L'apparition de ces produits de décomposition empêche d'isoler le composé $Cu_{0,25}ReO_3$, mais confirme sa composition. Le perrhénate étant aisément soluble dans l'eau, nous avons pu le doser par la méthode au nitron et confirmer ainsi la composition $Cu_{0,25}ReO_3$. Cette réaction de décomposition est intéressante car elle met en évidence la forme monoclinique $ReO_2(\alpha)$ qui n'a été obtenue jusqu'ici que par décomposition du perrhénate d'ammonium ou déshydratation du bioxyde hydraté [(3), (4), (5)].

A plus haute température, le système obtenu par décomposition de $CuRe_4O_{12}$ évolue de façon complexe. Après un chauffage à 360° il apparaît en phases fortes de l'oxyde ReO_3 et $CuReO_4$. Cette nouvelle phase a été difficile à isoler. L'oxyde ReO_3 étant instable au-dessus de 300°, nous n'avons pu l'obtenir par action directe de ReO_3 sur l'oxyde CuO. Par contre, la réduction du perrhénate cuivrique par le cuivre métallique la donne par une réaction pratiquement totale :



$$(ReO_4)Cu + Cu \rightarrow 2\,CuReO_4.$$

Tout comme le perrhénate cuivrique, cette phase s'hydrate facilement et les raies de l'hydrate sont obtenues sur le diagramme de poudre. La composition de cette nouvelle phase $CuReO_4$ permet alors d'expliquer la curieuse réapparition de l'oxyde de ReO_3 après un chauffage à 360°C. On peut en effet proposer le schéma suivant :



$$4\,Cu_{0,25}ReO_3 \xrightarrow{240-280°} Cu(ReO_4)_2 + 2ReO_2(\alpha)$$

à 360°, le perrhénate cuivrique est à son tour décomposé en $CuReO_4$, Re_2O_7 et O_2 :



$$Cu(ReO_4)_2 \rightarrow CuReO_4 + 1/2\,Re_2O_7 + 1/4\,O_2.$$

Au refroidissement, la phase gazeuse ($Re_2O_7 + 1/2\ O_2$) réoxyde ReO_2 en ReO_3 :



$$Re_2O_7 + 1/2\ O_2 + 2\,ReO_2 \rightarrow 4\,ReO_3.$$

En conclusion, l'étude de la réduction de l'oxyde ReO_3 par le cuivre métallique n'a pas permis de mettre en évidence de composé non stœchiométrique de type bronze Cu_xReO_3. Cette non-réactivité s'explique sans doute en partie par la température trop basse à laquelle nous opérons, par suite de l'instabilité thermique de l'oxyde ReO_3. Cependant l'obtention d'un composé défini $Cu_{0,25}ReO_3$ dont le paramètre a est légèrement contracté par rapport à celui de l'oxyde ReO_3 est intéressante car elle permet de distinguer le cuivre d'autres métaux comme les alcalins (Li, Na) et l'argent qui réduisent directement ReO_3 en ReO_2 (β) orthorhombique avec formation de perrhénate



$$2\,ReO_3 + M \rightarrow ReO_4M + ReO_2\,(\beta).$$

(*) Séance du 22 mai 1967.

(1) A. Casalot, A. Deschanvres, P. Hagenmuller et B. Raveau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1730.

(2) L. E. Conroy et M. J. Sienko, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 4048.

(3) A. Deschanvres, *Thèse*, Paris, 1959.

(4) P. Gibart, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 389 et 4237; 261, 1965, p. 1525.

(5) S. Tribalat, M. L. Jungfleisch et D. Delafosse, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1965 et 2109.

(*Laboratoire de Chimie minérale industrielle, Faculté des Sciences de Caen, Calvados.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Décomposition thermique du trioxyde de xénon.* Note (*) de MM. **Paul Allamagny** et **Michel Langhenard** (1), présentée par M. Henri Moureu.

Le trioxyde de xénon connu depuis plusieurs années maintenant, a donné lieu à peu d'études tant sur ses propriétés physiques que chimiques. Cette lacune s'explique aisément par le caractère explosif de ce composé. A cet égard, le comportement de cet oxyde vis-à-vis de la température nous a paru intéressant à étudier.

Le trioxyde de xénon XeO_3 est obtenu facilement par évaporation de sa solution aqueuse résultant de l'hydrolyse du tétra ou de l'hexafluorure de xénon [(2) à (5)]. Il se présente, au fond du tube de dessiccation, sous la forme d'un solide cristallin blanc. Afin de le manipuler le moins possible, il est préparé *in situ* dans le dispositif expérimental.

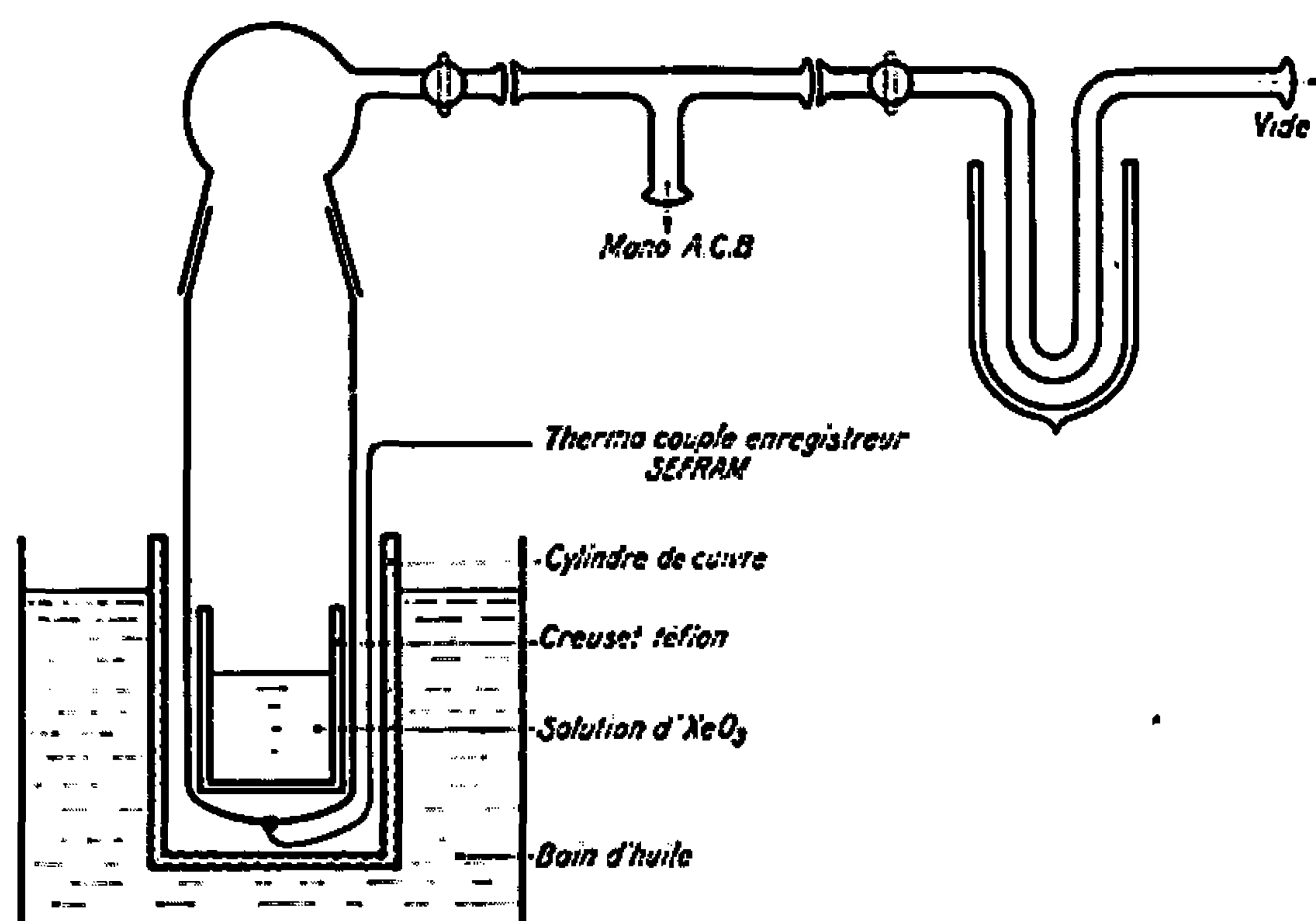


Fig. 1.

Celui-ci est constitué d'un tube de verre, fermé à une extrémité, contenant un petit creuset de « téflon » rempli de solution aqueuse de XeO_3. L'autre extrémité est reliée par l'intermédiaire d'un tube en U à un groupe de pompage (*fig.* 1). Ce tube en U sera plongé dans un dewar d'azote liquide lors de la déshydratation. Un rodage permet de relier l'ensemble ou partie du montage à un manomètre électronique A. C. B. Le tube réactionnel est conçu de façon à pouvoir être isolé en fin de manipulation, et permettre l'analyse chromatographique des composés gazeux éventuellement formés.

Le chauffage est assuré par un bain d'huile. Un cylindre de cuivre permet, non seulement d'obtenir une régulation thermique, mais aussi d'isoler le tube contenant XeO_3, en cas d'une décomposition explosive.

Un thermocouple est également logé dans le cylindre et permet l'enregistrement graphique de la température.

La manipulation a lieu en trois étapes :

— Obtention de XeO_3, par évaporation à température ambiante de 1 cm^3 de solution aqueuse contenant 10 g de trioxyde par litre. Pendant toute la durée de cette manipulation (environ 2 h), le tube en U est maintenu à —196°C.

— Le piège cryogénique et le groupe de pompage sont ensuite isolés du reste du montage, et le chauffage mis en marche. La montée en

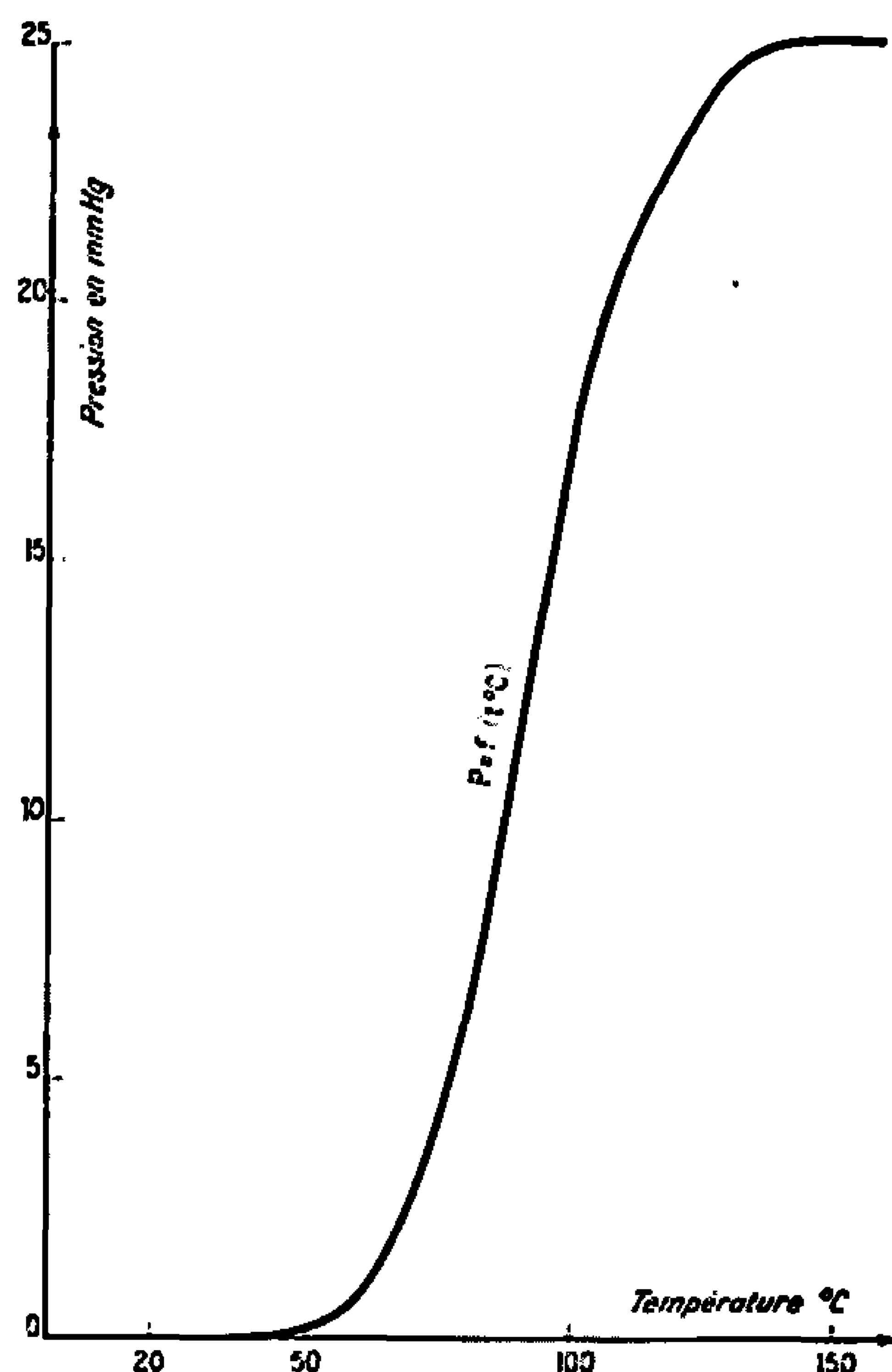


Fig. 2. — Décomposition thermique de XeO_3.

température est de 60°/h. Un enregistreur « Sefram », relié au manomètre électronique A. C. B. suit la variation de la pression en fonction du temps, parallèlement un autre enregistreur inscrit la montée en température.

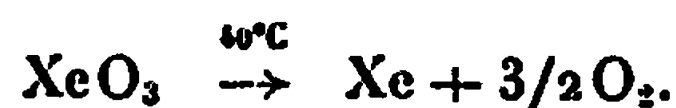
— Le dégagement gazeux terminé, le tube réactionnel est isolé et son contenu gazeux analysé par chromatographie.

La courbe $P_{mm} = f(t°C)$ (*fig.* 2) montre une décomposition régulière sans accident, pouvant mettre en évidence d'éventuels intermédiaires. Cette décomposition commence dès 40°C et s'achève à 140°C. Elle est totale et toute la phase solide a été décomposée.

Le chromatogramme (*fig.* 3) manifeste deux pics, le premier d'oxygène et le second de xénon. Le rapport de la longueur de ces pics donne au rapport, O_2/Xe, une valeur de 1,48 (valeur théorique : 1,5) correspondant

à la proportion molaire des constituants de la molécule d'XeO_3. De plus, l'analyse chromatographique révèle la présence de 9,6 mg de gaz en fin de réaction pour une prise d'essai de 10 mg de XeO_3 solide.

La décomposition est donc particulièrement simple et peut se traduire par la réaction :



$$XeO_3 \xrightarrow{40^\circ C} Xe + 3/2\,O_2.$$

La fragilité thermique de XeO_3, mise ainsi en évidence, n'a rien de surprenant de la part d'un composé dont le caractère explosif est bien

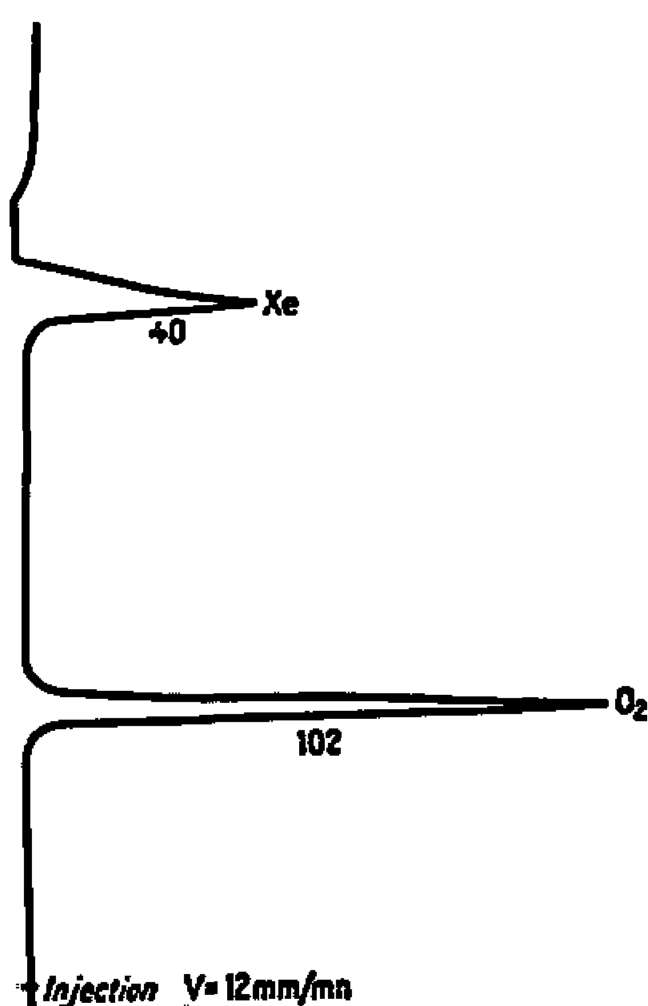


Fig. 3. — Analyse chromatographique des gaz obtenus par décomposition thermique de XeO_3. Xe % = 40,3 %; $O_2(XeO_3)$ % = 59,7 %.

déterminé; mais, ce qui est particulier, c'est que cette décomposition commence à une température très basse, et qu'elle soit aussi calme et régulière, contrairement aux observations de certains auteurs [(2), (4), (6), (7)].

(*) Séance du 3 mai 1967.

(1) Cette étude a été faite avec la collaboration technique de MM. Dognin et Guignard et la participation financière de la Direction des Recherches et Moyens d'Essais.

(2) Williamson et Koch, *Science*, 139, 1963, p. 1046.
(3) Appelman et J. G. Malm, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 2141.
(4) Malm, Selig, Jortner et Rice, *Chem. Rev.*, 65, 1965, p. 199.
(5) Dudley, Gard et Cady, *Inorg. Chem.*, 2, 1963, p. 228.
(6) Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 816.
(7) Gunn, *Noble Gas Compounds*, p. 149.

(Société l'Air Liquide, Laboratoires Centraux « L.C.G. », 28, rue de la Grange-aux-Belles, Paris, 10e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *La réaction du dioxyde de carbone pur sur le monocarbure d'uranium : Influence de la température.* Note (*) de MM. **Claude Moreau** et **Joseph Philippot**, transmise par M. Louis Néel.

Le comportement dans l'anhydride carbonique pur d'un monocarbure d'uranium massif est étudié entre 500 et 1200°C sous une pression de gaz d'environ 1 bar.

Il a été possible d'atteindre des durées et des taux d'oxydation élevés sans provoquer la désagrégation de l'échantillon. On s'aperçoit alors que la réactivité de ce matériau dans le gaz carbonique est très faible. Dans l'intervalle 500-900°C, la loi d'oxydation est linéaire avec une énergie d'activation de 17 000 cal/mole qui reste constante en dépit d'un ralentissement de la réaction vers 650°C. Au-delà de 1000°C, le régime devient parabolique et l'énergie d'activation atteint la valeur de 42 500 cal/mole.

L'apparition d'alliages uranium-carbone coulés par fusion sous bombardement électronique, de composition voisine de la stœchiométrie et de microstructure pratiquement exempte de fissuration, a rendu beaucoup plus sûres les études du comportement de ce matériau dans les différents gaz oxydants.

Dans le cas de la réaction avec le dioxyde de carbone, les résultats antérieurs fort dispersés [(1) à (5)], semblaient dépendre de l'origine du matériau utilisé et de la préparation des échantillons. De plus, la désagrégation plus ou moins précoce du carbure, rendait la réaction impossible à étudier au-delà d'un degré d'avancement très faible (quelques pour-cent en général).

L'emploi du nouveau matériau nous a permis d'accroître considérablement la durée de cette réaction sans qu'il y ait effritement et ainsi d'en compléter l'étude cinétique.

La précaution majeure, après avoir choisi un lingot de départ exempt de toute fissuration, concerne le découpage en petits échantillons. Les méthodes classiques, tronçonnage, rectification, sont génératrices de contraintes mécaniques et de microfissures. On peut y remédier, soit en éliminant par polissage les zones de l'échantillon risquant d'être perturbées, soit, comme dans cette étude, en ayant recours à un usinage ultrasonique qui préserve l'édifice cristallin. A partir d'un alliage titrant 5,1 % de carbone (donc, contenant un peu de UC_2), on obtient ainsi des parallélépipèdes dont les dimensions sont de l'ordre de $5 \times 10 \times 10$ mm. Après polissage superficiel et traitement durant 3 h environ sous un vide de 10^{-5} mm à la température de l'expérience, ces échantillons sont soumis à l'action du dioxyde de carbone pur, entre 500 et 1200°C, dans une thermobalance, suivant une technique déjà utilisée (6).

Cet appareil permet simplement de contrôler le déroulement de la réaction et de s'assurer que le matériau reste bien cohérent. Le produit formé étant en effet, constitué d'un mélange de dioxyde d'uranium et de carbone libre, une réaction parasite d'oxydation partielle de ce dernier se

superpose à la réaction principale au-dessus de 600°C et rend les thermogrammes inutilisables. Les vitesses de réaction ont donc été calculées par voie micrographique. La pression du gaz, au-dessous de 900°C, est fixée à 700 mm. L'atmosphère est statique. Au-dessus de 900°C, il a été nécessaire d'utiliser une circulation de gaz à la pression atmosphérique pour éliminer les quantités importantes de monoxyde de carbone formé. La réaction a été suivie durant 70 h aux températures inférieures à 750°C; cette durée pouvant d'ailleurs être notablement dépassée.

L'examen des courbes représentant l'épaisseur *e* du carbure consommé en fonction du temps, permet de distinguer deux intervalles de températures.

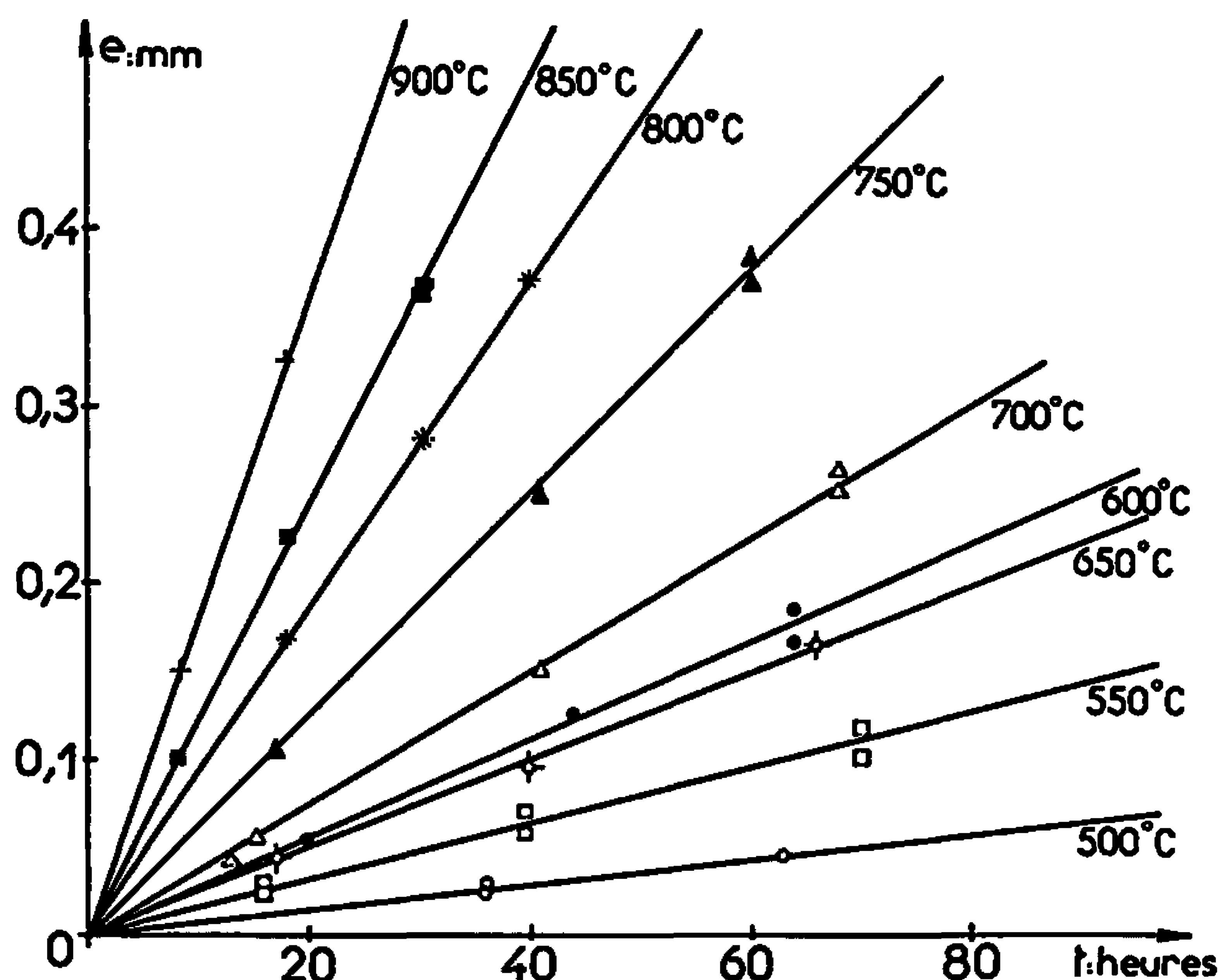


Fig. 1.

De 500 à 900°C, le régime d'oxydation est linéaire : $e = kt$, k étant la constante de vitesse (*fig.* 1). Cependant, entre 600 et 650°C, il se produit un brusque ralentissement de la réaction qui correspond d'ailleurs à une variation de morphologie du produit formé : en dessous de 600°C, le mélange $UO_2 + C$ reste pulvérulent et non adhérent; au-dessus de 650°C, il devient compact et reste fixé au substrat, sans cependant constituer une véritable barrière de diffusion, puisque la loi d'oxydation reste bien linéaire.

Il peut s'agir d'une inhibition de la réaction principale par la pression partielle de l'oxyde de carbone qui, à partir de ces températures, commence à se former par oxydation du carbone libre. La cassure qui apparaît sur la courbe 2 *a*, $\log k = f(1/T)$ (T étant la température absolue), met en évidence ce phénomène. On voit cependant que l'énergie d'activation reste constante de 500 à 900°C. Elle est égale à 17 kcal/mole^{-1}, valeur déjà signalée par Antill et Peakall [2].

A partir de 1000°C, comme nous l'avons déjà observé aux températures élevées pour les réactions UC + O_2 et UC + H_2O, le régime d'oxydation devient parabolique : $e^2 = k't$. Il existe toutefois une période initiale non

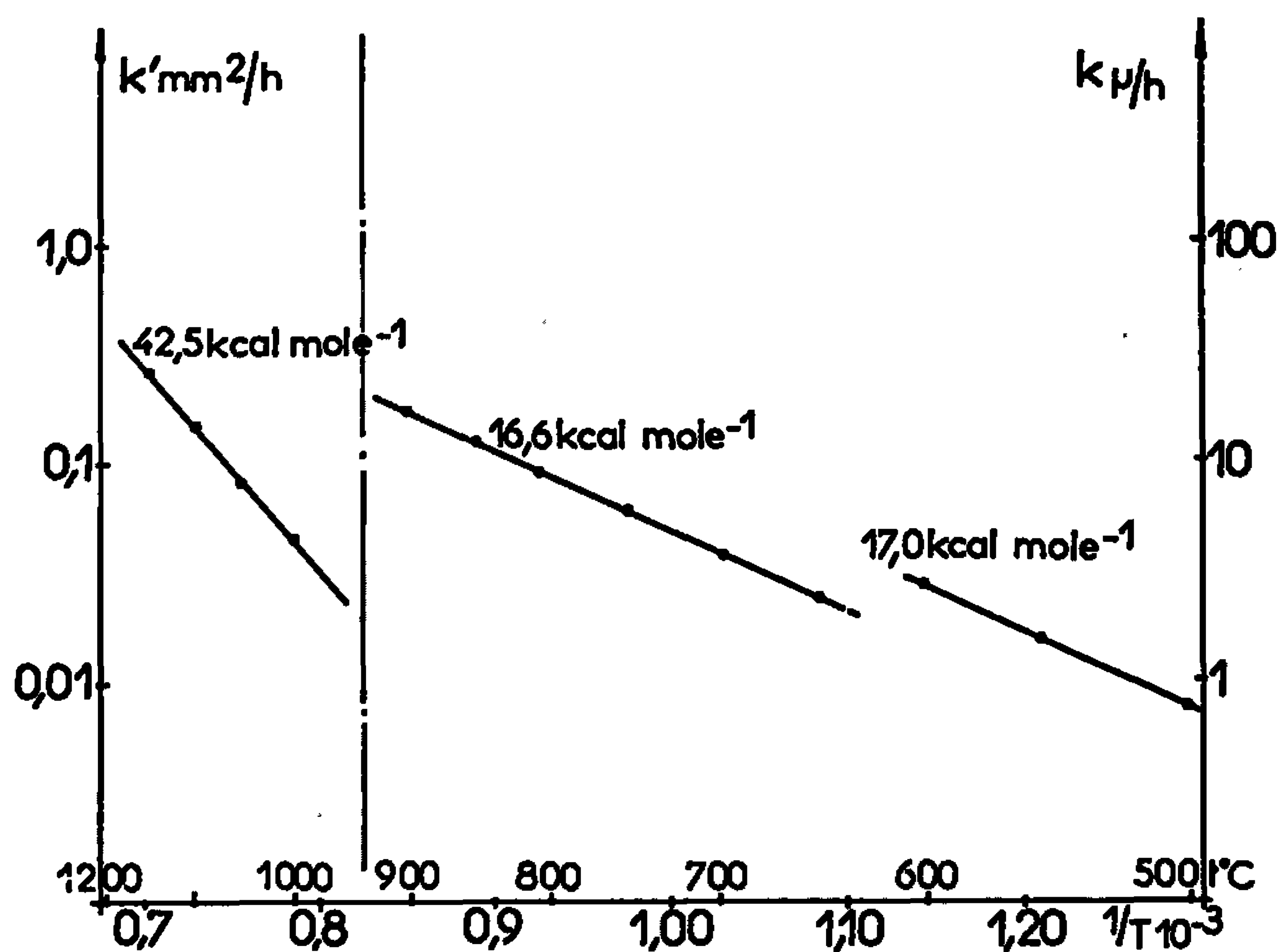


Fig. 2 *b*. Fig. 2 *a*.

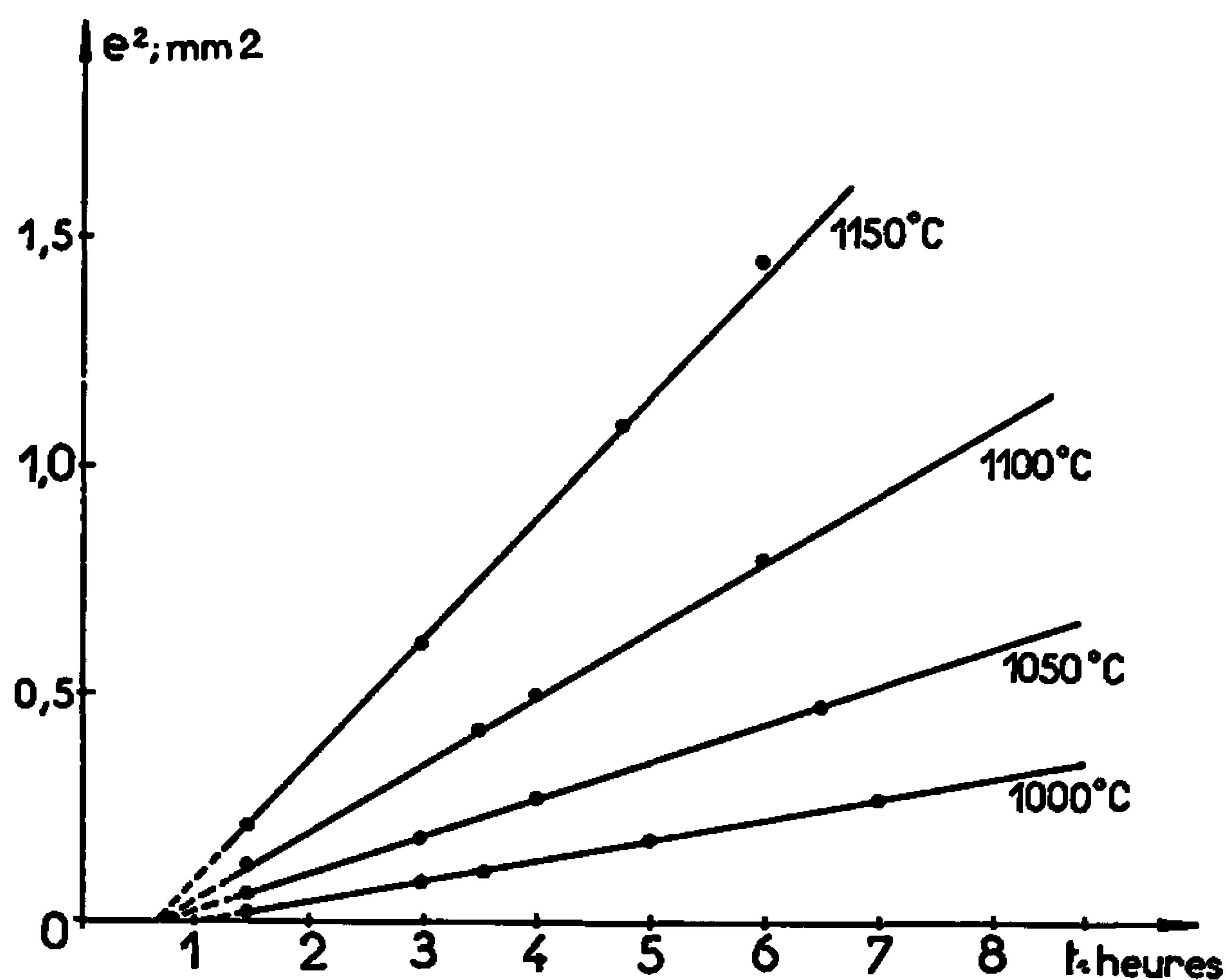


Fig. 3.

représentée sur les courbes (*fig.* 3), pendant laquelle la vitesse est plus faible. Sa durée décroît quand la température s'élève. La figure 2 *b* montre que l'énergie d'activation est bien définie; elle atteint la valeur élevée de 42,5 kcal/mole^{-1}. Il s'agit donc vraisemblablement dans ce domaine de température d'un mécanisme réactionnel gouverné par une diffusion des anions O^{2-} dans l'oxyde formé plus ou moins stœchiométrique.

En résumé, il a donc été possible, par une sélection du matériau initial et par le choix des méthodes de mise en forme des échantillons, de faire réagir à toute température le carbure d'uranium sur le gaz carbonique jusqu'à des taux élevés de consommation, sans qu'il subisse de désagrégation ni d'oxydation accélérée concomitante. *A fortiori*, pourrait-on sans doute éviter, pour des pièces de dimensions plus importantes que celles de nos échantillons, cette fâcheuse tendance à l'effritement, qui constitue encore l'un des plus graves obstacles à la mise en œuvre du carbure d'uranium dans un réacteur refroidi au dioxyde de carbone. Il faudra alors retenir que la réactivité du carbure d'uranium dans le dioxyde de carbone est très faible : à 700°C, par exemple, sa vitesse de consommation n'est que 3,7 $\mu.h^{-1}$ contre 310 $\mu.h^{-1}$, dans les mêmes conditions opératoires, en présence d'oxygène [6], soit 85 fois moindre.

(*) Séance du 8 mai 1967.

(1) E. W. Murbach et W. D. Turner, NAA-SR-7482, 1961.
(2) K. A. Peakall et J. E. Antill, *J. Less-Common Metals*, 4, 1962, p. 426-435.
(3) R. Desrues, Païdassi et R. Darras, *New nuclear materials including non-metallic fuels*, Vienne, 1963, p. 447-476.
(4) T. Atoda et coll., *Symposium on carbides in nuclear energy*, Harwell, 1963, Paper B 2.
(5) I. A. Menzies et K. N. Strafford, *J. M. N.*, 21, n° 3, 1967, p. 287-301.
(6) J. Besson, C. Moreau et J. Philippot, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4079.

(*Centre d'Études Nucléaires de Grenoble*, B. P. n° 269.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Photooxydes « benzo » des anthracènes dialcoxylés en 1-4. Leur photoisomérisation en bis-époxydes.* Note (*) de MM. **Jean Rigaudy, Nissim Claude Cohen** et **Nguyen Kim Cuong**, transmise par M. Charles Dufraisse.

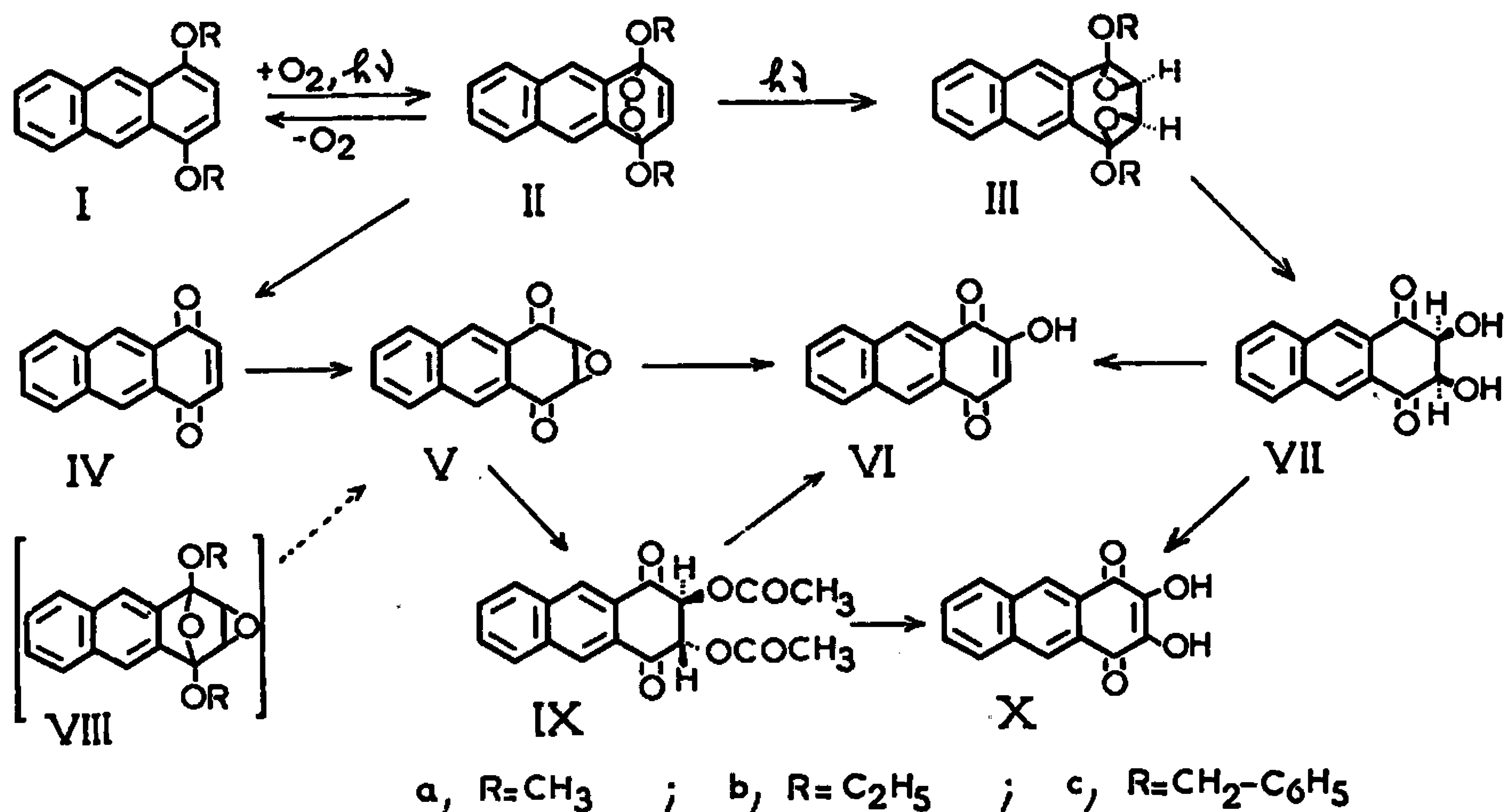
De même que le diméthoxy-1.4 anthracène I*a*, le diéthoxy-1.4 et le dibenzyloxy-1.4 anthracènes, I*b* et I*c*, fournissent des photooxydes très peu stables, de structure « benzo » II. Sous l'effet d'une irradiation ultérieure, ces photooxydes s'isomérisent en bis-époxydes III, lesquels s'hydrolysent d'une manière exceptionnellement facile en dihydroxy-dicétone VII. Celle-ci a été transformée en anthraquinones-1.4, respectivement monohydroxylée en 2, VI, ou dihydroxylée en 2.3, X, qu'on a préparées indépendamment de façon inédite à partir de l'époxyde V.

L'introduction de deux méthoxyles en 1-4 sur le noyau de l'anthracène ou sur celui du diphényl-9.10 anthracène a pour conséquence d'orienter la fixation photochimique de l'oxygène exclusivement vers ces sommets, et les photooxydes « benzo » tels que II *a*, qui se forment alors, sont beaucoup moins stables que les habituels endoperoxydes « méso » (1).

Il pouvait paraître superflu d'examiner l'effet d'autres substituants alcoxyles semblablement placés, toutefois on avait anciennement constaté qu'en série mésodiphénylée le remplacement des méthoxyles par des restes éthoxyles et surtout benzyloxyles se traduisait par un net accroissement de la stabilité à l'état solide des photooxydes (2). Nous avons par suite soumis à notre technique de photooxydation dans l'éther à — 50° [*voir* (1)] le diéthoxy-1.4 et le dibenzyloxy-1.4 anthracènes, I*b* et I*c* (3). Dans ces conditions, nous avons bien obtenu, sous forme de cristaux incolores, les deux photooxydes correspondants, II *b* et II *c*, qui n'avaient pu être isolés auparavant (3), mais ils ne sont pas plus stables que II *a*. Leur dissociation s'amorce dès la température ordinaire ainsi que l'indique le jaunissement rapide des cristaux, et l'on a vérifié, qu'en solution dans l'éther, la régénération du composé anthracénique de départ s'effectue, dans les deux cas, à une vitesse sensiblement égale à celle qui avait été trouvée pour II *a* (3) (temps de demi-durée de vie à 20°, $t_{1/2} \simeq 15$ mn).

Leur nature photooxydique est suggérée par la luminescence jaune vert caractéristique (1) qui accompagne leur décomposition instantanée sur bloc (vers 128-130° pour II *b*, 120-140° pour II *c*). En outre, de même que pour II *a*, la localisation en 1-4 du pont épidioxyde est établie tout d'abord par le caractère naphtalénique de l'absorption ultraviolette [éther, λ_{max} en mμ (log ε), II *b* : 232 (4,94), 270 (4,05), 280 (3,74), 290 (3,40); II *c* : 232 (5,05), 270 (3,93), 280 (3,87), 290 (3,60)] et en second lieu par la grande facilité de l'hydrolyse acide en anthraquinone-1.4, IV, qu'on a recueillie chaque fois en rendement presque intégral (95 %) après traitement par HCl 0,2 N de solutions photooxydées de I *b* ou de I *c* dans le tétrahydrofuranne (THF).

La présence dans ces photooxydes « benzo » d'un système naphtalénique absorbant dans le proche ultraviolet les rend beaucoup plus aptes que les photooxydes « méso » à subir, dans les conditions généralement utilisées pour la photooxydation [récipients de pyrex : λ transmises $\geqq$ 280 mμ] une excitation directe et par suite des transformations photochimiques ultérieures. Effectivement, en prolongeant, après décoloration, l'irradiation en présence d'oxygène (lampe extérieure « Philips SP 500 ») d'une solution éthérée du dérivé dibenzyloxylé I *c* (10 g/l), maintenue à — 50° dans des récipients en « pyrex », on a constaté la précipitation lente d'un composé



différent du photooxyde II *c*, se décomposant instantanément sur bloc vers 162°, mais sans luminescence. Ce composé est, tout comme le photooxyde II *c*, très sensible à l'hydrolyse et n'a pu de ce fait être recristallisé; son analyse centésimale indique toutefois qu'il s'agit d'un isomère du photooxyde II *c* [$C_{28}H_{22}O_4$, calculé %, C 79,60, H 5,25; trouvé %, C 79,5, H 5,5]. De plus son absorption ultraviolette [éther, λ_{max} en mμ (log ε) : 232 (4,83), 253 (4,35), 265 (4,05), 280 (3,77), 292 (3,69)] dénote la persistance du motif naphtalénique tandis qu'en infrarouge on ne trouve pas de bandes qui puissent correspondre à des hydroxyles ou à des carbonyles. Ces observations conduisaient à envisager pour le nouvel isomère la formule bis-époxydique III *c*, du type de celles qui ont été attribuées aux « isooxydes » des cyclopentadiènes ou des fulvènes polyarylés [4]. Le caractère photochimique de cette isomérisation était en outre prouvé par le fait qu'on l'accélérait considérablement en substituant des récipients en « vycor » (λ transmises $\geqq$ 210 mμ) aux récipients en « pyrex » précédemment utilisés, ou au contraire qu'on la supprimait totalement en interposant entre la source et le vase réactionnel une solution de KNO_2 arrêtant les radiations de longueurs d'onde inférieures à 400 mμ.

Les résultats étaient sensiblement analogues dans les deux autres cas, mais les photoisomères obtenus paraissaient plus fragiles encore que le précédent; ils n'ont pu être analysés. III *a*, $C_{16}H_{14}O_4$, F_{inst} 190-200° (décomp); III *b*, $C_{18}H_{18}O_4$, F_{inst} 195-200° (décomp).

Là aussi, nous avons pris avantage de l'extrême facilité de l'hydrolyse acide pour apporter une confirmation de la constitution bis-époxydique III des photoisomères. Traités à l'abri de l'oxygène par une solution aqueuse de HCl 0,2 N, ceux-ci fournissent en effet, en rendements élevés [95 % pour III *c*, 70 à 75 % pour III *a* et III *b*], un composé en cristaux beiges, F_{inst} 226-227° (acétonitrile), très altérable à l'air et qui a toutes les propriétés attendues d'un stéréoisomère, tel que VII, du dihydroxy-2.3 dioxo-1.4 tétrahydro-1.2.3.4 anthracène, $C_{14}H_{10}O_4$. L'analyse centésimale, le spectre infrarouge [en huile de vaseline, ν_{CO} 1700 cm^{-1}; ν_{OH} 3 370 et 3 405 cm^{-1}] et le spectre R. M. N. [en particulier : 1 singulet (2 H alicycl.) à $\delta = 4,75.10^{-6}$] s'accordent avec cette structure, de même que l'autoxydation qui est particulièrement rapide en présence de soude et qui aboutit intégralement à la dihydroxy-2.3 anthraquinone-1.4, X, F_{inst} (bloc d'or) : 368-370° [F d'après (5) : 332°]. Elle justifie également la déshydratation en hydroxy-2 anthraquinone-1.4, VI, F_{inst} (bloc d'or) : 250-252° [F d'après (6) : 243°] qu'on observe en chauffant le produit d'hydrolyse dans une solution à 5 % de H_2SO_4 concentré dans l'acide acétique. Ces deux hydroxy-anthraquinones ont été identifiées à des échantillons de référence, préparés ainsi qu'on le verra plus loin.

Dans les bis-époxydes III les deux cycles époxydes doivent se situer en *cis* l'un par rapport à l'autre (4); leurs hydrolyses s'effectuant très vraisemblablement au niveau des carbones acétaliques C_1 et C_4, il est par suite fort probable que le stéréoisomère auquel elles aboutissent est celui qui comporte les deux OH en *cis*, c'est-à-dire VII. Toutefois nous n'avons pu en fournir une démonstration indépendante en raison de l'instabilité de ce composé. Il faut ajouter que dans le cas de III *c*, l'alcool benzylique libéré au cours de l'hydrolyse a été caractérisé par chromatographie en phase vapeur.

Les deux hydroxy-anthraquinones connues VI et X, qui nous ont servi de références, avaient été précédemment obtenues au terme de synthèses assez laborieuses [*voir* (5) et (6)]. Nous les avons préparées toutes les deux à partir de l'époxyde V, $C_{14}H_8O_3$, paillettes beiges, F_{inst} 159-160° (méthanol) que fournit l'anthraquinone-1.4, IV, lorsqu'on la traite, en solution dans le THF, par H_2O_2 à 30 % en présence de Na_2CO_3. Les transformations que nous avons réalisées sur l'époxyde V sont étroitement analogues à celles dont on a reconnu le caractère général chez les époxydes de naphtoquinones-1.4 diversement substituées (7).

A partir de l'époxyde V, l'hydroxy-2 anthraquinone-1.4, VI, est directement accessible puisqu'elle résulte d'une isomérisation qui s'effectue

par simple traitement à la soude aqueuse N de cet époxyde en solution dans le THF. Au contraire, pour obtenir la dihydroxy-2.3 anthraquinone-1.4, X, il est nécessaire de passer par un intermédiaire, le diacétate IX, qu'on a supposé de configuration *trans*, $C_{18}H_{14}O_6$, F_{inst} 261° (éthanol), qui se forme lorsqu'on fait agir à 0° sur l'époxyde V de l'anhydride acétique additionné de H_2SO_4 concentré. Une action ultérieure de la soude aqueuse N sur ce diacétate solide conduit à un mélange de VI et de X.

Pour la rigueur de notre démonstration, il était important de vérifier que l'époxyde V ne subit pas, dans les conditions d'hydrolyse des photoisomères, c'est-à-dire au contact d'une solution aqueuse de HCl 0,2 N, une ouverture rapide aboutissant au composé dihydroxylé auquel nous avons attribué la formule VII. Nous nous sommes assurés qu'il n'en était rien en soumettant à l'action de ce réactif une solution de V dans le THF; on n'observe dans ces conditions qu'une évolution très lente. Cette observation permet de rejeter pour les photoisomères la structure pontée VIII, isomère de III, du type de celle dont on admet l'existence pour l'un des isooxydes de l'ascaridole [8] et dont on peut prévoir l'hydrolyse immédiate en époxyde V sous l'action des acides dilués.

La possibilité d'une photoisomérisation en bis-époxydes faisant suite à la photooxydation, déjà rencontrée en série cyclopentadiénique [9], est retrouvée ici en série anthracénique en raison de la nature « benzo » des photooxydes étudiés; elle appelle évidemment l'attention sur les phototransformations éventuelles que peuvent subir les photooxydes d'acènes en général.

(*) Séance du 29 mai 1967.

(1) CH. DUFRAISSE, J. RIGAUDY, J.-J. BASSELIER et NGUYEN KIM CUONG, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5031.
(2) A. ÉTIENNE et G. BICHET, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1134.
(3) Y. LEPAGE, *Ann. Chim.*, 4, 1959, p. 1137.
(4) CH. DUFRAISSE, G. RIO et J.-J. BASSELIER, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1640.
(5) F. WEYGAND, K. C. KINKEL et D. TIETJEN, *Chem. Ber.*, 83, 1950, p. 394.
(6) L. F. FIESER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 50, 1928, p. 465.
(7) J. F. GARDEN et R. H. THOMSON, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 2483.
(8) M. MATIC et D. A. SUTTON, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 349.
(9) J.-J. BASSELIER, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2851.

(Laboratoire de Recherches de Chimie organique de l'École Supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques dérivés de la méthyl-3 oxo-1 1 H-benzo-[c] pyrazolo-[1.2-a] cinnoline.* Note (*) de MM. **André Étienne**, **Georges Arnitti** et **Serge Aubühl**, transmise par M. Charles Dufraisse.

Préparation de nouveaux dérivés en 2 de la méthyl-3 oxo-1 1 H-benzo-[c] pyrazolo-[1.2-a] cinnoline par acylation de cette dernière ainsi que par condensation de la dihydro-5.6 benzo [c] cinnoline avec le diacétylacétate d'éthyle et l'acétylmalonate d'éthyle.

Des recherches antérieures ont montré que la dihydro-5.6 benzo-[c] cinnoline, 1, bien que très instable à l'air (autoxydation en la benzo-[c] cinnoline qui lui a donné naissance), est capable de subir la condensation hydrazinique avec certains esters tels que le malonate d'éthyle et l'acétylacétate d'éthyle (1) pour aboutir à des dérivés de la benzo-[c] pyrazolo-[1.2-a] cinnoline; quelques dérivés substitués de ces esters sont aussi capables de réagir d'une manière analogue (2).

Ainsi qu'on l'a déjà signalé [(1), (2)], l'acétylacétate d'éthyle se condense facilement (schéma *a*) avec la dihydro-5.6 benzo-[c] cinnoline, 1, au sein du diméthylformamide, à 200°, pour donner la méthyl-3 oxo-1 1H-benzo-[c] pyrazolo-[1.2-a] cinnoline, 2. Ce produit a servi de base à la préparation d'un certain nombre de dérivés de substitution en 2 tels que les composés bromé-2 et nitré-2 (2). Nous avons effectué encore quelques autres réactions de substitution électrophile, lesquelles ont toutes lieu sur la même position que les précédentes comme on le montre ci-après. De plus, les produits obtenus ont été transformés en un certain nombre de dérivés simples.

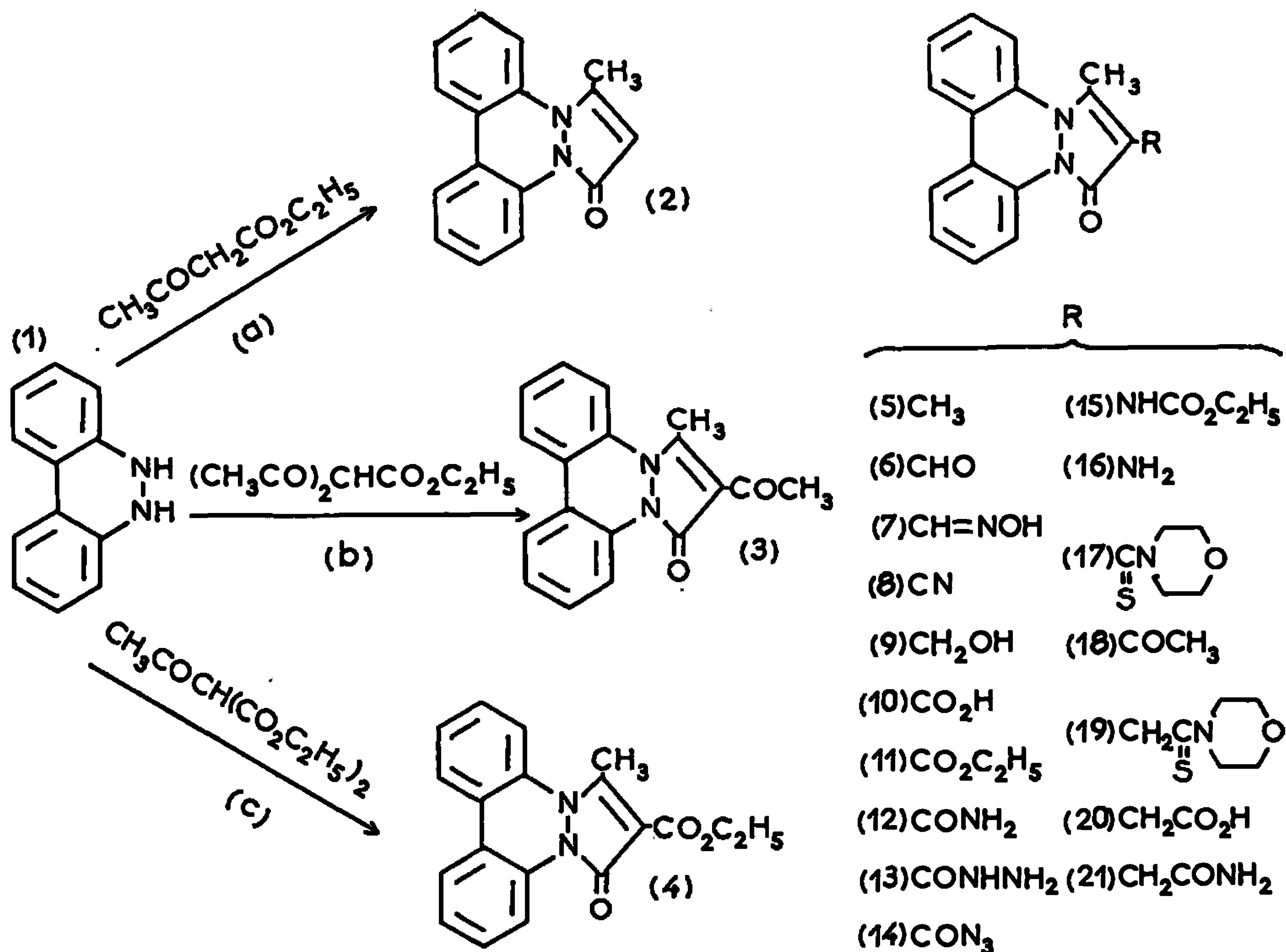
Le dérivé formylé, 6, est obtenu facilement par la réaction de Vilsmeier-Haack utilisant le diméthylformamide et l'oxychlorure de phosphore à l'ébullition. Il subit un certain nombre de réactions habituelles des aldéhydes telles que celles-ci : passage à l'oxime, 7, avec l'hydroxylamine, puis au nitrile, 8, par déshydratation, au reflux dans l'anhydride acétique. Rappelons pour mémoire (2) qu'une tentative de formation directe de ce dérivé cyané avait été envisagée par condensation de la dihydro-5.6 benzo-[c] cinnoline avec l'acétyl-2 cyano-2 acétate d'éthyle, mais qu'elle n'avait abouti qu'à une monocondensation, sans cyclisation, en acétylcyanacétyl-5 dihydro-5.6 benzo-[c] cinnoline.

L'aldéhyde, 6, peut encore être réduit en l'alcool correspondant, 9, au moyen de tétrahydruroborate de sodium dans le méthanol aqueux ou par hydrogénation catalytique (nickel Raney dans l'éthanol).

Une réduction plus poussée, suivant la méthode de Huang-Minlon, à savoir : action de l'hydrazine puis de la potasse glycolique, à l'ébullition, sur l'aldéhyde, permet d'arriver au dérivé méthylé en 2, 5, lequel s'est trouvé être identique à la diméthyl-2.3 oxo-1 1H-benzo-[c] pyrazolo-[1.2-a] cinnoline, 5, obtenue par synthèse directe (2) entre l'acétyl-2 propionate d'éthyle et la dihydro-5.6 benzo-[c] cinnoline. Cette série de transfor-

mations fixe ainsi la position du groupement formyle en 2 lorsqu'il est introduit directement sur le substrat. Une autre preuve est encore fournie par la synthèse de l'acide correspondant, 10, obtenu par oxydation, comme on l'indique ci-après, ou sous forme de son ester éthylique, 11, dont il sera question par ailleurs.

En effet, l'oxydation de l'aldéhyde, 6, ($KMnO_4$ en milieu acétonique) donne bien l'acide carboxylique, 10, qui peut aussi être préparé par



hydrolyse alcaline du formylthiomorpholide, 17, formé par réaction du soufre et de la morpholine sur l'aldéhyde, 6.

L'acétylation de la méthyl-3 oxo-1 1H-benzo-[*c*] pyrazolo-[1.2-*a*] cinnoline, 2, se produit aussi en position 2 lorsqu'on opère au sein du nitrobenzène en présence d'un excès de chlorure d'aluminium. En effet, le dérivé acétylé, 3 ou 18, a pu être obtenu également par condensation directe du diacétylacétate d'éthyle et de la dihydro-5.6 benzo-[*c*] cinnoline, 1, au sein du diméthylformamide à 200° (schéma *b*).

Parmi les transformations que peut subir ce dérivé acétylé, l'une qui nous a paru intéressante est la réaction de Willgerodt (action du soufre dans la morpholine) qui fournit d'abord l'acétylthiomorpholide, 19, lequel hydrolysé en milieu alcalin (potasse hydroalcoolique) donne le sel de potassium de l'acide méthyl-3 oxo-1 1H-benzo-[*c*] pyrazolo-[1.2-*a*] cinnoline-2 acétique, 20.

Une autre condensation intéressante de la dihydro-5.6 benzo-[c] cinnoline est celle que nous avons réalisée avec l'acétylmalonate d'éthyle (schéma c). Parmi les deux possibilités de condensation, celle, symétrique, par les deux carbéthoxyles ou celle, dissymétrique, par un carbéthoxyle et l'acétyle, c'est la deuxième qui est prépondérante. En effet, en opérant dans le diméthylformamide, à 200°, on aboutit à l'ester éthylique, 4 ou 11, de l'acide méthyl-3 oxo-1 1H-benzo-[c] pyrazolo-[1.2-a] cinnoline carboxylique-2, 10, acide qui, rappelons-le, a déjà été obtenu directement par oxydation de l'aldéhyde, 6, comme indiqué plus haut.

L'ester éthylique, 4 ou 11, est transformé directement en l'hydrazide, 13, par chauffage prolongé à 110°, sous pression, du réactif en suspension dans l'alcool isoamylique. Cet hydrazide subit la transposition de Curtius dans les conditions suivantes. L'acide nitreux ($NaNO_2$ dans l'acide acétique) donne l'azide, 14, lequel fournit, par chauffage en présence d'alcool, l'uréthanne, 15, dont l'hydrolyse alcaline (KOH) ou acide (HCl en tube scellé) conduit à l'amine, 16. On rappelle encore que cette dernière a été obtenue par une autre voie, à savoir : la réduction du composé nitré préparé par nitration directe du composé de base, la méthyl-3 oxo-1 1H-benzo-[c] pyrazolo-[1.2-a] cinnoline, 2.

Les caractéristiques essentielles des produits sont indiquées ci-après :

Dérivés de la méthyl-3 oxo-1 1H-benzo-[c] pyrazolo-[1.2-a] cinnoline (2).

(3 et 18) Acétyl-2, $C_{18}H_{14}N_2O_2$, bâtonnets crème (isopropanol), F_{inst} 213°,5.
(4 et 11) Éthoxycarbonyl-2, $C_{19}H_{16}N_2O_3$, plaquettes crème (éthanol), F_{inst} 185-186°.
(5) Méthyl-2, $C_{17}H_{14}N_2O$, aiguilles jaunes (isopropanol), F_{inst} 175°.
(6) Formyl-2, $C_{17}H_{12}N_2O_2$, aiguilles jaune pâle (éthanol), F_{inst} 190°, puis 206°.
(7) Hydroximinométhyl-2, $C_{17}H_{13}N_3O_2$, plaquettes jaune pâle (éthanol), F_{inst} 227°.
(8) Cyano-2, $C_{17}H_{11}N_3O$, bâtonnets blancs (dioxanne), F_{inst} 239°.
(9) Hydroxyméthyl-2, $C_{17}H_{14}N_2O_2$, plaquettes jaune pâle (toluène), F_{inst} 175°.
(10) Carboxy-2, $C_{17}H_{12}N_2O_3$, bâtonnets crème (dioxanne), F_{inst} 294° (déc.).
(12) Carbamoyl-2, $C_{17}H_{13}N_3O_2$, prismes jaune pâle (dioxanne), F_{inst} 259°.
(13) Carbazoyl-2, $C_{17}H_{14}N_4O_2$, aiguilles blanches (éthanol), F_{inst} 224°.
(14) Azidocarbonyl-2, $C_{17}H_{11}N_5O_2$ (se décompose à 155°).
(15) Éthoxycarbonylamino-2, $C_{19}H_{17}N_3O_3$, bâtonnets crème (éthanol), F_{inst} 239°.
(16) Amino-2, $C_{16}H_{13}N_3O$, aiguilles jaunes (butanol), F_{inst} 198-199°.
(17) Morpholidothiocarbonyl-2, $C_{21}H_{19}N_3O_2S$, aiguilles jaunes (morpholine), F_{inst} 185-186°.
(19) Morpholidothiocarbonylméthyl-2, $C_{22}H_{21}N_3O_2S$, aiguilles roses (isopropanol), F_{inst} 230°.
(20) Carboxyméthyl-2, $C_{18}H_{14}N_2O_3$, bâtonnets crème (dioxanne), F_{inst} 263-264°.
(21) Carbamoylméthyl-2, $C_{18}H_{15}N_3O_2$, prismes jaunes (éthanol), F_{inst} 241°.

(*) Séance du 29 mai 1967.
(1) A. Étienne et R. Piat, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 292.
(2) A. Étienne et G. Izoret, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2897.

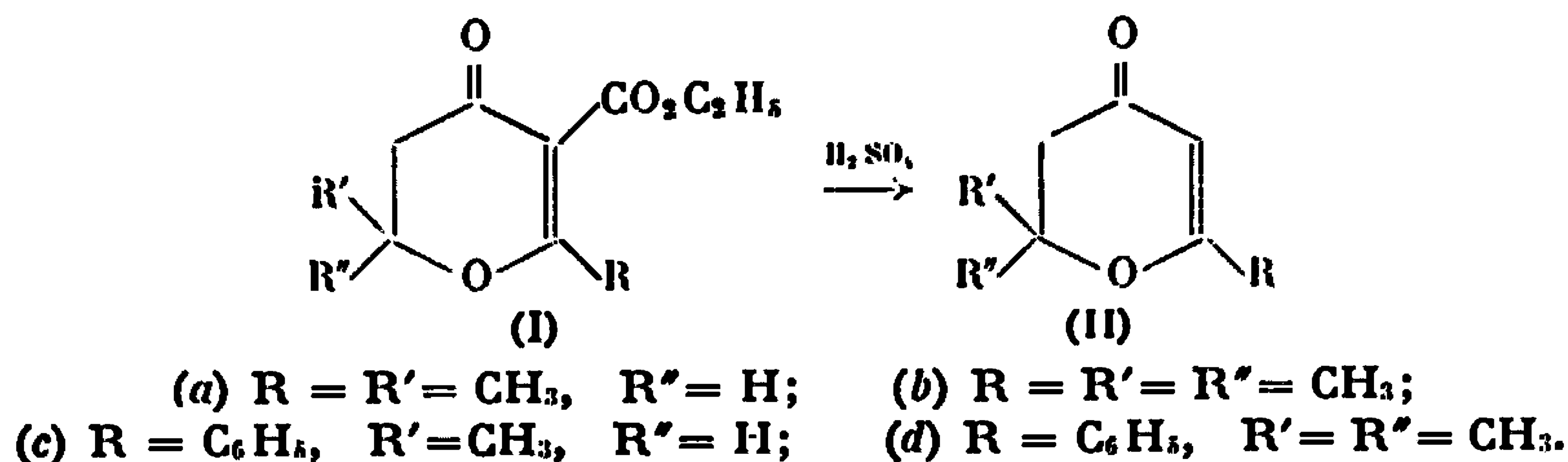
(*Conservatoire National des Arts et Métiers, Laboratoire de Chimie industrielle, 292, rue Saint-Martin, Paris, 3e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'ouverture de dihydropyrones-4 en β-dicétones éthyléniques.* Note (*) de M[me] **Suzanne Gelin** et M. **René Gelin**, présentée par M. Georges Champetier.

On obtient une série de β-dicétones éthyléniques par ouverture de dihydropyrones-4 au moyen de l'éthylate de sodium.

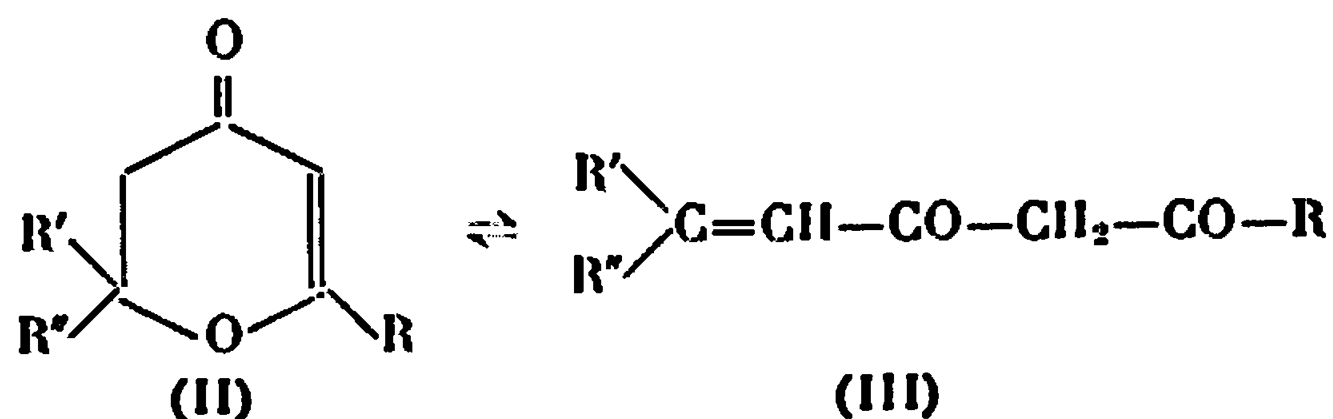
Claisen ([1]) en 1891 signale la synthèse d'une β-dicétone éthylénique sous deux formes (α et β) qu'il croit être la forme énolique et la forme dicétonique. Dieckmann ([2]) en 1920 démontre que la forme dicétonique est en réalité une dihydropyrone-4. Il constate une interconversion β-dicétone-dihydropyrone. La cinétique de cette interconversion sous l'influence de catalyseurs acides et basiques a été étudiée par Bell et Rybicka ([3]). Parker, Raphael et Wilkinson ([4]) cyclisent deux β-dicétones éthyléniques en dihydropyrones par l'acide sulfurique. Light et Hauser ([5]) après avoir obtenu quelques dihydropyrones en transforment deux en β-dicétones éthyléniques par l'acide chlorhydrique dans le méthanol ou la potasse alcoolique. Tout récemment Bertrand et Rouvier ([6]) cyclisent partiellement deux β-dicétones éthyléniques en dihydropyrones et pensent que la cyclisation est irréversible.

Dans une Note précédente ([7]) nous avons décrit une méthode de synthèse de dihydropyrones-4 par acylation de composés à méthylène actif par des chlorures d'acides éthyléniques. Les composés (I) dérivant de l'acétylacétate d'éthyle ou du benzoylacétate d'éthyle, sont décarbéthoxylés par l'acide sulfurique à 135°. Nous avons ainsi obtenu les dihydropyrones-4 (II).

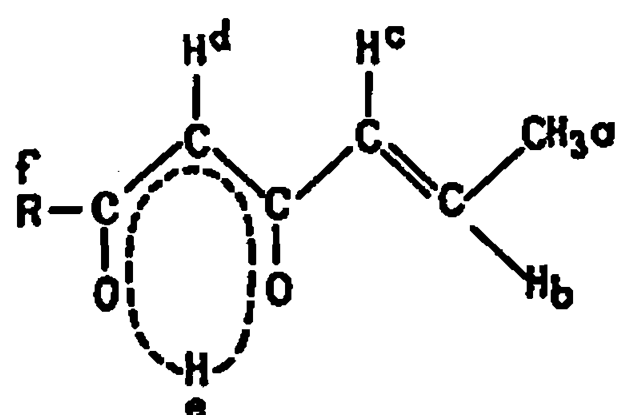


(*a*) $R = R' = CH_3$, $R'' = H$; (*b*) $R = R' = R'' = CH_3$;
(*c*) $R = C_6H_5$, $R' = CH_3$, $R'' = H$; (*d*) $R = C_6H_5$, $R' = R'' = CH_3$.

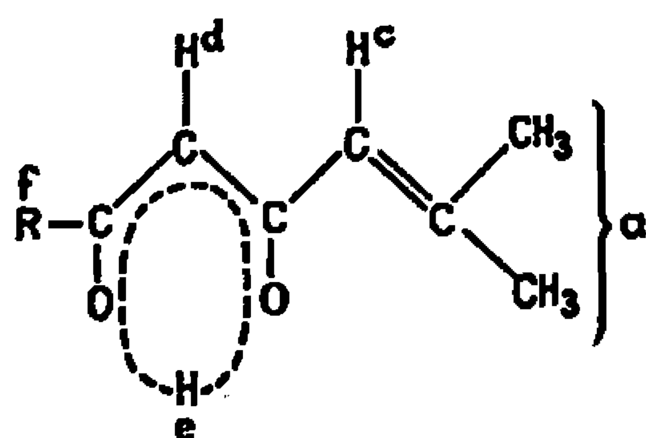
Les dihydropyrones-4 (II) sont en équilibre avec leurs formes linéaires (III).



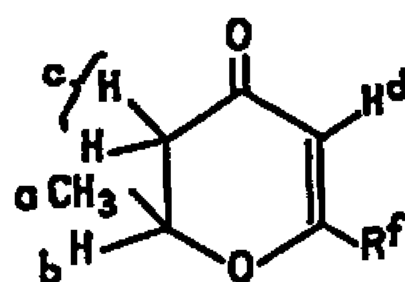
Spectres de R. M. N. (δ . 10⁻⁶) enregistrés sur « Varian A 60 ».
Référence interne T. M. S.



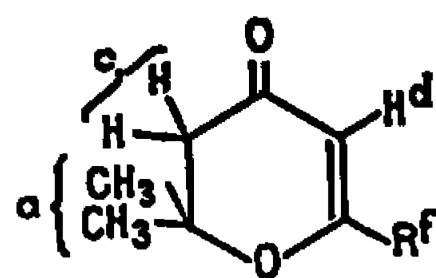
		a.	b.	c.	d.	e.	f.	
(III *a*)	R = CH_3....	1,85 (2 *d*)	6,89	5,90	5,55 (*s*)	15,3	2,05 (*s*)	J_{ab} 7; J_{ac} 1,5; J_{bc} 1,6
(III *c*)	R = C_6H_5...	1,80 (2 *d*)	6,95	5,97	6,15 (*s*)	16,2	–	



		a.	b.	c.	d.	e.	f.	
(III *b*)	R = CH_3....	1,86 et 1,98	–	5,7	5,47 (*s*)	16	2,17 (*s*)	–
(III *d*)	R = C_6H_5....	1,83 et 2,20	–	5,82	6,10 (*s*)	17	–	–



		a.	b.	c.	d.	e.	f.	
(II *a*)	R = CH_3....	1,48 (*d*)	4,5 (*m*)	2,3 (*d*)	5,3 (*s*)	–	2,0 (*s*)	J_{ab} 6,5; J_{bc} 8
(II *c*)	R = C_6H_5...	1,50 (*d*)	4,60 (*m*)	2,38 (*d*)	5,90 (*s*)	–	–	



		a.	b.	c.	d.	e.	f.	
(II *b*)	R = CH_3....	1,38 (*s*)	–	2,35 (*s*)	5,20	–	1,90 (*s*)	–
(II *d*)	R = C_6H_5...	1,38 (*s*)	–	2,55 (*s*)	6,03 (*s*)	–	–	–

Un chauffage même rapide vers 180° transforme partiellement (II) en (III). La présence de (III) se manifeste par la formation d'un chélate cuivrique.

En traitant les dihydropyrones (II) par l'éthylate de sodium en quantité stœchiométrique on obtient quantitativement le dérivé sodé de (III) $\left[\begin{matrix}R' \\ R''\end{matrix}\!\!>C{=}CH{-}CO{-}CH{-}CO{-}R\right]^{\ominus} Na^{\oplus}$. L'hydrolyse du dérivé sodé fournit la β-dicétone éthylénique avec un rendement moyen de 60 %.

Nous avons ainsi obtenu :

(III *a*) : heptène-5 dione-2.4 à partir de la diméthyl-2.6 dihydro-2.3 pyrone-4 (II *a*);

(III *b*) : méthyl-6 heptène-5 dione-2.4 à partir de la triméthyl-2.2.6 dihydro-2.3 pyrone-4 (II *b*) déjà préparée par Claisen et Ehrhardt (8) et Budesinsky et Musil (9);

(III *c*) : phényl-1 hexène-4 dione-1.3 à partir de la méthyl-2 phényl-6 dihydro-2.3 pyrone-4 (II *c*) déjà préparée par Parker, Raphael et Wilkinson (4) et O'Linn et Hauser (10);

(III *d*) : phényl-1 méthyl-5 hexène-4 dione-1.3 à partir de la diméthyl-2.2 phényl-6 dihydro-2.3 pyrone-4 (II *d*).

Les dicétones se distinguent des dihydropyrones isomères par l'absorption ultraviolette, l'absorption infrarouge et les spectres de R. M. N. Les dicétones sont entièrement énolisées.

Dans les tableaux suivants nous indiquons quelques propriétés des dihydropyrones et des β-dicétones isomères.

Propriétés physiques des β-dicétones éthyléniques (III) *et des dihydropyrones* (II) *isomères.*

	É	F	Ultraviolet (éthanol).		
β-dicétones.	(°C/mm Hg).	(°C).	λ_{max} (mμ).	ε.	
(III *a*).........	55/0,8	–	235	4 974	–
			304	12 947	–
(III *b*).........	60/1	–	246	5 550	Litt. (8), É 204°
			314	14 800	Litt. (9), $É_{15}$ 90°
(III *c*).........	–	58	226	8 775	Litt. (10), 125°/0,8
			251	7 434	Litt. (4), F 58°
			338	21 715	–
(III *d*).........	–	58	234	9 650	–
			252	9 220	–
			350	24 400	–
Dihydropyrones.					
(II *a*)..........	60/1	–	263	12 200	Litt. (10), 263 mμ ε 10 500, $É_{22}$ 98°
(II *b*)..........	63/1	–	266	11 850	–
(II *c*)..........	–	63	221	8 820	Litt. (4), F 62°
			241	5 990	–
			298	17 900	–
(II *d*)..........	–	38	223	7 670	–
			243	5 880	–
			302	17 390	–

(*) Séance du 3 mai 1967.

(1) L. Claisen, *Chem. Ber.*, 24, 1891, p. 115.

(2) W. Dieckmann, *Chem. Ber.*, 53, 1920, p. 1772.

(3) R. P. Bell et S. M. Rybicka, *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 24.

(4) W. PARKER, R. A. RAPHAEL et D. I. WILKINSON, *J. Chem. Soc.*, 38, 1958, p. 71.
(5) R. J. LIGHT et C. R. HAUSER, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 1716.
(6) M. BERTRAND et C. ROUVIER, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1208.
(7) S. et R. GÉLIN, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1029.
(8) L. CLAISEN et EHRHARD, *Chem. Ber.*, 22, 1889, p. 1013.
(9) Z. BUDESINSKY et V. MUSIL, *Coll. czech. chem. Comm.*, 26, 1961, p. 2865.
(10) B. O'LINN et C. R. HAUSER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 60.
(11) J. R. BARTHELS-KEITH et W. B. TURNER, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 3413.

(Institut National des Sciences appliquées,
Service de Chimie organique,
20, *avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Décomposition thermique des chlorures de* N-*benzyl thiazolium en présence de cuivre.* Note (*) de MM. **Robert Vivaldi, Henri J. M. Dou** et **Jacques Metzger**, présentée par M. Georges Champetier.

La décomposition thermique des chlorures de N-benzyl thiazolium en présence de cuivre a été réalisée. On constate que la molécule de sel quaternaire se réarrange pour conduire à des benzyl-2 ou des benzyl-5 thiazoles, ou à des phénéthyl-2 thiazoles, si un groupement méthyle est présent en position 2. On met aussi en évidence le manque de réactivité de la position 4. Le pourcentage de produits obtenus lors de ce réarrangement est très proche de celui trouvé lors de la substitution du cycle thiazolique protoné à l'azote par un radical nucléophile tel que le radical méthyle.

A la suite de travaux concernant la décomposition thermique en présence de cuivre des chlorures de benzyl-1 pyridinium et méthyl-2 benzyl-1 pyridinium (1), nous avons essayé d'étendre ce type de réactions aux alcoyl thiazoles pour voir s'il serait possible d'exploiter de telles réactions en synthèse, et d'autre part, pour déterminer les sites de réactions susceptibles de réagir dans le cycle thiazolique.

1. *Mode opératoire.* — Les sels quaternaires décomposés ont été synthétisés par chauffage en tube scellé et à la température de 100° pendant 15 h de mélanges équimoléculaires de thiazoles et de chlorure de benzyle. La décomposition thermique a ensuite été réalisée à la température de 200° pendant une durée de 6 à 7 h et en présence de 10 % en poids de cuivre.

Les produits réactionnels obtenus sont, après réaction, extraits par de l'acide chlorhydrique concentré et chaud, puis recouvrés par neutralisation et extraction à l'éther. L'analyse est effectuée sur un chromatographe « Aerograph » à ionisation de flamme et sur une colonne SE 30 à la température de 190°.

Les sels quaternaires synthétisés sont les suivants :

Produits obtenus.	Point de fusion (C°).
Chlorure de méthyl-4 N-benzyl thiazolium	148
» diméthyl-2.4 N-benzyl thiazolium	202
» diméthyl-4.5 N-benzyl thiazolium	180

2. Produits obtenus. — Dans tous les cas, les rendements en thiazoles benzylés ou phénéthylés sont très faibles (de l'ordre de 4 % par rapport au sel quaternaire de départ) et l'on ne retrouve pas des rendements semblables à ceux obtenus lors de la décomposition des sels quaternaires de N-benzyl pyridinium (2).

Les résultats que nous avons obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

Sel quaternaire utilisé.	Produits obtenus.	
Chlorure de diméthyl-2.4 N-benzyl thiazolium	Phénéthyl-2 méthyl-4 thiazole	70 %
	Benzyl-5 diméthyl-2.4 thiazole	5
	Produits non identifiés	25
Chlorure de diméthyl-4.5 N-benzyl thiazolium	Benzyl-2 diméthyl-4.5 thiazole	70 %
	Produits non identifiés	30
Chlorure de méthyl-4 N-benzyl thiazolium	Benzyl-2 méthyl-4 thiazole	60 %
	Benzyl-5 méthyl-4 thiazole	30
	Produits non identifiés	10

3. Discussion. — De prime abord on remarque qu'une telle voie de synthèse ne peut pas être retenue, le cycle thiazolique est par trop fragile et, de ce fait, conduit à des rendements très faibles en produits réarrangés. On remarque aussi que c'est la position 2 (soit substituée par un groupement méthyle ou par un hydrogène) qui est le site privilégié de la réaction, l'ordre de réactivité obtenu étant le suivant : $2 > 5 > 4$, alors que pour la seule présence d'un groupement méthyle le site de réaction est exclusivement le méthyle en position 2 à l'exclusion des groupements méthyle en position 4 ou 5.

On constate ainsi que cet ordre de réactivité est conforme à celui mis en évidence lors de la réactivité radicalaire du cycle thiazolique ([3]). On rejoint les mêmes conclusions que celles mises en évidence lors de l'étude des sels quaternaires des pyridines ([4]), quant à la possibilité d'un processus radicalaire au cours de telles réactions de décomposition. A l'appui de ce fait, on peut aussi constater que les pourcentages en produits substitués formés dans ces réactions de décomposition thermique sont très proches de ceux mis en évidence lors de la méthylation radicalaire des acides conjugués du thiazole et de ses dérivés mono- et diméthylés ([5]).

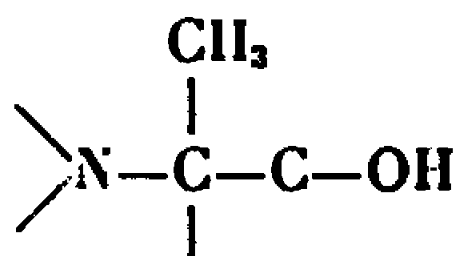
(*) Séance du 3 mai 1967.
(1) H. J. M. Dou et B. M. Lynch, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 682.
(2) K. E. Crook, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 417.
(3) G. Vernin, *Thèse, Sciences*, Marseille, 1963.
(4) K. Tsuda, Y. Sato et S. Saeki, *Pharm. Bull.* (*Japan*), 1, 1953, p. 307.
(5) H. J. M. Dou, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1678.

R. V. et J. M. : *Laboratoire de Chimie organique I, Faculté des Sciences de Marseille, Section Saint-Jérôme, traverse de la Barasse, Marseille, 13e;*
H. J.M. D. : *Laboratoires de Recherches de l'Institut de Pétroléochimie et de Synthèse organique industrielle de Marseille, Faculté des Sciences, Saint-Jérôme, traverse de la Barasse, Marseille, 13e, Bouches-du-Rhône.)*

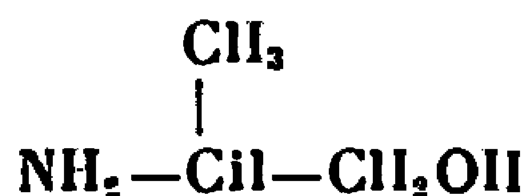
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses d'homologues aromatiques de l'alaninol. Remarques sur les spectres de résonance magnétique nucléaire.* Note (*) de MM. **Dao Huy-Giao** et **Armand Lattes**, présentée par M. Georges Champetier.

La synthèse d'homologues aromatiques de l'alaninol est décrite. Ces aminoalcools présentent tous des spectres de R. M. N. anormaux qui peuvent s'expliquer par un phénomène de couplage virtuel.

Dans le but d'étudier les hétérocyclisations mono et bimoléculaires à partir d'aminoalcools du type



nous nous sommes proposés de synthétiser quelques homologues de l'alaninol :



dont aucun dérivé aromatique n'était connu jusqu'à maintenant.

Les méthodes classiques d'obtention directe qui avaient permis à l'un d'entre nous ([1]) de synthétiser de nombreux aminoalcools, ne permettent pas, dans le cas considéré, l'obtention de ceux-ci.

Nous avons alors envisagé une voie détournée qui consiste à préparer d'abord l'aminoester et à le réduire ensuite en aminoalcool.

A. *Préparation des aminoesters.* — Par chauffage 12 h à reflux (120-125°) d'une quantité équimoléculaire d'amine et de chloro-2 propionate d'éthyle en présence d'acétate de sodium, on obtient, après purification, les aminoesters qui, à notre connaissance, n'avaient pas encore été décrits (tableau I).

Les rendements sont calculés à partir de la quantité d'amine de départ.

Les spectres infrarouge et de R.M.N. sont conformes aux structures avancées.

B. *Réduction des aminoesters.* — La réduction par l'hydrure de Schloesinger conduit à un rendement en aminoalcool satisfaisant. Ce procédé nous a permis d'obtenir les aminoalcools du tableau II.

Les rendements sont calculés à partir de la quantité d'aminoester soumise à l'hydrogénation.

Remarques sur le spectre de R.M.N. des homologues de l'alaninol. — Le groupement méthyle qui, normalement devrait donner un doublet, conduit

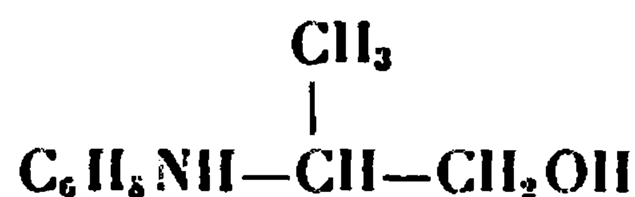
TABLEAU I.

Ar(R = H).	É(°C/mmHg).	n_D^{23} (ou F).	C % calc.	C % tr.	H % calc.	H % tr.	N % calc.	N % tr.	O % calc.	O % tr.	Rdt %.
C_6H_5	140/10	1,5245	68,37	68,46	7,82	7,86	7,25	7,38	16,56	16,72	40
o-$CH_3C_6H_4$	150/17	1,5139	69,54	68,93	8,26	8,20	6,76	6,99	15,44	16,12	20
m-$CH_3C_6H_4$	75,5/20	1,5170	69,54	69,47	8,26	8,32	6,76	6,80	15,44	15,93	33
p-$CH_3C_6H_4$	83/20	1,5195	69,54	69,62	8,26	8,36	6,76	6,82	15,44	15,57	57
o-$OCH_3C_6H_4$	166/14	1,5209	64,55	64,51	7,67	7,64	6,28	6,40	21,50	21,58	56
m-$OCH_3C_6H_4$	182/14	1,5265	64,55	64,68	7,67	7,80	6,28	6,39	21,50	21,66	55
p-$OCH_3C_6H_4$	168/10	1,5220	64,55	64,74	7,67	7,70	6,28	6,41	21,50	21,51	51
o-$OC_2H_5C_6H_4$	168/15	1,5045	65,80	64,98	8,07	8,09	5,90	5,79	20,23	21,03	34
m-$OC_2H_5C_6H_4$	187/15	1,5200	65,80	65,77	8,07	8,07	5,90	6,13	20,23	20,60	30
p-$OC_2H_5C_6H_4$	79/22	(F 32°)	65,80	65,80	8,07	8,10	5,90	6,04	20,23	20,41	51
Ar(R = CH_3).											
C_6H_5	142/11	1,5190	69,54	69,39	8,26	8,25	6,76	6,86	15,44	15,59	45

TABLEAU II.

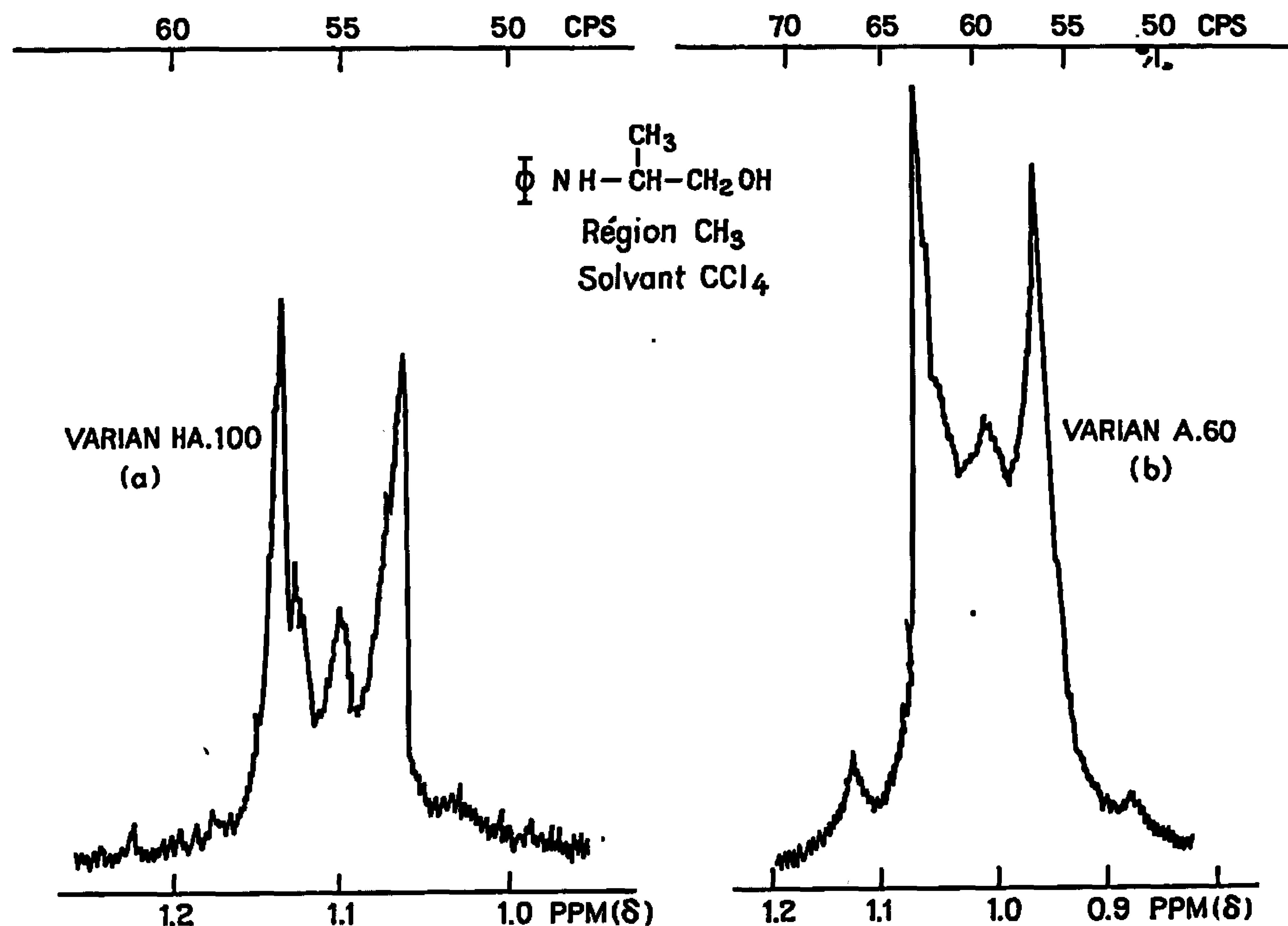
Ar(R = H).	É(°C/mmHg).	n_D^{23} (ou F).	C % calc.	C % tr.	H % calc.	H % tr.	N % calc.	N % tr.	O % calc.	O % tr.	Rdt %.
C_6H_5	122/5	1,5615	71,40	71,19	8,73	8,73	9,27	9,42	10,60	11,07	54
o-$CH_3C_6H_4$	155/13	1,5515	72,68	72,47	9,15	9,17	8,48	8,65	9,69	9,91	57
m-$CH_3C_6H_4$	169/19	1,5520	72,68	71,89	9,15	9,14	8,48	8,75	9,69	10,87	98
p-$CH_3C_6H_4$	163/16	1,5521	72,68	73,20	9,15	9,07	8,48	8,70	9,69	9,58	66
o-$OCH_3C_6H_4$	169/13	1,5568	66,27	66,12	8,34	8,44	7,73	7,84	17,66	17,61	69
m-$OCH_3C_6H_4$	182/11	1,5632	66,27	65,29	8,34	8,55	7,73	7,78	17,66	18,33	79
p-$OCH_3C_6H_4$	180/11	1,5580	66,27	66,22	8,34	8,35	7,73	7,82	17,66	17,66	61
o-$OC_2H_5C_6H_4$	165/10	1,5440	67,66	67,58	8,77	8,75	7,18	7,23	16,39	16,40	63
m-$OC_2H_5C_6H_4$	182/8	1,5500	67,66	67,18	8,77	8,66	7,18	7,22	16,39	16,78	72
p-$OC_2H_5C_6H_4$	195/18	(F 55°)	67,66	67,59	8,77	8,63	7,18	7,27	16,39	16,38	79
Ar(R = CH_3).											
C_6H_5	140/10	1,5579	74,97	74,87	6,29	7,08	8,74	8,59	10,00	10,12	67

dans tous les cas à un signal plus complexe. Les figures (*a*) et (*b*) représentent à titre d'exemple, l'allure du spectre de l'aminoalcool



limitée à la région du CH_3.

Nous pensons qu'il s'agit là d'un cas de couplage dit « couplage virtuel » (2). En effet, dans tous les aminoalcools étudiés, les protons des groupements CH_2

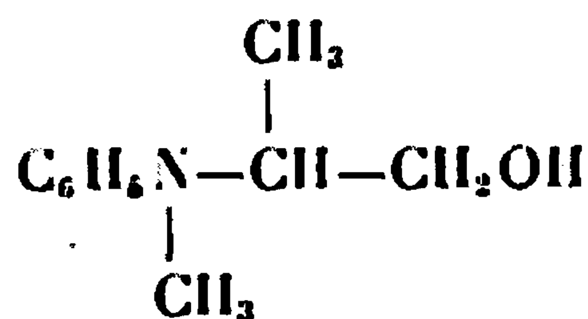


et CH ont le même déplacement chimique. La plupart du temps ils se présentent à 60 MC, sous la forme d'un signal unique.

Ainsi, dans le spectre (*b*), les protons des groupements CH et CH_2 apparaissent sous forme d'un signal unique, élargi à la base à $\delta = 3{,}65.10^{-6}$ et d'intensité 3 H.

Dans le spectre (*a*), ils constituent un multiplet confus centré approximativement à $3{,}44.10^{-6}$ et d'intensité 3 H.

L'aminoalcool tertiaire



a un spectre de R.M.N. absolument normal, mais ici les protons des deux groupements perturbateurs sont nettement séparés :

CH (sextet), centré à $\delta \simeq 3{,}75.10^{-6}$, $I = 1$ H;

CH_2 (doublet), centré à $\delta \simeq 3{,}36.10^{-6}$, $I = 2$ H

(spectre effectué à 60 MC, dans CCl_4, référence interne : tétraméthylsilane).

Une étude complète de ce phénomène est actuellement en cours.

(*) Séance du 8 mai 1967.

(1) A. Lattes et A. Verdier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2037.
(2) J. I. Musher et E. J. Corey, *Tetrahedron*, 18, 1962, p. 791.

(*Laboratoire de Pétroléochimie, Nouvelle Faculté des Sciences*
et *Département de Chimie,*
Institut national des Sciences appliquées,
avenue de Rangueil, Toulouse, 4e, Haute-Garonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherche sur le nitrosochlorure du cyclohexène.*

Note (*) de Mme **Ginette Doucet**, présentée par M. Georges Champetier.

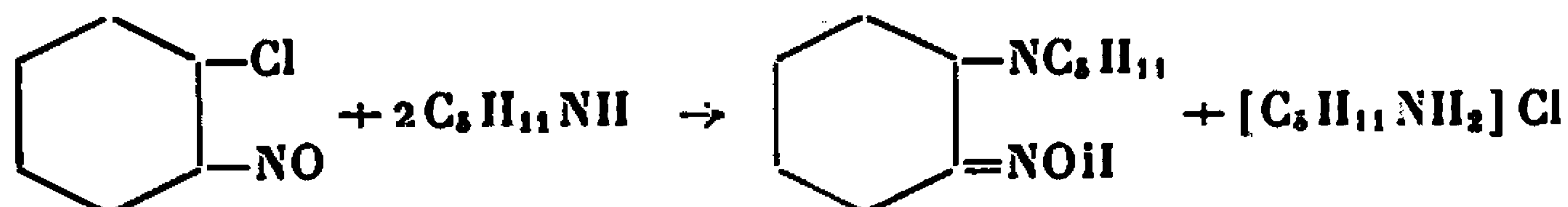
L'hydrogénation catalytique du nitrosochlorure du cyclohexène et de deux nitrolamines conduit à la cyclohexylamine et à des diamino-1.2 cyclohexanes N-substitués. Le liquide bleu qui apparaît lors de la préparation du nitrosochlorure est constitué essentiellement de nitroso-1 dichloro-1.2 cyclohexane.

Le nitrosochlorure du cyclohexène (F 151° déc.) a été préparé par A. Baeyer [1] au moyen de nitrite d'éthyle et d'acide chlorhydrique. Lorsqu'on le prépare par action du chlorure de nitrosyle dans l'éther de pétrole entre — 20 et — 50°, le rendement est d'environ 25 %. Ce composé se forme au sein d'une solution bleu foncé.

Nous nous sommes proposé d'étudier d'un peu plus près les propriétés du nitrosochlorure et de chercher à identifier les constituants du liquide bleu.

1. Étude du nitrosochlorure. — *a. Hydrogénation catalytique.* — L'hydrogénation catalytique du nitrosochlorure en présence de nickel de Raney, sous une pression de 50 à 60 atm, à une température de 60 à 80°, donne naissance à la cyclohexylamine. La réduction n'est pas quantitative par suite de l'attaque du nickel par le chlorure d'hydrogène formé et de l'apparition de produits à caractère non salin. En effectuant l'hydrogénation en présence de magnésie, le rendement en cyclohexylamine passe de 26 à 43 %.

b. Action des amines. — L'action des amines primaires (cyclohexylamine) et secondaires (pipéridine) fournit des nitrolamines; on a, par exemple :



L'opération est conduite en solution benzénique; après un court chauffage au bain-marie, le chlorure de pipéridinium se sépare en fines aiguilles; la nitrolamine est extraite de la solution benzénique par de l'acide acétique dilué; on la précipite de la solution acétique par addition d'ammoniaque diluée.

Pipéridino-1 hydroximino-2 cyclohexane, F 120°,5-122°,5 (ligroïne). [F 120° obtenu par L. Monti [2] à partir du nitrosate; F 120° obtenu par R. Perrot [3] à partir du nitrosochlorure; F 116° obtenu par A. J. Birch [4] à partir du nitrosochlorure].

Cyclohexylamino-1 hydroximino-2 cyclohexane, F 150°,5-152°,5 (alcool dilué) [F 145° [4]].

c. Hydrogénation catalytique des nitrolamines. — Nous avons procédé à l'hydrogénation catalytique des nitrolamines en présence de nickel de

Raney, sous pression de 50 atm, vers 80° et nous avons obtenu les α-diamines monosubstituées correspondantes que nous avons isolées et caractérisées par leur dérivé benzoylé.

Pipéridino-1 amino-2 cyclohexane, $É_{16}$ 132°,5, dérivé benzoylé, F 112-114° (alcool dilué), déjà obtenu par F. Winternitz et coll. ([5]) à partir de l'amino-2 cyclohexanol par la réaction de Stoll et Morel ([6]) au moyen de l'acide chlorosulfurique, puis de l'ammoniac.

Cyclohexylamino-1 amino-2 cyclohexane, $É_{3}$ 116-118°,5.

Dérivé dibenzoylé, F 259-260°,5.

Analyse : $C_{26}H_{32}N_2O_2$, M = 404, calculé %, N 6,93; trouvé %, N 7,02.

2. Étude du liquide bleu. — Des essais préliminaires nous avaient incitée à penser que le liquide bleu renfermait, à côté du cyclohexène n'ayant pas réagi, du dichlorocyclohexane, du chloronitrosocyclohexane et du chloronitrocyclohexane.

Après évaporation du solvant, il reste un liquide bleu vert; les essais de distillation sous pression réduite n'ont abouti qu'à une décomposition vive. Nous avons alors procédé à un entraînement à la vapeur d'eau de ce liquide et avons obtenu un liquide bleu foncé que nous avons distillé. L'analyse des différentes fractions recueillies semble nous indiquer que les fractions les moins volatiles de ce liquide sont constituées en majeure partie de dichloro-1.2 nitroso 1 cyclohexane bleu foncé et d'un peu de chloro-1 nitro-2 cyclohexane jaune pâle, que nous n'avons pas pu séparer complètement.

La présence des groupements nitroso et nitro a été confirmée par l'étude du spectre infrarouge.

Les résultats obtenus semblent prouver que le chlorure de nitrosyle se comporte comme un agent de chloruration et de nitration, fait déjà signalé par d'autres chercheurs de notre laboratoire ([3]).

40 g de cyclohexène dans 40 cm^3 de ligroïne traités par 32 g de chlorure de nitrosyle donnent 18 g de nitrosochlorure. L'entraînement à la vapeur du liquide bleu, préalablement maintenu sous pression réduite pour éliminer les parties volatiles, laisse un résidu brun de 4 g (l'eau renferme du chlorure d'hydroxylammonium). Le distillat consiste en 20 g de liquide bleu. On le fractionne :

$É_{5}$ de 60 à 71°,5 bleu, 3,8 g,
de 71°,5 à 72°,5 bleu foncé, 5,7 g;
$É_{3}$ de 71 à 92° bleu vert, presque incolore à la fin, 5,6 g.

Un résidu brun noir reste dans le ballon à chaque distillation.

Analyse de la fraction bleu foncé : n_D^{21} 1,4919; d^{20} 1,2495; M = 172 et 175; R. M. = 40,28; % Cl 37,66.

Elle semble être constituée de dichloro-1.2 nitroso-1 cyclohexane.

Nous avons préparé ce composé selon A. F. Childs et coll. ([7]) en traitant par le chlore l'oxime de la chloro-2 cyclohexanone en solution dans l'acide

chlorhydrique concentré froid. Bien que les auteurs le considèrent comme un produit instable, nous avons pu l'entraîner à la vapeur et le distiller sous pression réduite sans décomposition notable; cependant il est nécessaire de le conserver à une température inférieure à 0°; $É_3$ 73-75°; n_D^{21} 1,4905; d^{20} 1,281; M = 181,7 et 184,3; R. M. = 41,11 (calc. 41,31).

Analyse : $C_6H_9Cl_2NO$, M = 182; calculé %, Cl 39,01; trouvé %, Cl 39,74.

Nous avons aussi obtenu ce même composé bleu en traitant l'oxime précédente par le chlorure de nitrosyle à — 10° en solution éthérée, ce qui prouve que ce dernier peut jouer le rôle de chlorurant (8).

Le nitrosochlorure du cyclohexène, isomère de l'oxime de la chloro-2 cyclohexanone a été traité par le chlore dans les mêmes conditions que celle-ci; nous l'avons retrouvé inchangé après l'opération; mais tout comme le nitrosochlorure, l'oxime de la chloro-2 cyclohexanone réagit avec la pipéridine pour donner le pipéridino-1 hydroximino-2 cyclohexane.

Si le liquide bleu provenant de l'action du chlorure de nitrosyle sur le cyclohexène est abandonné à l'obscurité un ou plusieurs mois, il se sépare encore du nitrosochlorure, puis un dépôt brun noir qui renferme du nitrosochlorure et du chlorure d'hydroxylammonium; le liquide bleu peut être recueilli, soit par entraînement à la vapeur, soit par distillation.

En s'attachant à purifier la fraction de queue, on a isolé une portion $É_4$ 90 à 94° (1,6 g) encore un peu verte; n_D^{23} 1,4933; d^{23} 1,2424; M = 158, renfermant 25,33 % Cl et par une nouvelle distillation deux portions : l'une bleue $n_D^{23,6}$ 1,4917, l'autre vert clair $n_D^{23,6}$ 1,491; M = 165,6, renfermant 22,74 % Cl [calculé pour le chloro-1 nitro-2 cyclohexane, $É_9$ 122° (9); M = 163,5; % Cl 21,71].

Il semble donc que, lors de l'addition du chlorure de nitrosyle au cyclohexène, le dérivé nitrosé et chloré formé tout d'abord se transforme en bisnitrosochlorure peu soluble et en oxime isomère qui est convertie en nitroso-1 dichloro-1.2 cyclohexane, alors qu'une faible partie conduit au chloro-1 nitro-2 cyclohexane.

(*) Séance du 22 mai 1967.

(1) A. Baeyer, *Ann. Chem.*, 278, 1894, p. 108.

(2) L. Monti et D. Dinelli, *Gazz. chim. ital.*, 62, 1932, p. 368.

(3) R. Perrot, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 494.

(4) A. J. Birch, *J. Chem. Soc.*, 1944, p. 314.

(5) F. Winternitz, M. Mousseron et R. Dennilauler, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1956, p. 382.

(6) Stoll et Morel, *Helv. chim. Acta*, 34, 1951, p. 1937.

(7) A. F. Childs et coll., *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 2320.

(8) H. Rheinboldt et M. Dewald, *Ann. Chem.*, 455, 1927, p. 301.

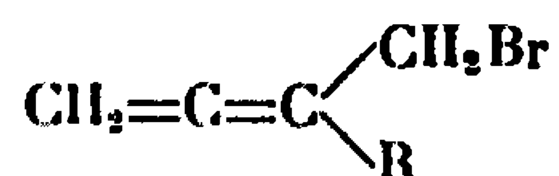
(9) W. Steinkopf et M. Kühnel, *Chem. Ber.*, 75 B, 1942, p. 1323.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences, 32, rue Mégevand, Besançon, Doubs.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses simples de composés α- et γ-alléniques.* Note (*) de MM. **Élie Michel** et **Clément Troyanowsky**, présentée par M. Georges Champetier.

Le bromo-1 éthyl-2 butadiène-2.3 fournit, par des substitutions nucléophiles, divers composés α- et γ-alléniques nouveaux : amines, sels d'ammonium, éthers, thioéthers, composés à méthylène actif. Ces réactions respectent en général la structure allénique initiale.

Nous avons, dans des publications antérieures [(1), (2)], décrit une méthode de préparation de bromo-1 alcoyl-2 butadiènes-2.3, de formule générale



et montré qu'ils s'estérifient en les acétates correspondants [(2), (3)], tandis que leur hydrolyse entraîne un certain taux de transposition 1.3, et fournit donc un mélange d'alcool allénique et de cétone α-éthylénique.

Le présent travail nous a permis de préparer à partir du bromo-1 éthyl-2 butadiène-2.3 (ou B. E. B.), un certain nombre de composés alléniques encore inconnus : amines, sels d'ammonium quaternaires, éthers et thioéthers, dérivés à méthylène actif. Les méthodes utilisées sont applicables — des essais témoins l'ont confirmé — à tous les bromures α-alléniques précédemment décrits [(1), (2)]. Il semble que seules aient été déjà préparées quelques amines et diamines tertiaires α-alléniques (4), à partir d'énynes-α, et quelques cétones γ-alléniques (5), à partir d'acétals γ-alléniques. L'emploi de bromures α-alléniques fournit, en une ou deux étapes, de nombreux dérivés α- ou γ-substitués (*voir* tableau I) dont beaucoup permettent des synthèses ultérieures.

Action de l'ammoniac. — On obtient l'amine primaire (I) par introduction lente de B. E. B. (à température ambiante, sous courant d'ammoniac gazeux) dans du méthanol saturé d'ammoniac.

Le passage d'un courant d'ammoniac dans une solution alcoolique de B. E. B. conduit à l'amine tertiaire (II).

Action des amines primaires et secondaires. — On reflue 3 à 4 h une solution (dans l'éthanol ou le dioxanne) de B. E. B. et d'un excès (3 à 4 moles pour une) d'amine. Après traitements usuels, on obtient les amines (III), (IV) et (V).

Action des amines tertiaires. — A 20°C, en solution dans l'éther anhydre, on laisse réagir, mole à mole, le B. E. B. et une amine tertiaire. Les sels d'ammonium quaternaires (VI) et (VII) cristallisent peu à peu. Leurs structures sont confirmées par leur grande solubilité dans l'eau,

leur insolubilité dans les solvants organiques et leurs spectres : ceux de R. M. N. indiquent l'absence de diènes conjugués, le spectre infrarouge de (VI) n'en montre que des traces (bande très faible à 1585 cm^{-1}). Le spectre Raman de (VII) exclut la présence de diène conjugué, et révèle, en revanche, des traces d'acétylénique, peut-être dû à l'impureté de la matière première.

TABLEAU I.

Composés $CH_2=C=C\begin{smallmatrix}\diagup C_2H_5 \\ \diagdown CH_2\rho\end{smallmatrix}=A—\rho$.

Formule.	N°	Rdt (%).	É, F (°C).		$d_D^{25,0}$.	$n_4^{25,0}$.	RM calc.	RM tr.
$A\text{-}NH_2$	(I)	8			0,861	$1,469_8$	32,4	31,4
$A_3\text{-}N$	(II)	20	$É_{0,6}$	≃ 100	0,887	$1,506_3$	86,5	86,1
$A\text{-}NH\text{-}n\text{-}C_4H_9$	(III)	49	$É_2$	57	0,833	$1,461_3$	51,0	50,4
$A\text{-}NH\text{-}C_6H_5$	(IV)	65	$É_1$	102	0,971	$1,563_8$	56,8	56,4
$A\text{-}N(C_3H_7)_2$	(V)	83	$É_{0,2}$	34	0,802	$1,455_0$	60,6	61,1
$A\text{-}\overset{+}{N}$(pyridinium) Br^-	(VI)	64	F	144	1,46	–	–	–
$A\text{-}\overset{+}{N}(C_2H_5)_3Br^-$	(VII)	16	F	88	–	–	–	–
$A\text{-}OCH_3$	(VIII)	57	$É_{100}$	63	0,846	$1,445_0$	35,3	35,9
$A\text{-}OC_6H_5$	(IX)	63	$É_1$	90	0,970	$1,531_6$	55,0	55,5
$A\text{-}S\text{-}C_6H_5$	(X)	48	$É_{0,2}$	74	1,010	$1,573_2$	61,1	60,4
$A\text{-}CH_2COCH_3$	(XI)	22	$É_3$	63	0,908	$1,465_1$	43,0	42,0
			$É_{0,7}$	47				
$A\text{-}CH(CO_2C_2H_5)_2$	(XII)	32	$É_{0,4}$	88	1,004	$1,454_1$	64,9	64,7
$A\text{-}CH_2COOCH_3$	(XIII)	–	$É_{20}$	81	0,944	$1,456_9$	44,6	44,4
$A\text{-}CH\begin{smallmatrix}\diagup CO_2C_2H_5 \\ \diagdown CN\end{smallmatrix}$	(XIV)	13	$É_{0,3}$	84	0,995	$1,464_9$	53,7	54,9
$CH_2=CH—CH=C\begin{smallmatrix}\diagup CN \\ \diagdown C_2H_5\end{smallmatrix}$ (?)	(XV)	42	$É_{18}$	78,5	0,903	$1,492_8$	34,4	33,4

Certains de ces produits, peu stables, n'ont pu être obtenus dans un état de pureté analytique ou isomérique rigoureux. Les contrôles spectroscopiques (infrarouge, Raman, R.M.N.) permettent le plus souvent de préciser la nature des impuretés et leur teneurs.

La structure du nitrile (XV), produit d'une réaction anormale, est encore incertaine.

Analyses...	C% calc.	C% tr.	H% calc.	H% tr.	N% calc.	N% tr.	S% calc.	S% tr.
(III)	78,43	77,83	12,42	12,44	9,15	9,21	–	–
(V)	79,56	79,75	12,71	13,00	7,73	7,82	–	–
(IX)	82,76	82,63	8,05	8,31	–	–	–	–
(X)	–	–	–	–	–	–	16,83	16,76
(XI)	78,26	77,70	10,14	10,28	–	–	–	–

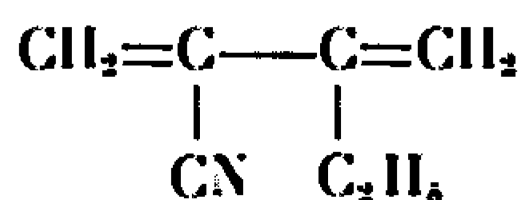
ACTION DU MÉTHANOL EN MILIEU ALCALIN. — L'éther (VIII) est obtenu par action d'une solution de soude 2 N (dans un mélange eau-méthanol 30-70) sur le B. E. B. On porte à reflexe 10 mn, et extrait par l'éther la solution froide et diluée d'eau.

Action du phénate de sodium. — On reflue 5 h, dans un mélange eau-méthanol (30-70), les quantités théoriques de B. E. B. et de phénate de sodium. Le mélange brut, dilué d'eau, est ensuite extrait à l'éther. On obtient (IX).

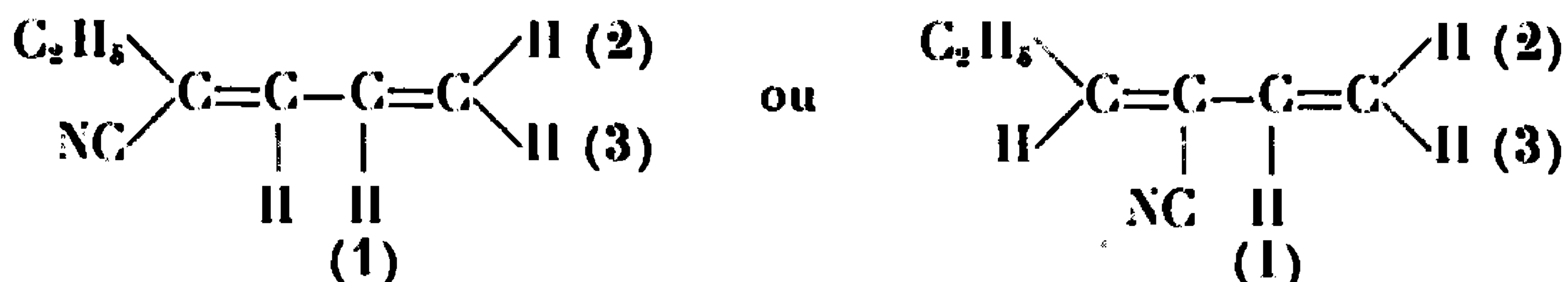
Action du thiophénate de sodium. — On fait agir un léger excès de B. E. B. sur une solution (dans l'éthanol anhydre) de thiophénate de sodium. On maintient 4 h à 25°C, dilue par de l'eau et extrait le thioéther (X) par de l'éther.

Action d'esters a méthylène actif. — On agite 2 h, à 50-60°C, des quantités équimoléculaires de B. E. B. et du dérivé sodé d'un ester à méthylène actif (malonate d'éthyle, acétylacétate d'éthyle, cyanacétate d'éthyle), en solution dans l'éthanol. On filtre le bromure de sodium. Par distillation, on isole les esters (XII) et (XIV). L'ester brut obtenu avec l'acétylacétate d'éthyle a servi, tel quel, à obtenir la cétone γ-allénique (XI), par agitation (5 h à température ambiante) en présence de soude 2,5 N. Cette réaction fournit également un peu d'acide éthyl-3 hexadiène-1.2 oïque-6, identifié par son caractère acide et ses spectres infrarouge et de R. M. N.

Action du cyanure de sodium. — Dans un mélange eau-méthanol (50-50), on reflue 30 mn une solution de B. E. B. et d'un grand excès de cyanure de sodium. La structure allénique n'est pas conservée dans cette réaction. On obtient un diène conjugué différent de celui que donnerait la transposition 1.3 prévisible, à savoir



Le spectre de R. M. N. indique la présence probable d'un groupement vinylique. On aurait donc sans doute affaire à

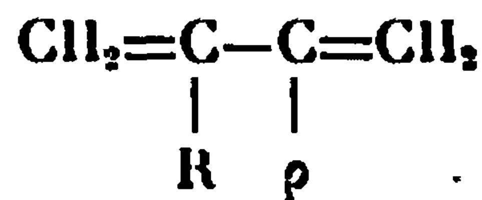


Les constantes de couplages mesurées, $J_{H_1H_2} = 17,5$ Hz et $J_{H_1H_3} = 11$ Hz, sont en assez bon accord avec les valeurs déjà publiées pour de tels composés. L'étude du mécanisme de formation de ce produit est en cours ([6]).

La plupart des réactions décrites se font avec des rendements satisfaisants (50 à 80 %). Dans certains cas, ces rendements peuvent certainement être améliorés. En revanche, les amines (I) et (II), le sel d'ammonium quaternaire (VII) et l'ester cyané (XIV) se forment avec de mauvais rendements. Pour les amines, l'instabilité des produits finaux s'ajoute à des réactions parasites. Pour le sel (VII), sa grande solubilité dans l'eau

et son extrême hygroscopicité entraînent des pertes importantes lors des traitements. Enfin, pour l'ester β-cyané (XIV), on obtient, outre le produit désiré, de forts pourcentages d'un composé peu volatil, qui possède également un enchaînement allénique, et semble provenir d'une réaction secondaire du CH actif.

Avec la seule exception du nitrile (XV), toutes les réactions se font avec rétention de la structure allénique. Les spectres confirment l'absence, ou la présence en quantités très minimes, des isomères diéniques conjugués de formule générale



(*) Séance du 29 mai 1967.

([1]) E. Michel et C. Troyanowsky, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3048.

([2]) N. Lumbroso-Bader, E. Michel et C. Troyanowsky, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 189.

([3]) E. Michel et C. Troyanowsky, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1705.

([4]) S. A. Vartanian et Sh. O. Badanian, *Izvest. Akad. Nauk. Arm. S.S.R., Khim. Nauki*, 12, 1959, p. 37; S. A. Vartanian et A. O. Tosunian, *Izvest. Akad. Nauk. Arm. S.S.R., Khim. Nauki*, 16, 1963, p. 499; S. A. Vartanian, Sh. O. Badanian et R. G. Agababian, *Izvest. Akad. Nauk Arm. S.S.R., Khim. Nauki*, 17, 1964, p. 407; S. A. Vartanian, A. O. Tosunian, L. G. Mesropian et L. M. Kostochka, *Arm. Khim. Zhurnal*, 19, 1966. p. 520.

([5]) M. Bertrand et M. Santelli, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1601.

([6]) Tous les spectres de R.M.N. sont dus à l'obligeance de Mme N. Lumbroso-Bader et de M. J. J. Basselier et Mmes L. Lacombe et S. Combrisson

(Laboratoire de Chimie physique
de l'École supérieure de Physique et de Chimie,
10, rue Vauquelin, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *C-glucosylation de la chalcone de la naringénine et passage à la diglucosyl-*6.8 *apigénine.* Note (*) de M. **Jean Chopin** et Mlle **Marie-Louise Bouillant**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action de l'acétobromoglucose sur la naringénine dans le méthanol en présence de potasse permet d'obtenir, après acétylation, oxydation par SeO_2, hydrolyse alcaline et acide, chromatographie sur papier et sur polyamide, une substance chromatographiquement identique à une di-C-glycosylapigénine précédemment isolée d'extraits d'écorces de citron.

Nous avons montré précédemment (1) que, dans les conditions où les dihydroxy-5.7 flavones subissent une C-alcoylation en position 6, l'action de l'acétobromoglucose permet d'obtenir une C-glucosylation dans la même position. Nous avons utilisé cette méthode pour réaliser la synthèse de quelques C-glucosyl flavones naturelles (2) et nous avons ensuite montré qu'elle était applicable aux dihydroxy-5.7 flavanones en obtenant l'hémiphloïne (glucosyl-6 naringénine) à partir de la naringénine (trihydroxy-5.7.4′ flavanone) (3).

Jusqu'à ces dernières années, les C-glycoflavonoïdes connus étaient des flavonoïdes substitués, soit en 6, soit en 8 par un ose simple ou un diholoside. Mais l'isolement récent de C-glyco dihydroxy-5.7 flavones non isomérisables par traitement acide a conduit à envisager des structures disubstituées en 6 et en 8. Cette hypothèse a été vérifiée par l'absence des signaux attendus pour ces protons dans les spectres de R. M. N. de deux de ces composés : la lucénine-1 (4) dérivée de la lutéoline (tétrahydroxy-5.7.3′.4′ flavone) et la violanthine (5) dérivée de l'apigénine (trihydroxy-5.7.4′ flavone). Les extraits de bois de *Vitex lucens* contiennent, à côté des lucénines, les dérivés correspondants de l'apigénine, appelés vicénines (6). L'un d'eux, la vicénine-2, s'est avéré chromatographiquement identique avec une C-diglycosylapigénine que nous avions précédemment isolée d'extraits d'écorce de citron (7).

Or, dans leur étude de la C-méthylation de la naringénine, Goel, Jain et Seshadri (8) avaient observé qu'en milieu fortement alcalin, c'est-à-dire dans les conditions d'isomérisation de la flavanone en chalcone, il était possible d'obtenir une polyméthylation nucléaire de cette chalcone. Nous nous sommes donc demandés s'il ne serait pas également possible d'obtenir, dans ces conditions, une polyglucosylation nucléaire. Nous avons d'abord traité une solution de naringénine dans la potasse méthanolique par l'acétobromoglucose à la température ordinaire. Après évaporation à sec, reprise par l'eau et le *n*-butanol, chaque phase est évaporée à sec et hydro-

lysée par HCl 2 N au reflux. La chromatographie sur papier ne met en évidence de polyglucosides de flavanone (caractérisés par leurs R_f élevés dans l'acide acétique à 3 % et leur réaction colorée avec $KBH_4/AlCl_3$) que dans l'hydrolysat de la phase aqueuse, celui de la phase butanolique ne présentant que la naringénine et l'hémiphloïne comme taches principales.

Malgré de nombreuses tentatives de fractionnement sur polyamide ou sur « Sephadex G 10 », nous n'avons pas réussi à obtenir un polyglucoside de naringénine homogène, et nous n'avions d'ailleurs pas de possibilité de comparaison avec une substance de référence, aucun C-diglucoside de naringénine naturel n'étant encore connu. C'est pourquoi, connaissant la technique de passage des flavanones acétylées aux flavones correspondantes par oxydation au bioxyde de sélénium ([6]), nous avons tenté d'appliquer cette réaction au produit de glucosylation de la naringénine, en vue d'obtenir un C-diglucoside d'apigénine qui pourrait être comparé au produit naturel précédemment extrait du citron ([7]).

Nous avons donc acétylé le produit brut de glucosylation de la naringénine, puis oxydé le mélange des dérivés acétylés par SeO_2 dans l'alcool amylique au reflux. Le produit brut d'oxydation fut ensuite désacétylé par l'ammoniaque en milieu alcoolique à froid, la phase alcoolique évaporée, reprise par l'eau, extraite à l'éther, puis au butanol après saturation par NaCl. L'extrait butanolique évaporé fut ensuite soumis à une hydrolyse acide prolongée pour éliminer les O-glucosides. Après extraction à l'éther de l'apigénine libérée, le mélange des C-glucosides extraits par le butanol présentait en chromatographie bidimensionnelle (BAW, puis NaCl 3 %) une tache correspondant à la C-diglycosylapigénine témoin. Ce mélange fut alors soumis à une chromatographie préparative sur papier « Whatman » n° 3 dans l'acide acétique 2 %, les bandes de même R_f que le témoin, découpées et éluées, et le produit résultant fixé sur une colonne de polyamide. Après lavage à l'eau, l'éthanol à 10 % élua une substance ne donnant qu'une seule tache en chromatographie, seule ou en mélange avec la C-diglycosylapigénine témoin. Sur papier « Whatman » n° 1, R_f 0,24 (NaCl 3 %); 0,43 (acide acétique à 2 %); 0,37 (BAW 4 : 1 : 5); 0,67 (BEW 5 : 4 : 2.2). Les spectres ultraviolets et leurs déplacements par $AlCl_3$ et $NaCH_3CO_2$ sont identiques : λ_{max} 275 et 335 mμ (éthanol); 282, 300 (inflexion) et 375 mμ ($NaCH_3CO_2$); 277, 306 et 344 ($AlCl_3$).

La quantité de substance obtenue jusqu'à présent ne nous a pas encore permis d'obtenir un spectre infrarouge suffisamment bien défini. En l'état actuel des choses, il est donc seulement très probable que la C-diglycosylapigénine du citron et la vicénine-2 soient des diglucosides-6.8.

Mais les résultats obtenus nous permettent surtout de conclure qu'il est possible de C-glucosyler les trihydroxy-2'.4'.6' chalcones en 3' et 5' dans les conditions où elles subissent une C-méthylation dans ces positions.

Comme nous avons pu caractériser parmi les autres C-glucosides formés la vitexine (glucosyl-8 apigénine), la saponarétine (glucosyl-6 apigénine) et parfois même la saponarine (glucoside-7 de la saponarétine), la C-glucosylation des trihydroxy-2'.4'.6' chalcones pourrait bien constituer une voie biogénétique pour les divers types de C-glycoflavonoïdes actuellement connus.

(*) Séance du 29 mai 1967.

(1) J. Chopin, M. L. Bouillant et A. Durix, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4850.
(2) J. Chopin, A. Durix et M. L. Bouillant, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 3657.
(3) J. Chopin et A. Durix, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 951.
(4) M. K. Seikel et T. J. Mabry, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 1105.
(5) L. Hörhammer, M. Wagner, L. Rosprim, T. Mabry et H. Rösler, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 1707.
(6) M. K. Seikel, J. H. S. Chow et L. Feldman, *Phytochemistry*, 5, 1966, p. 439.
(7) J. Chopin, B. Roux et A. Durix, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3111.
(8) *Proc. Indian Acad. Sc.*, 48 A, 1958, p. 180.
(9) H. S. Mahal et K. Venkataraman, *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 569.

(Laboratoire de Chimie Biologique, Faculté des Sciences, 43, boulevard du Onze-Novembre 1918, Villeurbanne, Rhône.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Études stéréochimiques* (¹). *Réduction de certains composés d'addition de Diels-Alder en série diterpénique.* Note (*) de Mme **Nicole Langlois** et M. **Bernard Gastambide**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Les fonctions anhydrides des composés résultant d'une synthèse diénique entre le lévopimarate de méthyle d'une part et les anhydrides maléique et citraconique d'autre part, sont réduites par le borohydrure de sodium, l'ester méthylique porté par le carbone 4 restant intact avec le mode opératoire préconisé.

L'action du borohydrure de sodium à 98 % en excès dans le dioxanne anhydre, à reflux 24 h, sur l'anhydrido-maléopimarate de méthyle I, permet d'obtenir la lactone IV, $C_{25}H_{36}O_4$ (²) : Rdt 40 % ; F 167° ; $[\alpha]_D + 33°$; infrarouge : 1650, 1728 et 1765 cm⁻¹ (le spectre de R.M.N. ne permettant pas d'opter pour l'une des deux structures *a* ou *b*) et le diol V, $C_{25}H_{40}O_4$: Rdt 57 % ; F 163° ; $[\alpha]_D + 3°,7$.

La lactone IV, traitée à nouveau par $NaBH_4$ en excès, conduit partiellement au diol V (F mélangé, infrarouge comparé) et semble donc constituer un produit intermédiaire de réduction de la fonction anhydride.

Le spectre infrarouge du diol V, déterminé en solution à 2 ‰ dans le tétrachlorure de carbone, avec une cellule de 2 cm d'épaisseur, présente l'absorption caractéristique d'une liaison hydrogène intramoléculaire à 3 494 cm⁻¹. La différence $\Delta\nu$: 138 cm⁻¹ entre les bandes d'absorption dues aux hydroxyles libre (3 632 cm⁻¹) et chélaté est en faveur d'une position *cis* des deux groupements CH_2OH (³).

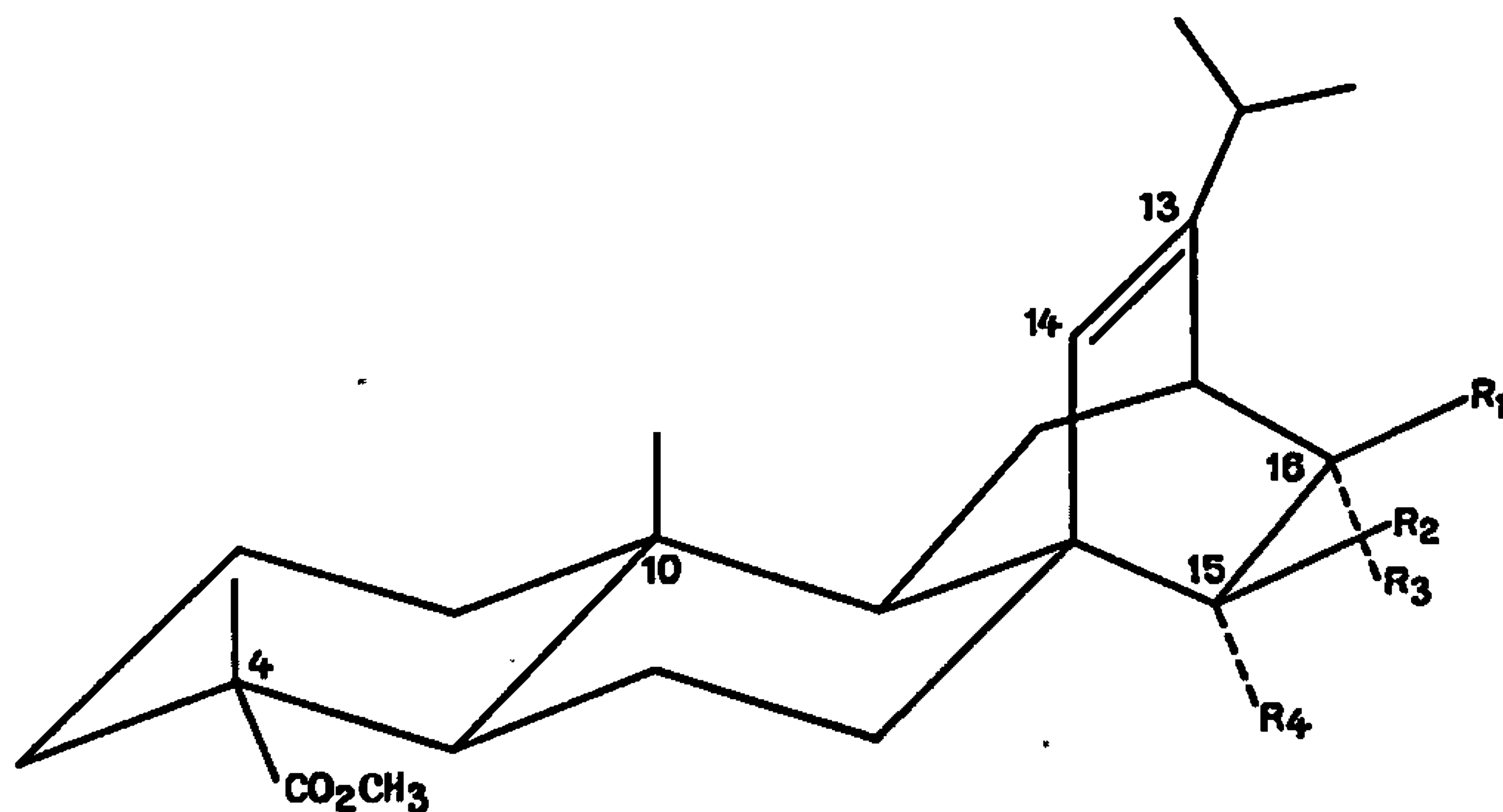
En soumettant le diol V à l'action du chlorure de *p*-toluène sulfonyle dans la pyridine à −18°, on obtient le composé tétrahydrofurannique VI, $C_{25}H_{38}O_3$: Rdt 35 % ; F 136° ; $[\alpha]_D - 13°$ et le ditosylate VII : Rdt 65 % ; infrarouge : 1188, 1199, 1375 et 1610 cm⁻¹ ; R.M.N. (⁴) : 148 (6 H) singulet, 436 à 468 Hz (8 H) multiplet. La formation du cycle pentagonal du produit VI constitue également un argument en faveur de la position *cis* des deux groupements CH_2OH dans le diol V.

L'action du borohydrure de sodium sur l'anhydrido-citraconopimarate de méthyle IX (¹) donne des résultats analogues. On obtient la lactone XII, $C_{26}H_{38}O_4$: Rdt 67 % ; F 138° ; $[\alpha]_D - 66°$; infrarouge 1650, 1732 et 1776 cm⁻¹ ; R.M.N. : 218,5 (3 H) singulet, 215 à 253 Hz (2 H) multiplet [au moins 6 pics (⁵)] et le diol XIII, $C_{26}H_{42}O_4$: Rdt 28 % ; F 174° ; $[\alpha]_D - 22°$; infrarouge ($c = 1$ ‰, CCl_4) : 3 480 et 3 633 cm⁻¹.

La position 16 α (et non 15 α) du groupe méthyle dans le composé IX (⁶) a été déterminée notamment par l'observation d'un couplage en « M » (J = 2, 1 Hz) (⁷) entre les hydrogènes portés par les carbones 14 et 15 dans le spectre de R.M.N. de la γ, γ-dilactone XI, $C_{26}H_{36}O_6$: F 261° ;

$[\alpha]_D + 81°$; infrarouge : 1730, 1790 (épaulement) et 1810 cm⁻¹; ultraviolet (acétonitrile, cellule 1 mm), maximum vers 215 mμ, ε ~ 285.

Le traitement par le borohydrure de sodium du mélange d'anhydrido-citraconopimarates de méthyle IX et X (structure présumée pour X) $C_{26}H_{36}O_5$: F 128°; $[\alpha]_D - 26°$; infrarouge 1642, 1780 et 1850 cm⁻¹; R.M.N. 37 (3 H), 60 (6 H) doublet (J = 6,9 Hz), 67 (3 H), 86,4 (3 H),



Série maléopimarique.		*Série citraconopimarique.*	
I.....	R_1-R_2=CO—O—CO; $R_3=R_4$=H	IX...	R_1-R_2=CO—O—CO; $R_3=CH_3$; R_4=H
II....	$R_1=R_2=CO_2CH_3$; $R_3=R_4$=H	X....	R_1-R_2=CO—O—CO; R_3=H; $R_4=CH_3$
III...	$R_1=R_4$=H; $R_2=R_3=CO_2CH_3$	XI...	R_1=CO—O—(C_{13}); R_2=CO—O—(C_{14}); $R_3=CH_3$; R_4=H; liaison $C_{13}-C_{14}$ saturée
IV...	R_1-R_2=(*a*) CH_2—O—CO; (*b*) CO—O—CH_2; $R_3=R_4$=H	XII...	R_1-R_2=CO—O—CH_2; $R_3=CH_3$; R_4=H
V....	$R_1=R_2=CH_2OH$; $R_3=R_4$=H	XIII...	$R_1=R_2=CH_2OH$; $R_3=CH_3$; R_4=H
VI...	$R_1-R_2=CH_2-O-CH_2$; $R_3=R_4$=H	XIV..	$R_1-R_2=CH_2-O-CH_2$; $R_3=CH_3$; R_4=H
VII...	$R_1=R_2=CH_2OTs$; $R_3=R_4$=H	XV...	$R_1=R_2=CH_2OTs$; $R_3=CH_3$; R_4=H
VIII...	$R_1-R_2=CH_2-C(CO_2Et)_2-CH_2$; $R_3=R_4$=H	XVI..	$R_1-R_2=CH_2-C(CO_2Et)_2-CH_2$; $R_3=CH_3$; R_4=H

218,5 (3 H), 333 Hz (1 H) permet d'isoler, après cristallisation, le diol XIII mentionné plus haut (F mélangé, infrarouge, R.M.N. et $[\alpha]_D$ comparés). Ce dernier conduit par action du chlorure de tosyle au composé tétrahydrofurannique XIV, $C_{26}H_{40}O_3$: F 86°; $[\alpha]_D - 32°$ et à un dérivé ditosylé XV $C_{40}H_{54}O_8S_2$: Rdt 54 %; $[\alpha]_D - 17°$; infrarouge 1172, 1183, 1364 et 1595 cm⁻¹; R.M.N. : 148 (6 H) singulet, 432 à 468 Hz (8 H) multiplet.

La réduction d'anhydrides par le borohydrure de sodium seul est assez inhabituelle ([8]). A notre connaissance, seuls S. W. Chaikin et W. G. Brown

ont mentionné l'attaque partielle des anhydrides phtalique et succinique par ce réactif avec chauffage prolongé ([9]).

On observe d'autre part que le triester méthylique II de l'acide maléopimarique, soumis à l'action du borohydrure de sodium, est épimérisé avec formation, comme produit prépondérant, du triester méthylique de l'acide fumaropimarique III.

Nous avons condensé le malonate d'éthyle sodé sur les dérivés ditosylés VII et XV, suivant la méthode de D. C. Ayres et R. A. Raphael ([10]) modifiée, afin de préparer des composés pentacycliques pontés. Dans les deux cas, on obtient respectivement les composés VIII, $C_{32}H_{48}O_6$; F 82 et 112°; $[\alpha]_D - 6°$; infrarouge 1635 (très faible), 1725 (très intense) cm^{-1}; R.M.N. : 36 (3 H) singulet, 71,5 (3 H) et 73,8 (3 H) deux triplets (J = 7 Hz), 216 (3 H) singulet, 243,3 (2 H) et 245,6 (2 H) deux quadruplets (J = 7 Hz), 323 Hz (1 H) et XVI, $C_{33}H_{50}O_6$: F 160°; $[\alpha]_D + 38°$; infrarouge 1635 et 1727 cm^{-1}; R.M.N. : 37 (3 H) singulet, 71 (3 H) et 75 (3 H) deux triplets (J = 7 Hz), 216,5 (3 H) singulet, 243,3 (2 H) et 247,4 (2 H) deux quadruplets (J = 7 Hz), 318,5 Hz (1 H).

L'action spécifique du borohydrure de sodium sur les anhydrides I et IX, laissant intacte la fonction ester située en position 4, permet de synthétiser un certain nombre de composés (IV à VIII, XII à XVI).

(*) Séance du 22 mai 1967.

(1) Études stéréochimiques V : N. Langlois et B. Gastambide, *Bull. Soc. chim. Fr*, 1965, p. 2966.

(2) Tous les produits désignés par leur formule moléculaire ont donné des analyses centésimales satisfaisantes. Les pouvoirs rotatoires ont été mesurés en solution dans le chloroforme avec un polarimètre électronique « Jouan-Roussel ».

(3) L. P. Kuhn, P. von. R. Schleyer, W. F. Baitinger Jr et L. Eberson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 650.

(4) Les spectres de R. M. N. ont été enregistrés à l'aide d'un appareil « Varian A 60 »; les déplacements chimiques δ et les constantes de couplage J sont exprimés en hertz (δ = 0, tétraméthylsilane).

(5) Interprétation de J. Parello.

(6) N. Langlois et B. Gastambide, Travaux non publiés.

(7) A. Gaudemer a réalisé les expériences de découplage.

(8) F. Schubert et K. Lang, *Angew. Chem.*, 72, 1960, p. 994.

(9) S. W. Chaikin et W. G. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 122.

(10) D. C. Ayres et R. A. Raphael, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 1779.

(C. N. R. S., Institut de Chimie des Substances naturelles, Gif-sur-Yvette, Essonne.)

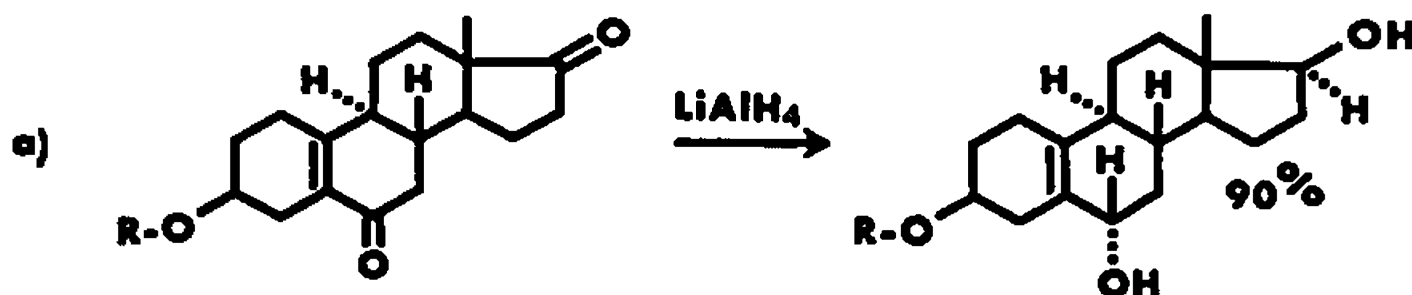
CHIMIE ORGANIQUE. — *Un facteur stéréoélectronique dans la réduction cinétique de certaines cyclanones.* Note (*) de M. **Edmond Toromanoff**, présentée par M. Léon Velluz.

En l'absence de facteurs stériques déterminants, la réduction cinétique des cyclohexénones et des α, β-méthylène et α, β-époxy-cyclohexanones met en évidence une intervention stéréoélectronique liée à la présence de la liaison éthylénique ou du cycle trigonal conjugués avec la cétone.

En l'absence d'effets stériques déterminants, les effets électroniques se manifestent clairement et la reconnaissance de leur intervention permet de prévoir ou d'interpréter le cours stérique de diverses réactions d'addition sur les carbones trigonaux de cétones ou d'imines, conjuguées avec des groupes insaturés tels que liaison éthylénique, cyclopropane ou époxyde [(1) à (4)].

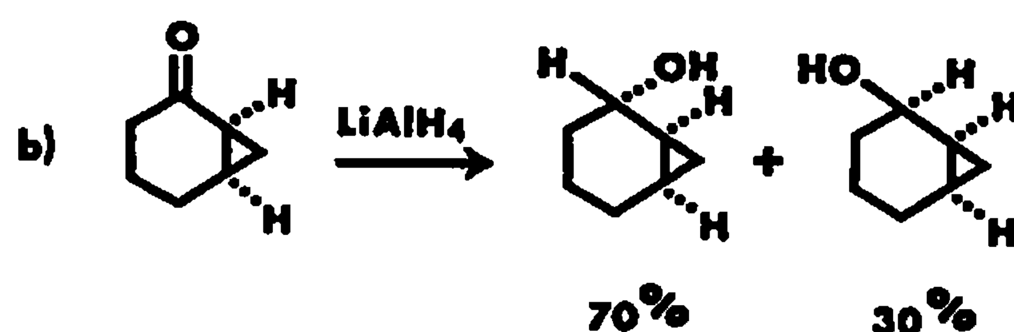
Plus précisément dans la réduction cinétique de cyclohexénones conjuguées, d'α, β-méthylène et d'α, β-époxy-cyclohexanones, non encombrées stériquement au niveau du carbone cétonique, l'état de transition préféré, de plus faible niveau énergétique, est celui qui correspond à la fois au meilleur recouvrement de l'orbitale de l'ion hydrure avec celles du groupement insaturé en α, β (double liaison ou cycle trigonal) et à la moindre déformation de la conformation de basse énergie de l'état initial à l'état final primaire.

1. Dans la réduction des *cyclohexénones* par les hydrures complexes, l'addition cinétique préférentielle de l'ion hydrure doit avoir lieu dans une direction parallèle à celle des orbitales de la liaison éthylénique, pour satisfaire à la condition de recouvrement maximal et continu des orbitales, et sur la conformation de plus faible niveau d'énergie, pour satisfaire à la seconde condition [(1), (2)]. Pour les cyclohexénones substituées, non encombrées stériquement au niveau du carbone cétonique, l'addition cinétique d'ion hydrure a effectivement lieu de manière stéréosélective sur les conformations de basse énergie demi-chaises ou 1.2-diplanaires (5) du côté de l'hydrogène axial en méta de la cétone, ce qui correspond à une attaque antiparallèle du carbonyle (6), selon l'exemple *a* (7)

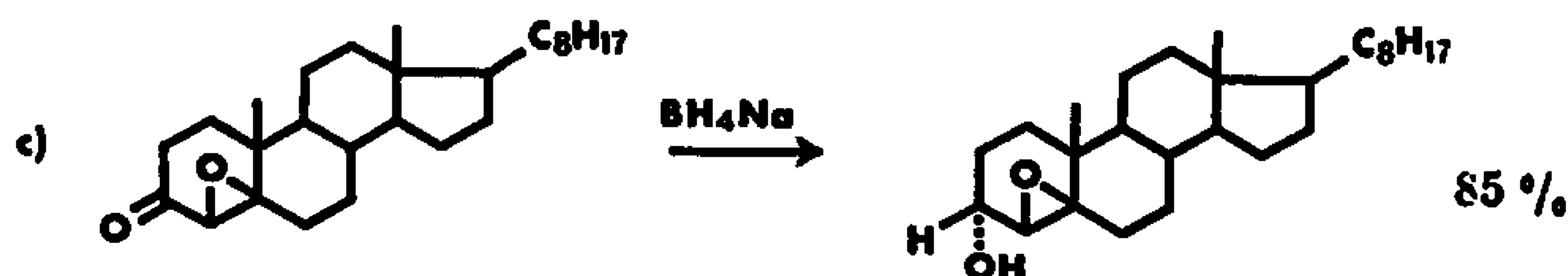


2. Dans la réduction de l'α, β-*méthylène cyclohexanone* (exemple *b*) (8), la condition de recouvrement de l'orbitale de l'ion hydrure avec les orbitales du cyclopropane implique une addition préférentielle d'ion hydrure, dans une direction parallèle au côté du cyclopropane le plus éloigné de la cétone,

sur la conformation de plus faible niveau énergétique : cela revient à dire que l'addition cinétique d'ion hydrure doit avoir lieu stéréosélectivement du côté du méthylène du cyclopropane ([4]), en accord avec les résultats expérimentaux



3. Le cours stérique de la réduction cinétique des α, β-*époxy cyclohexanones* par les hydrures complexes est tout à fait analogue à celui de la réduction des α, β-méthylène cyclohexanones correspondantes, vraisemblablement en raison de facteurs stéréo-électroniques similaires. Ici encore (exemple *c*) ([9]), l'addition cinétique de l'ion hydrure a lieu stéréosélectivement du côté de l'oxygène de l'hétérocycle trigonal ([4]).



En conclusion, en l'absence d'effets stériques dominants, l'addition cinétique d'ion hydrure a lieu stéréosélectivement, sur les cyclohexénones conjuguées, du côté de l'hydrogène axial en méta de la cétone α, β-insaturée, et sur les α, β-méthylène ou α, β-époxy-cyclohexanones du côté du méthylène ou de l'oxygène du cycle trigonal.

(*) Séance du 29 mai 1967.

([1]) E. Toromanoff, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1445.

([2]) E. Toromanoff, in *Topics in Stereochemistry*, E. L. Eliel et N. L. Allinger éd., Interscience, New York, 1967 (à paraître).

([3]) E. Toromanoff, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3357.

([4]) E. Toromanoff, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967 (à paraître).

([5]) R. Bucourt et D. Hainaut, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1366.

([6]) J. Valls et E. Toromanoff, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 758.

([7]) R. Ginsig et A. D. Cross, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 1761.

([8]) W. G. Dauben et G. H. Berezin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 468.

([9]) D. J. Collins, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 3919.

(102, *roule de Noisy, Romainville, Seine-Saint-Denis.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie de l'alcynylation de la méthoxy-3 butanone-2. Oxydes de phosphine alléniques diastéréoisomères.* Note (*) de

Mlles Danielle Dron, Marie-Louise Capmau et M. Wladyslaw Chodkiewicz, présentée par M. Henri Normant.

L'action de divers organométalliques sur la méthoxy-3 butanone-2 conduit à des résultats généralement conformes à la Règle de Cram. Une inversion des proportions des alcools diastéréoisomères est observée dans certains cas pour les organométalliques α et β-acétyléniques.

L'examen en R.M.N. des oxydes de phosphine alléniques correspondant aux alcynols obtenus est proposé comme moyen de détermination de structure.

La stéréochimie de l'alcynylation de cétones acycliques possédant un carbone asymétrique en α du carbonyle ne semble pas avoir été étudiée.

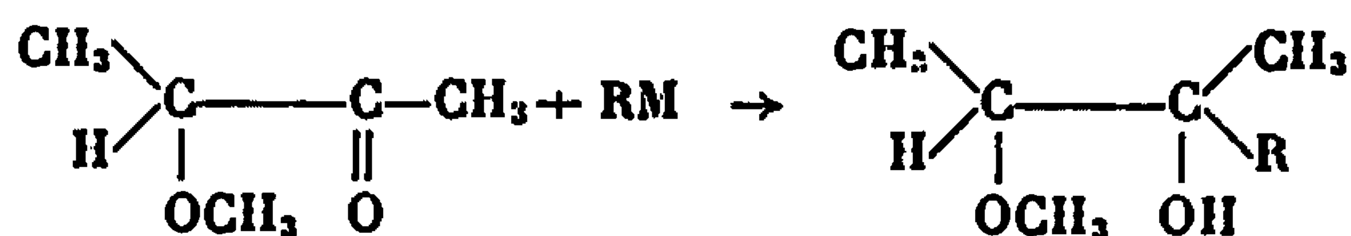
L'action des organométalliques sur la méthoxy-3 butanone-2 conduit dans tous les cas au mélange des deux isomères, dont les proportions dépendent des facteurs suivants : nature du substituant, métal, solvant et température (tableau I).

Les résultats concernant les alcools saturés sont en accord avec les prévisions de la Règle de Cram.

Une inversion sensible de l'entrée est observée pour l'aluminique du bromure de propargyle. Ce phénomène s'amplifie à plus basse température.

Les organométalliques acétyléniques, dans la plupart des cas, se comportent comme les saturés. Le sens de l'addition peut toutefois varier largement avec les facteurs précités : un acétylure correspondant à un métal alcalin peu électropositif (lithium) conduit à une proportion plus importante de l'entrée anormale. Cet effet peut être accentué par l'emploi de l'ammoniac liquide comme solvant.

TABLEAU I.



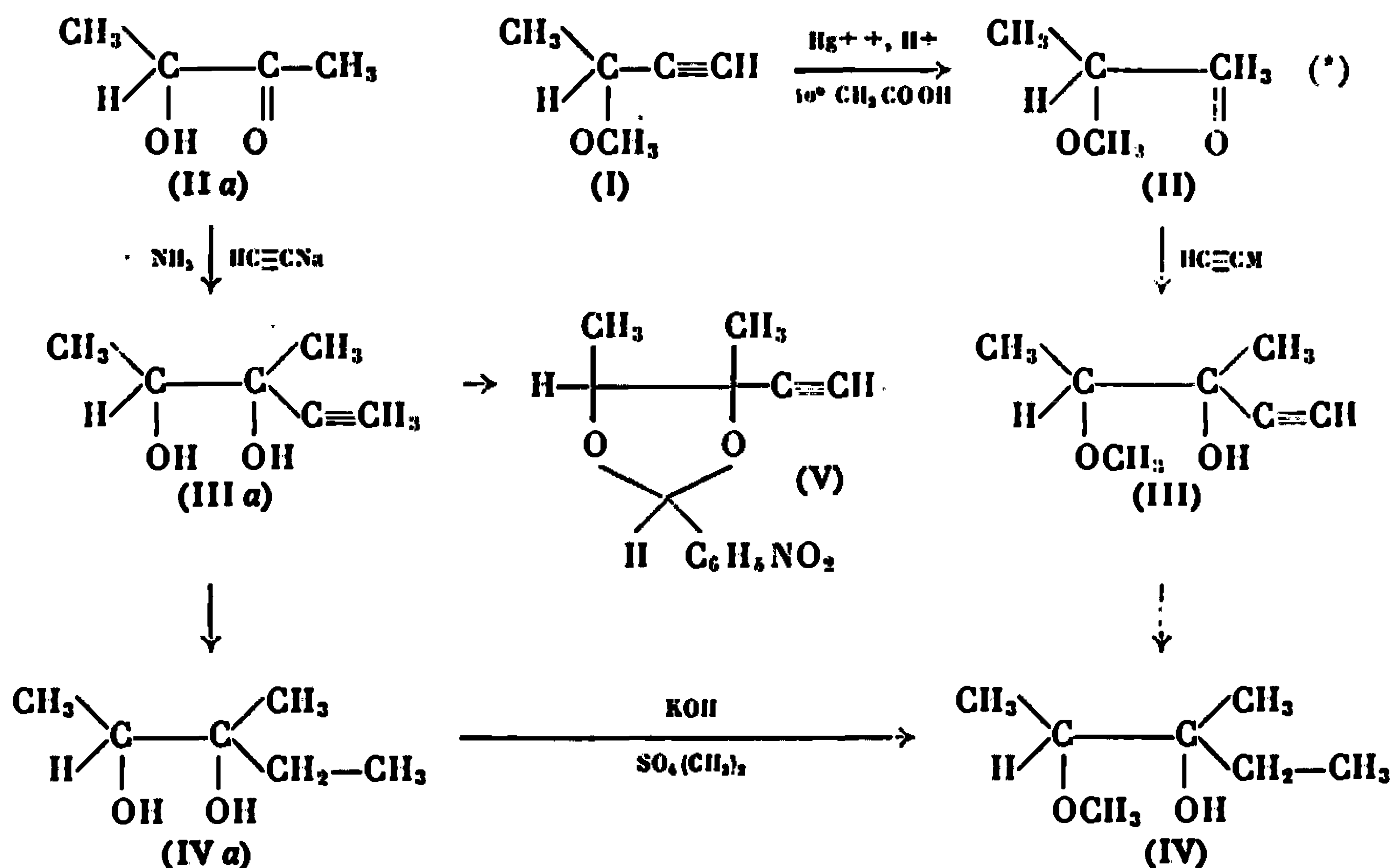
R.	M.	Solvant.	Température (°C).	Temps (h).	Érythro (*) (%).	Thréo (*) (%).	É (°C/mm Hg).	Rdt (%).
—C≡CH.........	MgX	THF	25	1/2	82,5	17,5	–	–
—C≡CH.........	Na	»	25	1	90	10	63/20	60
—C≡CH.........	»	Benzène	25	1	90	10	–	–
—C≡CH.........	»	NH_3	—35	1	65	35	–	–
—C≡CH.........	Li	»	—35	1	25	75	78/20	60
—C≡CH.........	»	Benzène	25	1	75	25	–	–
—C≡C—CH_3.....	MgX	THF	25	1/2	75	25	84/18	55
—CH_2—C≡CH ...	Al	Éther	— 5	1	39	61	–	–
—CH_2—C≡CH ...	»	»	25	1	44	56	64/13	60
—C_2H_5..........	MgX	»	25	1/2	87	13	46/20	50
—n-C_3H_7.........	»	»	25	1/2	87	13	–	–

(*) Résultats cinétiques.

Les différents alcools de même condensation en carbone ont été reliés par hydrogénation catalytique.

L'ensemble des transformations effectuées en vue de déterminer la configuration des alcools (III) est résumé dans le schéma :

L'action de l'acétylure de sodium dans l'ammoniac liquide sur le cétol (II *a*) conduit au mélange de diols (III *a*), transformé par hydrogénation catalytique et méthylation de l'hydroxyle secondaire en mélange d'éther-alcool (IV), comportant 68 % d'érythro et 32 % d'éther-alcool thréo. Les constituants de ce mélange sont reliés par chromatographie en phase vapeur aux alcools saturés obtenus à partir du mélange (III). Le mélange de diols (III *a*) est transformé en dioxolannes par condensation avec le *p*-nitrobenzaldéhyde [distillation azéotropique dans le benzène (8 l/mole) en présence d'acide *p*-toluène sulfonique (9 g/mole)].



(*) $É_{760}$ 112°; Rdt 65 %.

Les dioxolannes, séparés par chromatographie préparative en couche mince, sont obtenus en proportions correspondantes à celles des glycols de départ. Une analyse en R. M. N. permet d'attribuer la configuration *cis* aux méthyles du dioxolanne prépondérant, en raison du déplacement vers les champs forts des signaux des protons méthyliques par rapport à ceux du dioxolanne le moins abondant (tableau II).

Ces résultats sont corroborés par des observations analogues concernant les carbonates et les acétonides des butanes diols-2.3 méso et *d, l* (1) ainsi que leurs dioxolannes, formés à partir du *p*-nitrobenzaldéhyde.

La corrélation entre les alcools propynyliques et acétyléniques vrai a été établie au moyen d'une méthode proposée au laboratoire, et basée sur la transformation des alcynols en oxydes de phosphine alléniques diphénylés [(2), (3)].

TABLEAU II.

	δ(CH₃) *cis* (Hz).		δ(CH₃) *trans* (Hz).	
Dioxolanne du butane diol...........	72		77	
	Doublet.	Singulet.	Doublet.	Singulet.
de l'alcynol..............	77,5	84,5	85,5	93,5

« Varian A 60 ». Solvant : $CDCl_3$ + T.M.S. interne.

Un alcool érythro (VI) [5] conduit à l'oxyde de phosphine homo érythro de conformation « statistique » (VIII), de même un alcool thréo (VI') [5] conduit à l'oxyde de phosphine homo thréo (VIII'). En effet, seules les conformations (VIII) et (VIII') justifient les déplacements chimiques observés (tableau III).

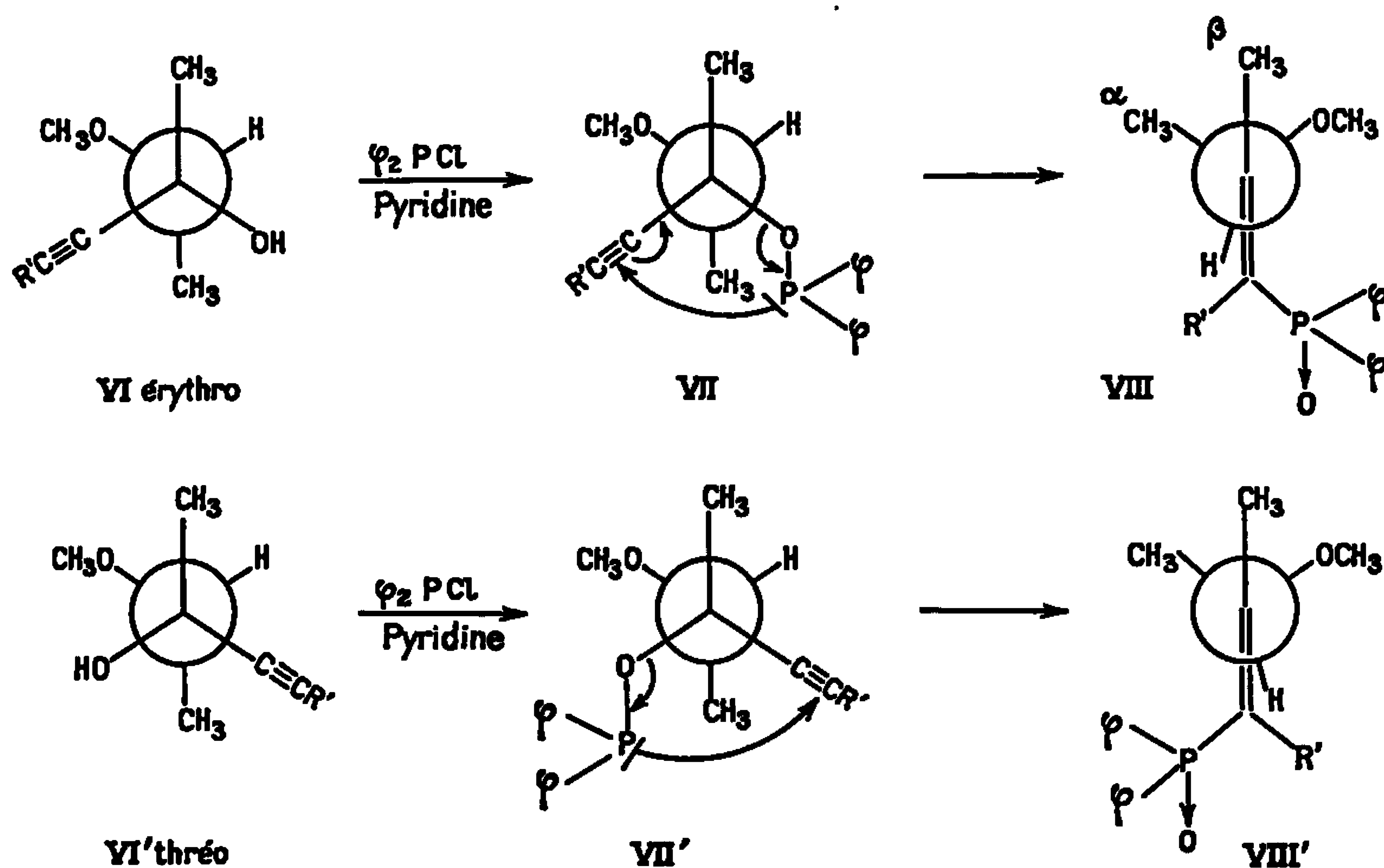


TABLEAU III.

R'.	δ(OCH₃) (Hz). Érythro.	Thréo.	δ(CH₃) α (Hz). Érythro.	Thréo.
H.............	170	186	66	50,5
CH₃...........	167	186	60	42

« Varian A 60 ». Solvant : $CDCl_3$ + T.M.S. interne.

En raison de l'anisotropie diamagnétique des noyaux phényles [4] portés par le phosphore, les signaux des protons des substituants du carbone asymétrique, situés dans le même demi-plan que le phosphore, sont déplacés vers les champs forts :

— protons du méthoxyle pour l'isomère homoérythro;

— protons du méthyle α pour l'isomère homothréo.

Les conclusions relatives aux conformations des oxydes de phosphine alléniques pour R′ = H et R′ = CH_3 sont susceptibles d'être généralisées : la méthode est actuellement appliquée à l'étude de divers alcynols diastéréoisomères.

(*) Séance du 3 mai 1976.
(1) F. A. L. ANET, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 747.
(2) A. SEVIN et W. CHODKIEWICZ, *Tetrahedron Letters*, 1967 (sous presse).
(3) J. P. BATTIONI, W. CHODKIEWICZ et P. CADIOT, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 991.
(4) C. E. JOHSON et F. A. BOVEY, *J. Chem. Phys.*, 29, 1958, p. 1012.
(5) En fait, ces composés sont chélatés.

(Laboratoire de Recherches de Chimie Organique de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la réactivité des halobenzènes en milieu aprotique.* Note (*) de MM. **Paul Caubère** et **Bernard Loubinoux**, présentée par M. Henri Normant.

Les condensations de divers réactifs nucléophiles sur quelques halobenzènes au sein d'un mélange hexaméthylphosphotriamide-tétrahydrofuranne ou de tétrahydrofuranne pur, sont réalisées. L'intervention des arynes est discutée.

L'un de nous a montré [1] qu'il est possible de condenser divers réactifs nucléophiles sur les bromo, chloro et fluorobenzène, au sein d'un mélange hexaméthylphosphotriamide (HMPT) tétrahydrofuranne (THF), en présence d'un excès de $NaNH_2$. Dans ces conditions, la phénylation des cétones, conduit à des mélanges d'isomères dus à une transposition pour laquelle un mécanisme a été proposé.

Il nous a paru intéressant d'étudier l'influence du solvant sur ces phénylations et sur la transposition cétonique et de voir si les arynes interviennent dans ces réactions.

D'après le tableau I (n°s 1 et 5) il est clair que les énolates et thiolates peuvent être condensés dans le THF pur avec d'excellents rendements. Par contre avec les amines (n°s 3, 4 et 6 à 9) le HMPT est indispensable. Toutes ces réactions sont réalisées dans des conditions douces de température (35 à 45°).

Le solvant joue un rôle important sur la transposition cétonique, comme le montre le tableau I (n°s 1 et 2). Cependant, nous ne pouvons encore préciser son mode d'action.

Enfin dans nos conditions, les halotoluènes peuvent également être condensés tableau I (n°s 6 à 12). D'après les données de la littérature [*voir* par exemple [2]], les proportions d'isomères sont en faveur de l'intervention d'un aryne.

Cependant du tableau II il ressort que dans le THF les énolate et thiophénolate seuls ne se condensent pas sur le bromobenzène (nous attribuons le peu de produits phénylés obtenu dans certains cas, à la présence de petites quantités d'amidure, difficiles à éliminer). $NaNH_2$ seul est également inactif. Donc dans le THF la présence simultanée du réactif et de l'amidure est indispensable pour que la phénylation ait lieu.

Les modes opératoires utilisés dans le tableau I (n° 1) et le tableau II (n°s 3 et 4) sont différents, ce qui explique les rendements non identiques. En effet pour le premier le bromobenzène est ajouté à l'énolate puis $NaNH_2$ est additionné. Pour le second, le bromé est laissé en contact 4 h avec $NaNH_2$ avant l'addition d'énolate; enfin pour la dernière, l'énolate et le bromé sont laissés en contact 4 h avant l'addition d'amidure.

TABLEAU I.

N°	Halobenzène.	Produit condensé.	Solvant.	Produit obtenu.	Rdt global (%).	Proportions d'isomères (%).
1.....	C_6H_5—Br	C_2H_5—CO—C_2H_5	THF	C_6H_5—CH(CH_3)—CO—C_2H_5 (I) o-C_2H_5—C_6H_4—CO—C_2H_5 (II)	81	31 (33)[a] (34)[a] 69 (67)[a] (66)[a]
2.....	»	»	HMPT	(I) (II)	25	62 (56)[a] (59)[a] 38 (44)[a] (41)[a]
3.....	»	$(C_2H_5)_2NH$	THF-HMPT (1–3)	C_6H_5—N$(C_2H_5)_2$	80 (4 h)[b]	–
4.....	»	»	THF-HMPT (7–1)	»	12 (48 h)[b]	–
5.....	»	C_6H_5—S—H	THF	C_6H_5—S—C_6H_5	93	–
6.....	o-CH_3—C_6H_4—Br	$(C_2H_5)_2NH$	HMPT	o-CH_3—C_6H_4—N$(C_2H_5)_2$ (III) *m*-CH_3—C_6H_4—N$(C_2H_5)_2$ (IV)	72 (5 h)[b]	51 49
7.....	»	»	THF-HMPT (1–1)	(III) (IV)	82 (5 h 30)[b]	57 43
8.....	»	»	THF-HMPT (3–1)	(III) (IV)	90 (11 h)[b]	55 45
9.....	»	»	THF-HMPT (7–1)	(III) (IV)	1 (147 h)[b]	53 47
10.....	»	$C_5H_{10}NH$	THF-HMPT (1–1)	o-CH_3—C_6H_4—NC_5H_{10} *m*-CH_3—C_6H_4—NC_5H_{10}	82	50 50
11.....	*p*-CH_3—C_6H_4—Br	$(C_2H_5)_2NH$	THF-HMPT (1–1)	*m*-CH_3—C_6H_4—N$(C_2H_5)_2$ *p*-CH_3—C_6H_4—N$(C_2H_5)_2$	90	55 45
12.....	»	$C_5H_{10}NH$	THF-HMPT (1–1)	*m*-CH_3—C_6H_4—NC_5H_{10} *p*-CH_3—C_6H_4—NC_5H_{10}	80	44 56

([a]) Résultats d'autres essais.
([b]) Temps de réaction.

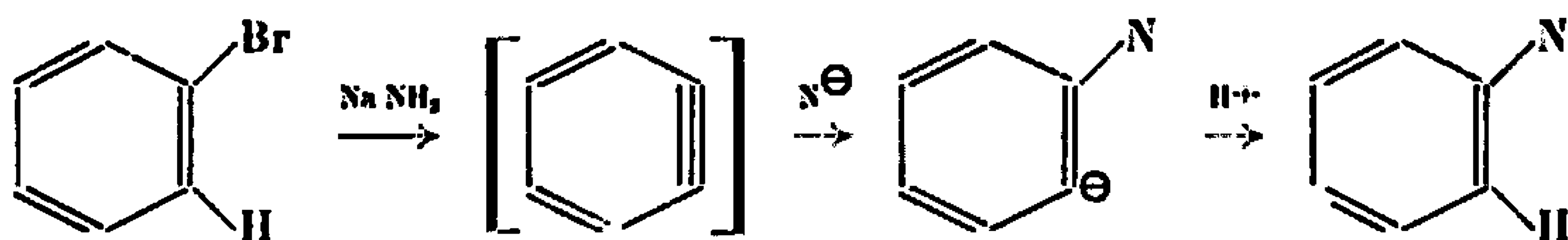
TABLEAU II.

Réactions effectuées sur le bromobenzène, dans le T. H. F.

N°	Réactif.	Réactif/Bromé.	NaNH₂/Bromé.	Bromé récupéré (%).	Produit phénylé (%).
1...	$C_2H_5COC_2H_5$	2/1	0	80 (87)[a]	0 (4)[a]
2...	»	6/1	0	75 (80)[a]	9 (4)[a]
3...	»	2/1	2/1	22	50
4...	»	2/1	2/1	30	55
5...	C_6H_5—SH	2/1	0	67	0
6...	»	6/1	0	70	0
7...	$NaNH_2$	2/1	0	94 (85)[a]	0 (0)[a]
8...	»	4/1	0	89	0

([a]) Résultats d'autres essais.

Nos résultats sont en contradiction avec le mécanisme généralement admis :



où N⊖ est un nucléophile.

L'hypothèse que nous formulons, mais elle demande encore de nombreuses vérifications, est que dans nos conditions le benzyne vrai n'apparaît pas, l'intermédiaire serait un « arynoïde » (par analogie avec les carbénoïdes) qui pourrait par exemple prendre naissance à la surface des cristaux de $NaNH_2$ et dont l'évolution serait fonction de la présence et de la réactivité d'un nucléophile. Si cette hypothèse est exacte, il se peut que dans de nombreux cas, la notion d'arynes soit à remplacer par celle « d'arynoïdes ».

Nous poursuivons nos recherches sur divers halobenzènes et nucléophiles en milieu aprotique dans un double but de synthèse et de vérification des hypothèses émises.

(*) Séance du 22 mai 1967.

(1) P. CAUBERE à paraître au *Bulletin de la Société chimique de France.*

(2) H. HEANEY, *Chem. Rev.*, 62, 1962, p. 81.

(*Laboratoire de Chimie Organique VII, Faculté des Sciences, 17 ter, rue Paul-Collomp, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cyclisation de diazoesters éthyléniques.* Note (*) de MM. **Sylvestre Julia**, **Guy Cannic** et **Gerard Linstrumelle**, présentée par M. Henri Normant.

Le malonate mixte d'éthyle et d'allyle a été transformé par l'azoture de tosyle et la diéthylamine en diazomalonate correspondant. Ce dernier est cyclisé par la poudre de cuivre en lactone ester cyclopropanique 3 *a*. De même, le malonate mixte d'éthyle et de méthyl-2 butène-3 yle-2 a donné la lactone ester cyclopropanique 3 *b*, 3 *a* et 3 *b* ont été trouvés identiques aux produits obtenus par Temnikova et et Semenova (10) par action du sodiomalonate d'éthyle sur l'épichlorhydrine ou sur le bromo-1 époxy-2.3 méthyl-3 butane. Le malonate mixte d'éthyle et de méthyl-3 butène-2 yle-1 conduit à la lactone-ester cyclopropanique 3 *c*.

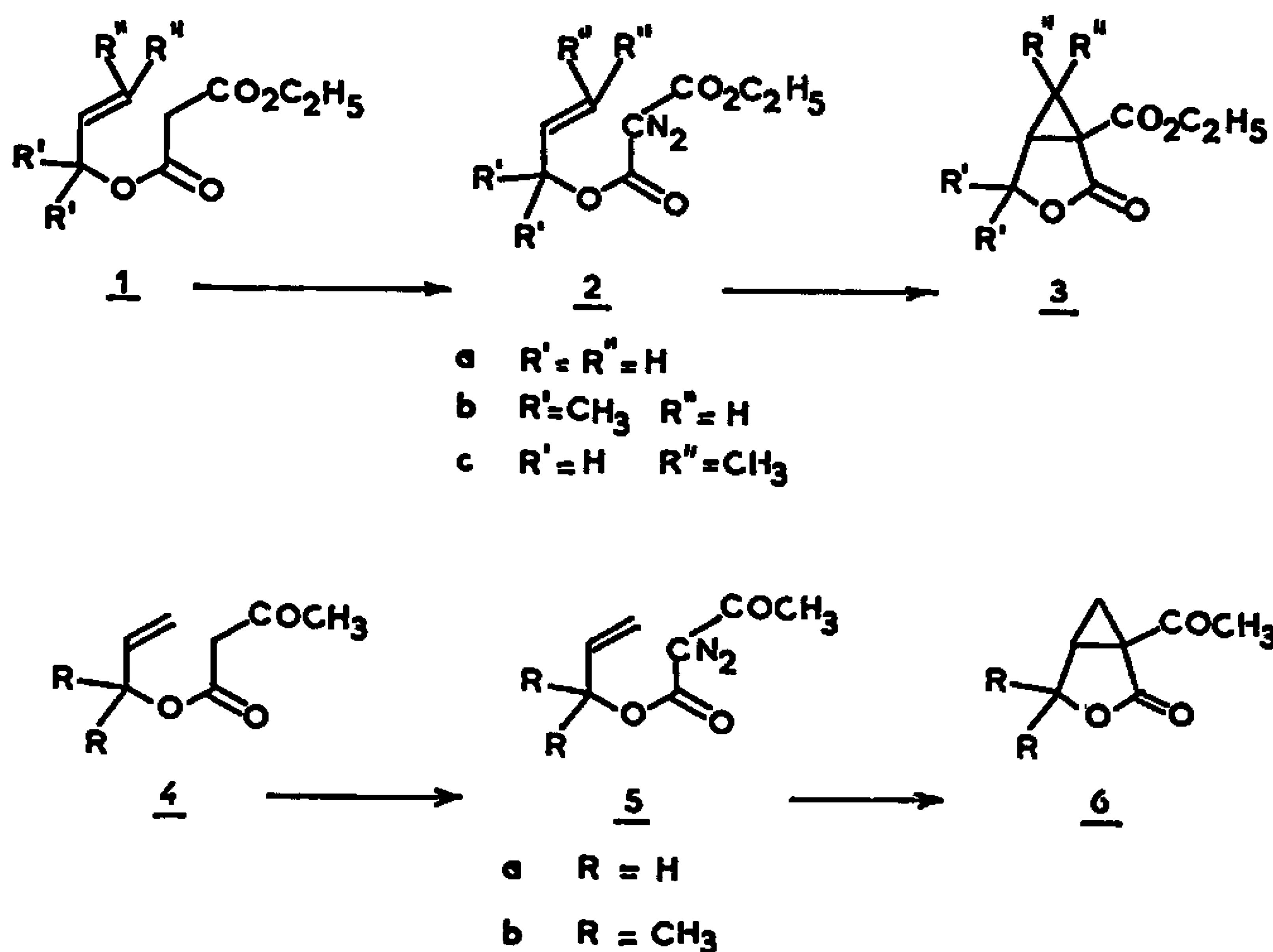
Les acétylacétates d'allyle et de méthyl-2 butène-3 yle-2 ont aussi été transformés en cétolactones cyclopropaniques 6 *a* et *b*.

Nos travaux antérieurs sur la cyclisation de diazoeétones γ-oléfiniques (1) nous ont amenés à étudier la cyclisation de divers diazoesters allyliques substitués. La nouvelle méthode de Regitz (2) et de Rosenberger et coll. (3) permet d'introduire facilement un groupe diazo sur le méthylène activé des malonates et des acétylacétates d'alcools simples. Une telle réaction appliquée à des malonates mixtes d'éthyle et d'allyle ainsi qu'à des acétylacétates d'alcools éthyléniques facilement accessibles, pourrait conduire après cyclisation, à des molécules bicycliques polyfonctionnelles. Pendant la réalisation de notre travail, Kirmse et Dietrich (4) d'une part, et Solomon (5) d'autre part, ont publié leurs résultats sur la cyclisation de diazoacétates d'alcools allyliques. La présente Note exposera donc quelques résultats que nous avons obtenus en série oléfinique; ceux de la série aromatique feront l'objet d'une Note ultérieure.

Cyclisation de diazomalonates mixtes d'éthyle et d'allyle substitués. — Le malonate acide d'éthyle (6) est transformé en son chlorure d'acide (7), puis en ester 1 *a* par action de l'alcool allylique en présence de diméthylaniline, $C_8H_{12}O_4$ (8); $É_{0,5}$ 64°; n_D^{20} 1,4300; 3 090, 1750, 1735, 1665 et 935 cm^{-1}. L'action de l'azoture de tosyle et de la diéthylamine [(2), (3)] donne 95 % de *p*-toluène-sulfonamide et le diazomalonate 2 *a*; 2137, 1754, 1733, 1692; 1655 et 763 cm^{-1}; λ_{max}^{EtOH} 224 mμ (ε 17 000) et 257 mμ (ε 4 500). Ce dernier est dissout brut dans l'octane puis ajouté peu à peu à une suspension de poudre de cuivre dans l'octane à reflux. Après disparition dans le spectre infrarouge des bandes caractéristiques diazo puis distillation, on isole 50 % de lactone ester 3 *a*; $\delta_{TMS}^{CCl_4}$ 1,26 (3H, *t*, J 7 Hz); 1,30 (1H; *d*, J 4,5 et *d*, J 8 Hz); de 2,59 à 2,98 (1H, *m*); de 4 à 4,5 (4H, *m*). 3 *a* est homogène en chromatographie de partage en phase vapeur et est identique par ses constantes physiques et spectrales à un échantillon authentique préparé par une autre voie (9) ainsi qu'au produit obtenu selon Temnikova et Semenova (10) par action du malonate d'éthyle sur l'épichlorhydrine.

Nous avons aussi étudié la cyclisation de diazoesters allyliques substitués : Le malonate 1 *b*, $C_{10}H_{16}O_4$; É 71°; n_D^{20} 1,4380; 1754 et 1730 cm^{-1}; a été obtenu avec un rendement de 90 % à partir de diméthyl-vinyl-carbinol. Il est transformé en diazoester 2 *b* puis cyclisé (50 %) en lactone ester cyclopropanique 3 *b*, F 83-84°; $\delta_{TMS}^{CCl_4}$ 1,30 (3H, *t*, J 7 Hz); 1,4 (3H, *s*); 1,53 (3H, *s*); de 1,30 à 1,53 (1H, *m* recouvert par les pics précédents); 1,96 (1H, 2*d*); 2,56 (1H, 2*d*); 4,28 (2H, *q*, J 7 Hz). 3 *b* est identique en tous points au produit préparé par Temnikova et Semenova [10] par action du malonate d'éthyle sodé sur le bromo-1 époxy-2.3 méthyl-3 butane. Par saponification, on obtient la lactone-acide correspondant F 116°; 1776 et 1689 cm^{-1}; $\delta_{TMS}^{pyridine}$ 1,30 (3H, *s*); 1,45 (3H, *s*); vers 1,5 (1H, *m*); 2,05 (1H; *d*, J 4,5 et *d*, J 8 Hz); 2,71 (1H; *d*, J 5,5 et *d*, J 8 Hz).

Le malonate 1 *c*; $C_{10}H_{16}O_4$; $É_{0,03}$ 80°; n_D^{20} 1,4430; 1745 et 1733 cm^{-1}, peut être préparé soit par action du chlorure du malonate acide d'éthyle sur le méthyl-3 butène-2 ol-1, soit par action du chlorhydrate d'isoprène sur le malonate acide d'éthyle en présence de triéthylamine (25 %) [11]. Le diazoester 2 *c* est cyclisé (50 %) en présence de cuivre ou de bromure cuivreux en lactone 3 *c*, $C_{10}H_{14}O_4$; $É_{0,5}$ 100-105°; n_D^{22} 1,4670; 1779 et 1727 cm^{-1}; $\delta_{TMS}^{CCl_4}$ 1,23 (3H, *s*); 1,26 (3H, *s*); 1,31 (3H, *t*, J 7 Hz); 2,45 (1H, 2*d*); 4,21 (4H, *m*).



Cyclisation d'α-diazo β-céto esters allyliques. — L'acétylacétate d'allyle 4 *a* [12] est transformé par l'azoture de tosyle et la triéthylamine dans l'acétonitrile [2] en diazoester 5 *a*; 3 049, 2141, 1718, 1656, 935 et 745 cm^{-1}; λ_{max}^{EtOH} 257 mμ (ε 5 400). Celui-ci est soumis à l'action de la poudre de cuivre dans l'octane à reflux. On obtient après distillation fine 30 % de cétone 6 *a*, $C_7H_8O_3$; $É_1$ 95°; n_D^{22} 1,4755; 1770 et 1700 cm^{-1}; $\delta_{TMS}^{CCl_4}$ 1,36 (1H; *d*, J 6

et *d*, J 4 Hz); 1,95 (1H; *d*, J 8 et *d*, J 4 Hz); 2,46 (3H, *s*); 2,75 (1H, *m*); de 4 à 4,5 (2H, *m*).

Nous avons aussi étudié la cyclisation de l'acétylacétate 4 *b*, préparé par action du dicétène sur le diméthylvinylcarbinol, $C_9H_{14}O_3$; $É_{14}$ 71°; n_D^{20} 1,4380. Il est ensuite transformé en diazoester 5 *b*; 2132, 1718, 1658, 925 et 745 cm^{-1}; λ_{max}^{EtOH} 260 mμ (ε 5 000), puis cyclisé avec un rendement de 30 % en cétolactone cyclopropanique 6 *b*; $C_9H_{12}O_3$; $É_{0,2}$ 80°; n_D^{18} 1,4650; 1757 et 1698 cm^{-1}; $\delta_{TMS}^{CCl_4}$ 1,36 (3H, *s*); 1,46 (3H, *s*); 1,40 (1H, *m*); 1,83 (1H; *d*, J 8 et *d*, J 4 Hz); 2,45 (3H, *s*); 2,60 (1H; *d*, J 8 et *d*, J 5,5 Hz); oxime, F 139-140°.

(*) Séance du 22 mai 1967.

(1) S. JULIA, M. JULIA et G. LINSTRUMELLE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2693; 1966, p. 3490.

(2) M. REGITZ, *Chem. Ber.*, 99, 1966, p. 3128; et publications antérieures de la même série.

(3) M. ROSENBERGER, P. YATES, J. B. HENDRICKSON et W. WOLF, *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 2285.

(4) W. KIRMSE et H. DIETRICH, *Chem. Ber.*, 98, 1965, p. 4027.

(5) L. SOLOMON, *Dissertation Abstracts*, 26 (1), 1965, p. 101.

(6) G. BRAM et M. VILKAS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 945.

(7) D. S. BRESLOW, E. BAUMGARTEN et C. R. HAUSER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 1286.

(8) Les produits caractérisés par leur formule moléculaire ont donné des analyses centésimales correctes.

(9) M. JULIA et H. BRISSON, Résultats non publiés; H. BRISSON, *Thèse de Docteur-Ingénieur*, Paris, 1964.

(10) T. I. TEMNIKOVA et S. N. SEMENOVA, *Chem. Abstr.*, 66, 1967, 55074; 64, 1966,9605 et articles antérieurs; *J. Gen. Chem. U. R. S. S.*, 35, 1965, p. 25.

(11) R. L. MERKER et M. J. SCOTT, *J. org. Chem.*, 26, 1961, p. 5180.

(12) R. BRAINE, *Bull. Soc. chim. Belge*, 63, 1954, p. 419.

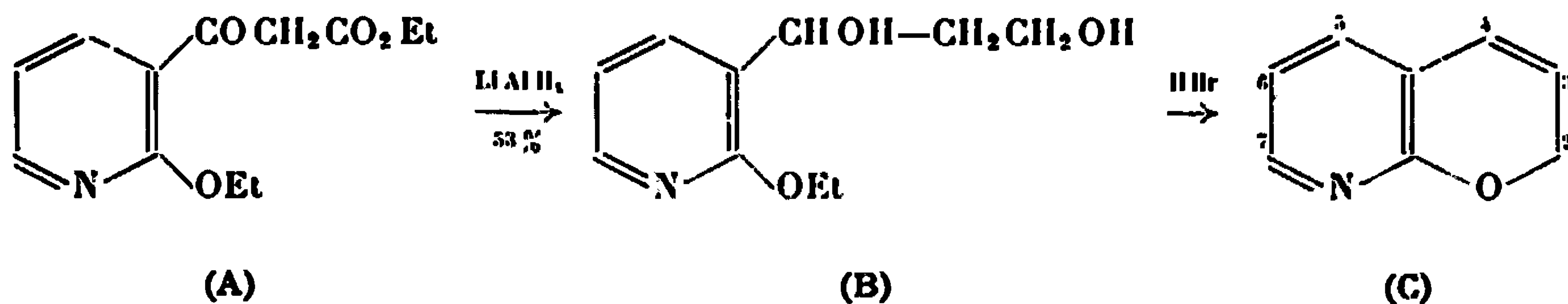
(*École Nationale Supérieure de Chimie,*
11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de nouveaux composés hétérocycliques.*
Note (*) de M. **Henri Sliwa**, transmise par M. Henri Normant.

La 2 H-pyranno-[2.3-*b*] pyridine a été synthétisée ainsi qu'un dérivé de la 4 H-pyranno-[2.3-*b*] pyridine : l'aza-8 flavone.

En vue de la synthèse de pyranno-[2.3-*b*] pyridines, nous avions exposé dans une Note précédente (1) des voies d'accès possibles. Celles qui s'adressent à des alcoxy-2 pyridines ω-fonctionnelles se sont révélées infructueuses. Par contre, nous avons pu, au départ de dérivés 2.3-disubstitués de la pyridine, réaliser la synthèse de la 2 H-pyranno-[2.3-*b*] pyridine, hétérocycle fondamental nouveau ainsi que la synthèse de l'aza-8 flavone.

a. Synthèse de la 2 H-*pyranno*-[2.3-*b*] *pyridine.* — Parmi les dérivés 2.3-disubstitués de la pyridine susceptibles de conduire aux pyranno-[2.3-*b*] pyridines, l'un des plus accessibles est le chloro-2 nicotinoate d'éthyle, obtenu par l'action successive de PCl_5 en milieu $POCl_3$, et de l'éthanol, sur l'acide hydroxy-2 nicotinique [(1), (2)], ou plus directement par l'action de ces mêmes réactifs sur le N-oxyde de l'acide nicotinique. Par condensation de Claisen avec l'acétate d'éthyle, en présence d'éthylate de sodium, le chloro-2 nicotinoate d'éthyle conduit à l'éthoxy-2 nicotinoyl acétate d'éthyle (A) (1). Celui-ci est réduit en (B), qui, en milieu acide, peut être cyclisé en 2 H-pyranno-[2.3-*b*] pyridine (C).



La structure de (C) a été confirmée par l'étude spectrographique infrarouge, ultraviolette et de résonance magnétique nucléaire :

— Spectre infrarouge (f, faible; m, moyenne; F, forte) : 3 030 cm^{-1}, f (ν_{C-H} pyridine); 2 820 cm^{-1}, f; 1640 cm^{-1}, m ($\nu_{C=C}$ abaissé par conjugaison); 1590 cm^{-1}, F; 1575 cm^{-1}, F; 1470 cm^{-1}, F; 1435 cm^{-1}, F (ces quatre bandes correspondent à $\nu_{C=C}$ et $\nu_{C=N}$ de la pyridine); 1240 cm^{-1}, F (ν_{C-O} éther arylique); 1200 cm^{-1}, F; 1110 cm^{-1}, F (ν_{C-O} éther cyclique); 1065 cm^{-1}, F; 1035 cm^{-1}, F; 925 cm^{-1}, m; 810 cm^{-1}, F; 775 cm^{-1}, F (δ_{C-H} pyridine); 732 cm^{-1}, m; 698 cm^{-1}, F (éthylénique *cis*).

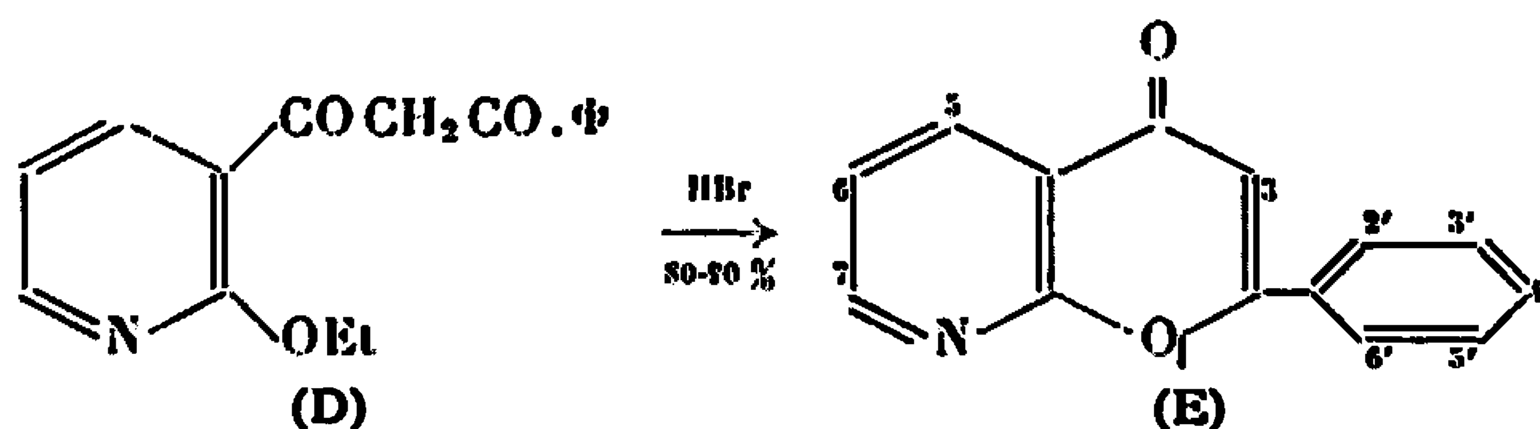
— Spectre ultraviolet (EtOH) : λ_{max} 211 mμ, log ε = 4,0 à C = 1.10^{-4} mole/l et λ_{max} 305 mμ, log ε = 3,89; épaulement à 265 mμ.

— Spectre de résonance magnétique nucléaire : (CCl_4).

Déplacement chimique δ (10^{-6}).	Nombre de protons.	Figure spectrale.	Attribution (*) du signal.	Constantes de couplage (C. P. S.).	
5,00	2	2 doublets	H_2	$J_{2,3} = 3,4$	$J_{24} = 1,8$
5,70	1	2 triplets	H_3	$J_{3,4} = 9,8$	$J_{32} = 3,4$
6,30	1	»	H_4	$J_{4,3} = 9,8$	$J_{42} = 1,8$
6,68	1	2 doublets	H_6	$J_{6,5} = 7,3$	$J_{67} = 5,0$
7,10	1	»	H_5	$J_{5,6} = 7,3$	$J_{57} = 2,1$
7,87	1	»	H_7	$J_{7,6} = 5,0$	$J_{75} = 2,1$

(*) *Cf.* formule (C).

b. Synthèse de l'aza-8 flavone. — Par condensation de Claisen avec l'acétophénone, l'éthoxy-2 nicotinoate d'éthyle conduit à (D), cyclisé en milieu acide bromhydrique en aza-8 flavone (E) :



La structure de l'aza-8 flavone a été confirmée par l'étude spectrographique :

— Spectre infrarouge (5 % dans $CHCl_3$) : 2 980 cm^{-1}, m (ν_{C-H}); 1645 cm^{-1}, F ($\nu_{C=O}$ conjugué); 1620 cm^{-1}, m ($\nu_{C=C}$ conjugué); 1600 cm^{-1}, F (benzène); 1570 cm^{-1}, m (pyridine); 1490 cm^{-1}, m (benzène); 1470 cm^{-1}, m (pyridine); 1450 cm^{-1}, m (benzène); 1420 cm^{-1}, F (pyridine), 1375 cm^{-1}, F; 1250-1200 cm^{-1} (ν_{C-O} éther arylique); 1130 cm^{-1}, m (ν_{C-O} éther cyclique); 1020 cm^{-1}; 905 cm^{-1}; 855 cm^{-1}, m; 817 cm^{-1}, m (δ_{C-H}, éthylénique trisubstitué); 687 cm^{-1}, m.

— Spectre ultraviolet (EtOH, $C = 4,7.10^{-5}$) : λ_{max} 210 mμ; log ε = 4,20 et 298 mμ; log ε = 4,38. On donne 295 mμ, log ε = 4,41 pour la flavone [3].

— Spectre de résonance magnétique nucléaire (deutéroiacétone).

Déplacement chimique δ (10^{-6}).	Nombre de protons.	Figure spectrale.	Attribution (*) du signal.	Constante de couplage (C/S).	
6,86	1	Singulet	H_3	–	–
7,55	4	Multiplet	{ $H_{3'}$, $H_{4'}$, $H_{5'}$ + H_6 }	$J_{65} = 7,8$	$J_{67} = 4,6$
8,02	2	»	$H_{2'}$, $H_{6'}$	–	–
8,48	1	2 doublets	H_5	$J_{56} = 7,8$	$J_{57} = 2,2$
8,70	1	»	H_7	$J_{76} = 4,6$	$J_{75} = 2,2$

(*) *Cf.* formule (E).

Les déplacements chimiques observés sont en accord avec les résultats connus dans le cas des flavones [4].

Description des produits nouveaux :

— (Éthoxy-2′ pyridyl-3′)-1 propanediol-1.3 (B), $C_{10}H_{15}O_3N$; $É_{0,05}$ 127°; F 48°.

Analyse : calculé %, C 60,91; H 7,61; N 7,10; trouvé %, C 60,75; H 7,52; N 7,28.

— Bromhydrate de 2 H-pyranno-[2.3-*b*] pyridine par action de HBr à 48 % sur (B) (Rdt 50 %); F 149°.

— 2 H-pyranno-[2.3-*b*] pyridine, C_8H_7ON; s'obtient par action de AgOH sur le précédent (Rdt 85 %). $É_{0,07}$ 64°; F 10°,5; n_D^{20} 1,5982.

Analyse : calculé %, C 72,16; H 5,30; N 10,52; trouvé %, C 71,87; H 5,48; N 10,71.

— Éthoxy-2 nicotinoate d'éthyle, $C_{10}H_{13}O_3N$; par action de l'éthylate de sodium sur le chloro-2 nicotinoate d'éthyle (Rdt 70 %). $É_2$ 95°; n_D^{20} 1,5037.

Analyse : calculé %, C 61,52; H 6,71; N 7,18; trouvé %, C 61,90; H 6,74; N 6,97.

— (Éthoxy-2′ pyridyl-3′)-1 phényl-3 propanedione-1.3 (D), $C_{16}H_{15}O_3N$; par condensation de Claisen du composé précédent avec l'acétophénone (Rdt 45 %). F 81°,5.

Analyse : calculé %, C 71,36; H 5,61; N 5,20; trouvé %, C 71,34; H 5,89; N 5,55.

— Aza-8 flavone, $C_{14}H_9O_2N$; F 94°.

Analyse : calculé %, C 75,32; H 4,06; N 6,26; trouvé %, C 74,49: H 4,56; N 6,13.

(*) Séance du 22 mai 1967.

(1) H. Sliwa et P. Maitte, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2255.

(2) E. C. Taylor et J. Crovetti, *J. Org. Chem.*, 19, 1954, p. 1633.

(3) *Organic Electronic Spectral Data*, IV, 1958-1959, p. 547, Interscience Publishers, Londres.

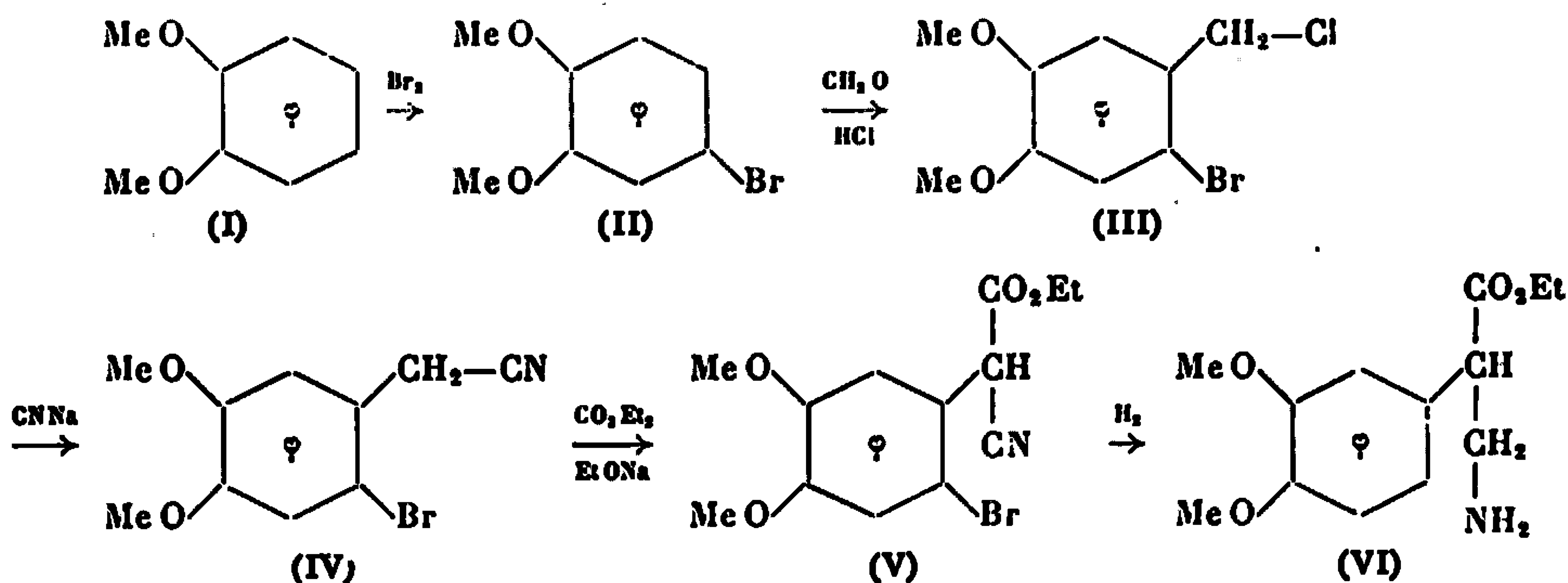
(4) A. Grouiller, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2405.

(Laboratoire de Chimie XIV, Faculté des Sciences, 8, rue Cuvier, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses de tétrahydroisoquinoléines substituées en positions* 1, 2 *et* 4. Note (*) de Mme Germaine Thuillier, MM. Bernard Marçot et Paul Rumpf, présentée par M. Henri Normant.

L'activation du noyau benzénique de l'acide α-phényl β-aminopropionique par deux méthoxyles a rendu possible la cyclisation de ses amides en dihydro-3.4 isoquinoléines. Celles-ci, après réduction, ont conduit aux tétrahydroisoquinoléines correspondantes substituées en 1, 2 et 4.

Au cours de recherches portant sur la synthèse d'analogues structuraux simplifiés du diéthylamide de l'acide lysergique ([1]) nous avions essayé de préparer l'acide éthyl-1 méthyl-2 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine carboxyliquc-4 par une cyclisation de l'acide α-phényl β-aminopropionique, soit suivant Pictet et Spengler, soit suivant Bischler et Napieralski. Dans les deux cas, la cyclisation attendue ne s'est pas produite. Afin de voir si l'activation du noyau benzénique ([2]) surmonterait la gêne créée par l'encombrement stérique dû à la présence du carboxyle en position β par rapport à l'azote, nous avons soumis à la réaction de Bischler-Napieralski les amides de l'acide β-amino α-(diméthoxy-3.4 phényl) propionique. L'ester éthylique (VI) de l'aminoacide a été obtenu à partir du vératrole (I).



Le bromohomovératronitrile (IV) a été préparé selon la méthode décrite par Quelet ([3]). La carbéthoxylation de ce nitrile par le carbonate d'éthyle en présence d'éthoxyde de sodium a conduit, avec un rendement de 87 %, au diméthoxy-4.5 bromo-2 phényl cyanacétate d'éthyle (V), $\acute{E}_{0,2}$ 170°. Le spectre infrarouge (dans le nujol) indique les bandes de fréquences 2 225 et 1720 cm^{-1}, correspondant respectivement aux groupements C≡N et C=O.

Analyse : $C_{13}H_{14}NO_4Br$, calculé %, C 47,60; H 4,30; N 4,55; Br 24,36; trouvé %, C 47,22; H 4,28; N 4,37; Br 24,49.

La réduction catalytique et la débromation simultanée du bromohomovératronitrile avaient été réalisées avec de bons rendements par P. Rumpf et C. Viel ([4]). La réduction, dans des conditions opératoires identiques, du diméthoxy-4.5 phényl cyanacétate d'éthyle (V) ayant conduit à une désamination importante, la température a dû être abaissée à 50°, la pression étant maintenue à 75 kg/cm², lors de la réduction catalytique par le nickel de Raney dans l'alcool saturé d'ammoniac.

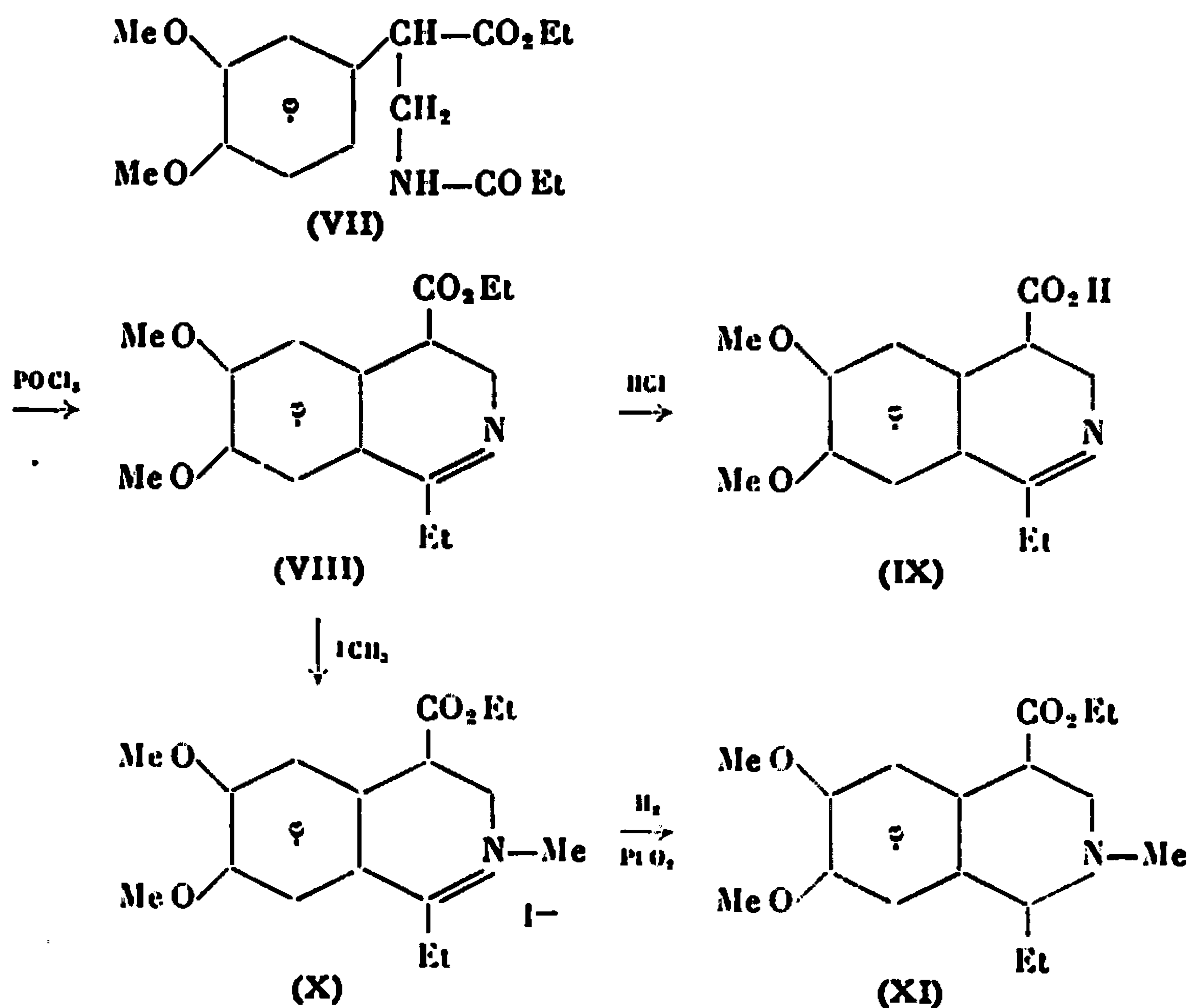
Le rendement en aminoester (VI) est de 76 %, F (chlorhydrate) 170°.

Analyse : $C_{13}H_{20}NO_4Cl$, calculé %, C 53,84; H 6,95; N 4,83; trouvé %, C 53,55; H 7,15; N 4,84.

Le spectre infrarouge (dans le nujol) indique les bandes de fréquences 1715 et 3 300 cm^{-1}, correspondant aux groupements C=O et NH_2.

L'aminoester a ensuite été amidifié par le chlorure de propionyle et l'amide ainsi obtenu (VII) a été cyclisé en dihydro-3.4 isoquinoléine (VIII) avec un rendement de 45 % après purification chromatographique, $É_{0,01}$ 150°. La cyclisation s'est produite sous l'action de l'oxychlorure de phosphore dans le toluène porté à l'ébullition. Le spectre infrarouge (dans le nujol) indique la bande de fréquence 1715 cm^{-1} correspondant au groupement C=O. Le spectre ultraviolet (dans le méthanol) présente les caractéristiques des dihydro-3.4 isoquinoléines; on a λ_{max} à 230, 247 et 320 mμ; ε = 32 700, 35 800 et 6 360. Le composé (VIII) a été transformé en chlorhydrate, F 228-230°.

Analyse : $C_{16}H_{22}NO_4Cl$, calculé %, C 58,40; H 6,76; N 4,28; trouvé %, C 58,05; H 6,67; N 4,20.



L'hydrolyse acide de l'ester (VIII) conduit facilement à l'acide carboxylique correspondant (IX). Le spectre infrarouge (dans le nujol) indique la bande de fréquence du groupement C=O (1700 cm^{-1}). Lorsqu'on traite l'éthyl-1 méthyl-2 carbéthoxy-4 dihydro-3.4 isoquinoléine (VIII) par l'iodure de méthyle en excès dans le méthanol, on obtient l'iodométhylate (X) qu'on hydrogène ensuite en présence d'oxyde de platine en tétrahydroisoquinoléine correspondante (XI). Le spectre infrarouge (dans le nujol) indique la bande de fréquence correspondant au groupement C=O (1720 cm^{-1}). Le spectre ultraviolet (dans le méthanol) présente les caractéristiques des tétrahydroisoquinoléines. On a $\lambda_{max} = 227$ et 282 mμ; $\varepsilon = 7\,000$ et 3 400. La base (XI) est transformée en chlorhydrate, F 260° (sublimation).

Analyse : $C_{17}H_{26}NO_4Cl$, calculé %, C 59,35; H 7,62; O 18,60; N 4,07; trouvé %, C 59,17; H 7,66; O 18,73; N 4,21.

(*) Séance du 29 mai 1967.

(1) G. Thuillier, B. Marçot, A. Vilar et P. Rumpf, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1763.

(2) W. Whaley et T. Govindachari, *Organic reactions*, Wiley, VI, 1951, p. 90.

(3) R. Quelet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1953, C 46-C 48.

(4) P. Rumpf et C. Viel, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 886.

(Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, C. N. R. S., 2, rue Henry-Dunant, Thiais, Val-de-Marne.)

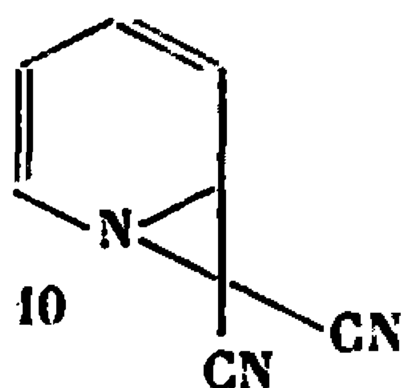


ERRATUMS

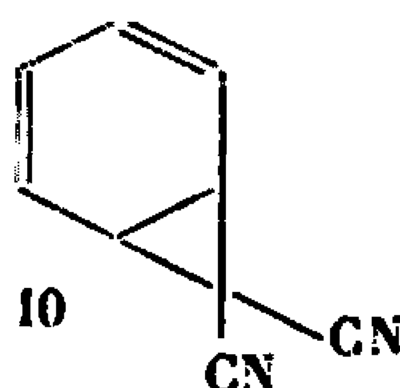
(*Comptes rendus* du 10 avril 1967.)

Note présentée le 13 mars 1967, de MM. *Jacques Streith* et *Jean-Marie Cassal,* La photoisomérisation du dicyanométhylide de pyridinium en vinyl-2 (dicyano-2'.2') pyrrole :

Page 1308, formule 10, ***au lieu de***



lire



CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par résonance paramagnétique électronique d'un bioxyde de titane partiellement réduit.* Note (*) de MM. **Michel Che, Claude Naccache, Boris Imelik** et **Marcel Prettre**, Correspondant de l'Académie.

Il est généralement admis que la réduction sous vide ou dans l'hydrogène du bioxyde de titane engendre des défauts qui sont des lacunes d'oxygène ou des ions titane trivalents en position réticulaire ou interstitielle. Certains auteurs ([1]) admettent que le départ d'un oxygène donne naissance à un « centre hélium neutre » constitué de deux électrons piégés dans la lacune d'oxygène. Ce centre peut s'ioniser aux dépens d'un ion Ti^{4+} pour donner un centre F et un ion Ti^{3+}. D'autres auteurs ([2]) émettent également l'hypothèse d'un départ d'oxygène mais qui conduirait à des ions Ti^{3+} interstitiels. Enfin, il a été montré ([3]) qu'une réduction sous vide provoque simultanément le départ d'oxygène et de titane.

L'objet de la présente Note est de mettre en évidence par résonance paramagnétique électronique (R. P. E.) les défauts créés au cours de la réduction du bioxyde de titane et d'en préciser la nature. L'appareil utilisé est un spectromètre Varian (V 4502) à double cavité rectangulaire. Son équipement permet de travailler à différentes températures. La valeur du facteur g est obtenue par comparaison avec un échantillon de diphénylpicryl-hydrazyl ($g = 2,0036$).

Le bioxyde de titane, préparé par hydrolyse à 0°C du tétrachlorure, a la structure de l'anatase; sa surface est de l'ordre de 250 m^2/g. Les échantillons sont réduits par calcination soit sous vide de 5.10^{-7} torr à 300 ou 500°C, soit dans l'hydrogène à 500°, ce qui leur donne une coloration allant du blanc bleuté au noir bleuté selon le cas.

A 25°C, les spectres de ces échantillons présentent une raie étroite ($g = 2,002$) d'une largeur de 3 à 5 Gs. Mais si l'on abaisse la température de la cavité, il apparaît une ou deux raies larges, centrées à des valeurs de g inférieures à 2, dont la largeur diminue avec la température. Les caractéristiques des spectres enregistrés à — 196° sont données dans le tableau ci-après. La figure 1 donne l'allure des spectres obtenus.

La raie 1 est probablement due à des espèces carbonées. En effet, elle est symétrique, son facteur g est voisin de celui de l'électron libre et elle disparaît si, avant le traitement réducteur, l'échantillon est maintenu 3 h à 500°C dans l'air.

Afin d'identifier les espèces paramagnétiques correspondant aux raies 2 et 3, l'influence de la température de la cavité résonnante sur le spectre R. P. E. a été étudiée. La largeur de la raie 3, dissymétrique, diminue avec la température; elle dépend donc seulement du temps de relaxation spin-réseau T_1 [4]. A -196°, la valeur de T_1 déduite de la largeur de la raie supposée lorentzienne, est de l'ordre de 10^{-8} s. L'espèce donnant cette raie a donc un temps de relaxation très court et un facteur g faible indiquant un couplage spin-orbite intense, ce qui tend à

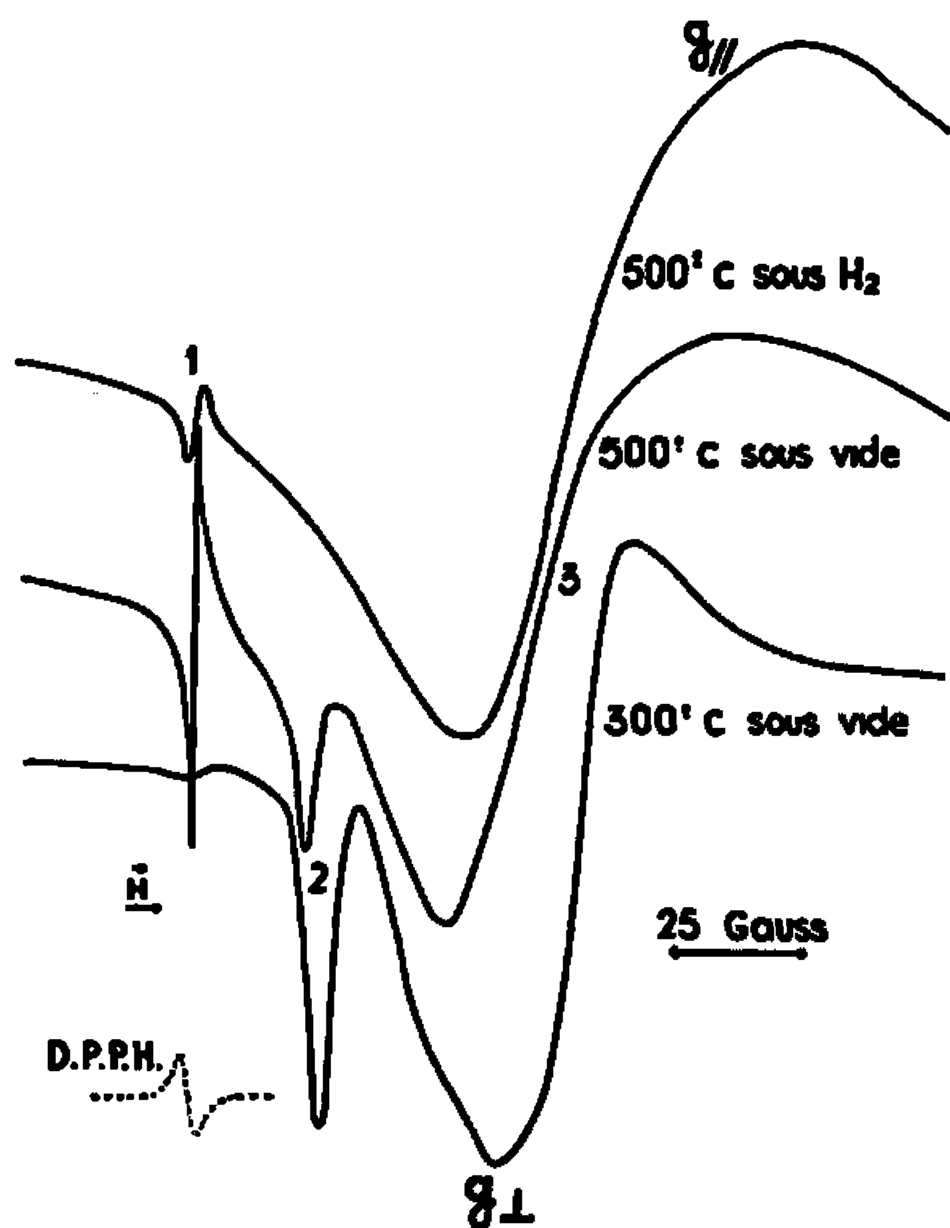


Fig. 1.

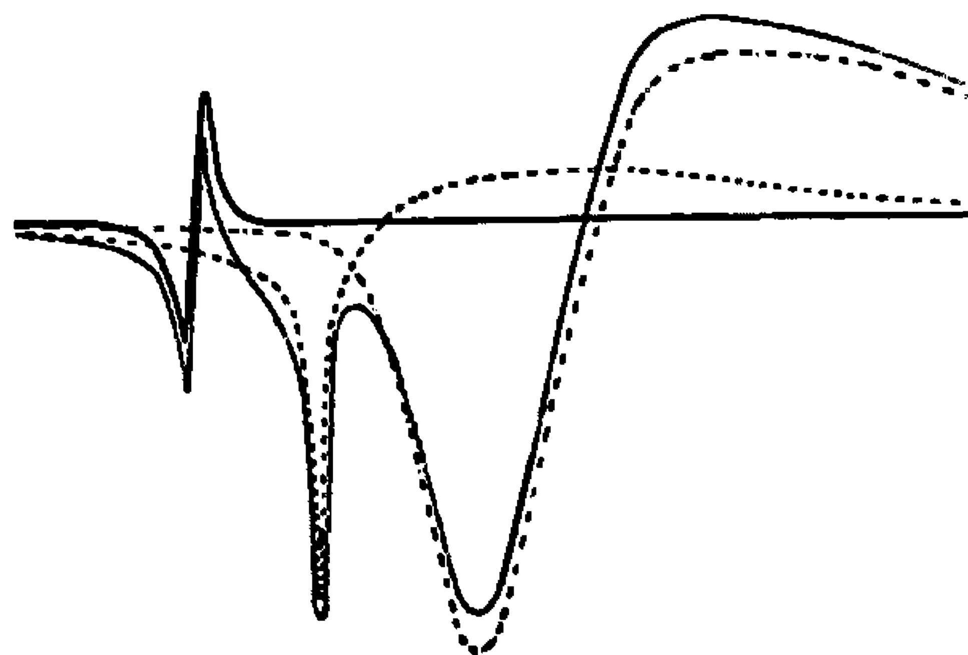


Fig. 2.

Fig. 2. — Courbe expérimentale (——) et courbes des raies 2 (—·—·—) et 3 (- - - -) obtenues par construction géométrique.

montrer que l'électron appartient à une couche *d* d'un élément de transition. En accord avec plusieurs auteurs [5], nous admettons donc que cette espèce est l'ion Ti^{+3}.

La raie 2, observée seulement au terme d'un traitement sous vide, peut être déterminée par construction géométrique (*fig.* 2). La forme et le comportement de cette raie vis-à-vis de la température de la cavité et de la puissance du champ hyperfréquent sont très proches de ceux de la raie 3 et l'on peut admettre qu'elle est également due à des ions Ti^{3+}.

Traitement thermique		Couleur du produit.	Nombre de raies.	Valeur du facteur g des raies n°				Largeur en gauss des raies n°	
T (°C).	Nature.			1. g_1.	2. g_2.	3. $g_\perp$.	$g_\parallel$.	1.	3.
300	Vide	Blanc bleuté	3	2,002	1,988	1,969	1,953	5	28
500	»	Bleu gris clair	3	2,002	1,990	1,975	1,940	3	57
500	H_2	Noir bleuté	2	2,002	–	1,973	1,934	3	62

Pour ces ions, g et T_1 dépendent de la symétrie du champ cristallin auquel ils sont soumis. La séparation (définie par δ et Δ) des niveaux d'énergie des différentes orbitales dépend de cette symétrie.

Les ions Ti^{+4} sont aux centres d'octaèdres dont les sommets sont occupés par des ions oxygène (*fig.* 3). Le réseau résultant a une symétrie D_{4h}. La formation d'ions Ti^{3+} peut se faire de trois manières :

a. Par départ d'un oxygène axial, on passe à une symétrie C_{4v} qui crée un champ dirigé suivant l'axe passant par l'ion central et l'ion manquant (*fig.* 4).

b. Il en est de même pour le départ d'un oxygène du plan mais on passe à une symétrie C_{2v} (*fig.* 5).

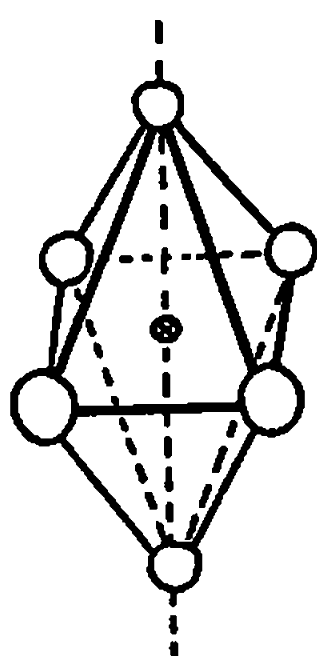


Fig. 3.

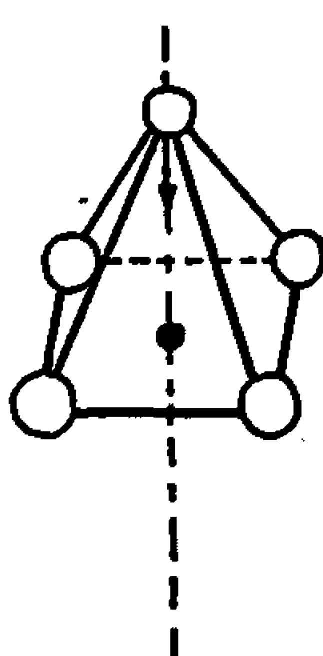


Fig. 4.

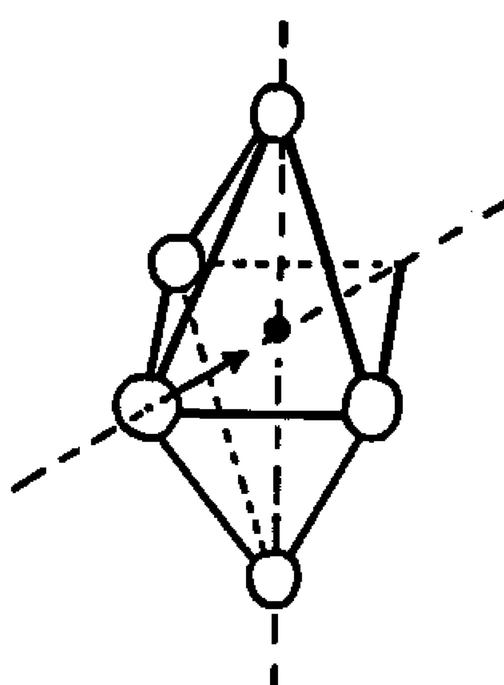
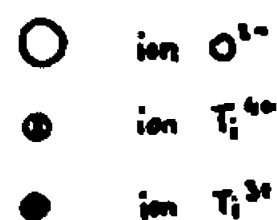


Fig. 5.



c. Quand des ions Ti^{3+} passent en position interstitielle, ils sont dans une symétrie D_{4h} mais, du fait de la déformation de l'octaèdre, il apparaît un champ créé par une symétrie C_{4v} ([6]).

Plus la symétrie du champ agissant sur les ions Ti^{3+} est élevée, plus les niveaux énergétiques des orbitales sont séparés et plus le temps T_1 est faible. T_1 doit donc être plus court pour le cas *c* que pour les cas *a* et *b*. L'expérience montre que, par élévation de température, la raie 2 disparaît avant la raie 3. L'espèce donnant la raie 2 a donc un temps de relaxation plus court que l'ion Ti^{3+} donnant la raie 3. La raie 2 est donc duc à des ions Ti^{3+} en position interstitielle et la raie 3 aux mêmes ions mais situés près d'une lacune d'oxygène ou dans une zone de déformation.

L'étude de la transformation anatase-rutile ([7]) a montré que, chauffé sous vide, l'anatase engendre des ions Ti^{3+} interstitiels retardant cette évolution, alors que la réduction par l'hydrogène favorise la formation de lacunes d'oxygène et d'une phase intermédiaire Ti_nO_{2n-1} dite phase de Magnéli ([8]). Ces résultats confirment nos conclusions :

— durant la réduction par l'hydrogène, il se forme des ions Ti^{3+} situés près d'une lacune d'oxygène ou dans la phase de Magnéli, donnant la seule raie 3;

— le traitement sous vide engendre les mêmes ions Ti^{3+} mais aussi des ions Ti^{3+} en position interstitielle responsables de la raie 2.

(*) Séance du 5 juin 1967.

(1) J. Yahia, *Phys. Rev.*, 130, 1963, p. 1711.

(2) T. Hurlen, *Acta Chem. Scand.*, 13, 1959, p. 365.

(3) J. Long, F. Juillet et S. J. Teichner, *Rev. Hautes Temp.*, 2, 1965, p. 163.

(4) D. J. E. Ingram, *Spectroscopy at Radio and Microwave Frequencies*, Butterworths Sci. Publ., Londres, 1955, p. 93.

(5) P. F. Chester, *J. Appl. Phys.*, 32, 1961, p. 866; H. J. Gerritsen, *Paramagnetic Resonance*, vol. 1, W. Low, Academic Press, New-York, 1963, p. 3; R. D. Iyengar, M. Codell, J. S. Karra et J. Turkevich, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 5055; P. F. Cornaz, J. H. C. Van Hooff, F. J. Pluijm et G. C. A. Schuit, *Disc. Faraday Soc.*, 41, 1966, p. 290.

(6) R. Schlapp et W. G. Penney, *Phys. Rev.*, 41, 1932, p. 194; 42, 1932, p. 666.

(7) R. D. Shannon, *J. Appl. Phys.*, 35, 1964, p. 3414.

(8) S. Andersson et coll., *Acta Chem. Scand.*, 11, 1957, p. 1641 et 1653.

(*Institut de Recherches sur la Catalyse, C.N.R.S.,*
39, *boulevard du Onze-Novembre* 1918, *Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Identification du radical* NO_3 *dans* $NaNO_3$ *irradié à* 20 *et* 77°K (1). Note (*) de M. **Robert Adde**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans cette Note, nous complétons nos résultats expérimentaux antérieurs (1) concernant le radical NO_3 créé par irradiation électronique de $NaNO_3$ à basse température et discutons son identification.

1. Rappel des caractéristiques du spectre de R. P. E. — Le spectre de R. P. E. du centre paramagnétique, que nous avons identifié comme étant le radical NO_3, est constitué par un triplet de raies équidistantes, étroites (1,5 Gs) et d'égale intensité. Il a une variation angulaire à symétrie axiale : l'axe de symétrie est parallèle à l'axe ternaire Ox du cristal. Les paramètres définissant le spectre de R. P. E., sont rassemblés dans le tableau I; ils se caractérisent par la faible interaction hyperfine avec le noyau d'azote ($I_N^{14} = 1$) et l'anisotropie assez prononcée du tenseur g.

2. Création et recuit de NO_3. — La cinétique de formation de NO_3 à 20°K, température à laquelle ce centre est stable, présente deux parties caractéristiques sensiblement linéaires; la première correspond à une croissance rapide : l'inverse de la pente à l'origine est environ 10 eV par centre. Ceci implique donc une énergie de formation du radical encore plus faible et un rendement élevé en centres créés. La seconde correspond à une croissance lente : la pente de la courbe est de l'ordre de 500 eV par centre; la concentration en NO_3 à partir de laquelle le mécanisme de formation rapide sature est environ de 10^{17} radicaux par gramme. Elle croît faiblement avec l'intensité du courant d'irradiation.

Le recuit du radical NO_3 devient appréciable à partir de 50°K; à 77°K sa durée de vie est de 5 à 7 mn suivant les échantillons. Il n'est plus détectable lorsqu'il est maintenu quelques heures à cette température. Cette disparition n'influe pas sur les autres centres paramagnétiques. L'inertie thermique de la cavité de mesure ne permet pas l'irradiation à 20°K puis l'élévation rapide de la température afin de déterminer avec précision la cinétique de disparition de NO_3. Nous avons donc effectué à 77°K des irradiations à faibles doses et de très courtes durées ($\sim$1 mn) suivies de l'étude de la décroissance du spectre; ces expériences ne donnent pas le début de la cinétique qui a donc été extrapolée. Elles permettent cependant d'affirmer que celle-ci est au minimum d'ordre 2. Les mécanismes de diffusion sont peu importants à 77°K, et les centres moléculaires sont bien isolés les uns des autres en raison de leur faible concentration; la disparition de NO_3 par dissociation du radical est exclue car elle donnerait lieu à une cinétique d'ordre 1. Il semble donc probable que NO_3 capte un électron pour redonner un ion NO_3^-.

A l'appui de ces résultats, la cinétique de croissance peut s'interpréter ainsi : en début d'irradiation les électrons produits par formation de NO_3 sont captés par les pièges à électrons préexistant dans le cristal. Le nombre de ceux-ci est limité et l'irradiation crée de nouveaux pièges avec un rendement faible (*cf.* les halogénures alcalins irradiés). Lorsque la concentration en NO_3 augmente, un équilibre se produit entre la formation de nouveaux radicaux et la capture des électrons par les radicaux préexistants. La variation du palier de saturation en fonction de l'intensité du rayonnement s'explique bien si le processus de création de NO_3, fonction de l'intensité, croît plus rapidement que le processus de destruction.

3. Identification de NO_3. — Nous appellerons dans cette discussion le radical NO_3 « centre A », afin de faciliter sa comparaison avec un autre centre désigné par B, que nous avons observé également dans $NaNO_3$ mais non identifié et qui a été attribué à NO_3 par certains auteurs.

1° L'irradiation de KNO_3 à 77°K [3] et à 4°K [4], de $Sr(NO_3)_2$ à 77°K et à 20°K au Laboratoire [5] crée le même centre A. Le tableau I montre la similitude des spectres de R. P. E., des conditions de formation et de stabilité. Récemment, Zdansky et Sroubek [6] ont vérifié nos résultats dans $NaNO_3$; nous attribuons leurs valeurs légèrement différentes aux méthodes de mesures qu'ils ont employées. Le centre A présente une interaction hyperfine résolue avec ^{14}N; il est d'autre part très peu influencé par la matrice cristalline; c'est donc un centre moléculaire contenant un atome d'azote, formé par action du rayonnement sur NO_3^-. Les centres paramagnétiques qui ont une H. F. S. avec ^{14}N et que l'irradiation peut produire par ionisation, piégage d'électrons ou décomposition de NO_3^- sont de la forme $(NO_3)^{\mp n}$, $(NO_2)^{\pm n}$, $(NO)^{\mp n}$, $(N)^{+n}$, où n indique le degré d'ionisation. L'analyse de la structure électronique de ces divers centres montre que seul le radical NO_3 est compatible avec les paramètres magnétiques de A (tableau I); les autres centres ont tous des interactions hyperfines isotropes ou anisotropes et des tenseurs g très différents.

2° Le centre A est un produit primaire de l'irradiation de $NaNO_3$ créé avec un rendement très élevé; il en est de même dans $Sr(NO_3)_2$. Son mécanisme de formation est donc particulièrement simple. NO_3, résultat de l'ionisation de NO_3^- est compatible avec cette condition et explique bien la cinétique de formation du centre A.

3° Les affinités électroniques de NO_3 et NO_2 évaluées par la méthode des énergies de réseau [7] sont respectivement de 3,9 et 1,6 eV. Ces valeurs, certainement discutables du point de vue absolu, montrent toutefois que NO_3 est beaucoup plus accepteur d'électrons que NO_2. D'autre part, la photolyse à 300°K de vapeurs de HNO_3 [8] et de solutions de nitrate d'ammonium et de cérium [9] a permis de détecter le radical NO_3 par son spectre optique avec des demi-durées de vie respectivement égales à 37 et 100 µs. NO_3 interprète donc bien l'instabilité relative du centre A par rapport à NO_2 et son instabilité intrinsèque.

4° Les irradiations de $AgNO_3$ à 77°K ([10]) produisent le centre Ag^{++}, stable jusqu'à 100°K environ. Elles sont effectuées par rayon X et sont de longue durée (plusieurs heures). Il est donc normal, étant donnée l'instabilité de NO_3, que ces auteurs n'aient pu détecter A simultanément avec Ag^{++}. La création d'ions Ag^{++} montre que, dans les nitrates irradiés à basse température, le processus de formation de centres primaires par ionisation existe.

TABLEAU I.

	Centre A.			Centre B.		
	$NaNO_3$ (Adde).	KNO_3 (Livingston).	$Sr(NO_3)_2$ (Petit).	$Pb(NO_3)_2$ (Golding).	Nitrate d'urée (Chantry).	$NaNO_3$ (Adde).
$g_{\parallel}$	2,002 5	2,003 1	2,003 0	1,998	2,006 6	2,003 0
$g_{\perp}$	2,022 1	2,023 2	2,025 9	2,029	{ 2,011 4 } { 2,020 3 }	2,022 5
Δg	±0,000 4	–	–	–	–	0,000 4
$T_{\parallel}$	4,11	4,31	4,35	–	–	–
$T_{\perp}$	3,51	3,45	3,40	Pas de structure hyperfine résolue		
ΔT	±0,15	–	±0,2	–	–	–
T_i	—3,71	—3,73	—3,71	–	–	–
$T_{a\parallel}$	—0,4	—0,58	—0,64	–	–	–
$T_{a\perp}$	+0,2	+0,29	+0,32	–	–	–
ΔH	1,5	0,4	1,3	–	4,5	6
Irradiation	ε 1,5 MeV	60_{Co}	ε 1,5 MeV	ε 1,8 MeV	60_{Co}	ε 1,5 MeV
T_{irrad} (°K)	20-77	77	20-77	300	300	300
Dose ($eV.g^{-1}$)	10^{16} à 10^{18}	2×10^{19}	10^{17}-10^{18}	10^{21}	–	10^{18}-10^{20}

5° Le centre paramagnétique B (*cf.* tableau I) a des caractéristiques magnétiques voisines du centre A. Observé dans des monocristaux irradiés de $Pb(NO_3)_2$ ([11]) et de nitrate d'urée ([12]), il a également été attribué au radical NO_3; le tableau I indique cependant que ses conditions d'observations sont très différentes de celles de A car il est stable à 300°. Nous l'avons étudié dans $NaNO_3$ irradié et avons montré que les centres A et B sont de natures distinctes : B apparaît seulement, dans un cristal irradié à 77°K, après recuit à 300°K, tandis que A disparaît totalement en quelques heures dans un cristal irradié et maintenu à 77°K; de plus B, stable dans $NaNO_3$ jusqu'à 400°K environ, est produit en faible concentration. Il n'est donc pas le résultat de l'ionisation directe de NO_3, mais plutôt celui de sa décomposition par les radiations ionisantes. L'absence d'interaction hyperfine résolue avec ^{14}N s'oppose également à ce que le centre B soit attribué à NO_3 : B a une largeur de raie de 5 Gs, et une HFS avec ^{14}N de l'ordre de 1 Gs résoudrait donc partiellement le spectre. Or l'analyse de la structure électronique et du spectre de R. P. E. théorique de NO_3 ([13])

montre que l'interaction hyperfine avec ^{14}N est certainement beaucoup plus importante.

Conclusion. — Le radical NO_3 interprète donc bien les propriétés très caractéristiques du centre A. La seule donnée nouvelle, susceptible de remettre en question cette identification, pourrait être apportée par la mesure du spectre d'absorption optique de nitrates irradiés à basse température, dans le cas où les bandes de NO_3 vers 6600 Å ne seraient pas observées.

(*) Séance du 5 juin 1967.

(1) Cette Note recouvre en partie la thèse de Doctorat ès Sciences soutenue le 28 juin 1966 par M. Adde à la Faculté des Sciences d'Orsay et enregistrée au C.N.R.S. sous le n° A. O 1166

(2) R. Adde, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 685.
(3) R. Livingston et H. Zeldes, *J.C.P.*, 41, 1964, p. 4011.
(4) J. Cunningham, *J. Phys. Chem.*, 1962, p. 779.
(5) P. Petit, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5076.
(6) K. Zdansky et Z. Sroubek, *Phys. Stat. Sol.*, 12, n° 2, 1965, K 85.
(7) K. B. Yatsimirskii, *J. Gen. Chem. U.S.S.R.*, 17, 1947, p. 2019.
(8) D. Hussan et R. G. W. Nonrisu, *Proc. Roy. Soc.*, A, 273, p. 165.
(9) T. W. Martin et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 113.
(10) W. C. Mosley et W. G. Moulton, *J.C.P.*, 43, 1965, p. 1207.
(11) R. M. Golding et M. Henchman, *J.C.P.*, 40, 1964, p. 1554.
(12) G. W. Chantry et coll., *Mol. Phys.*, 1962, p. 589.
(13) R. Adde, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967 (à paraître).

(*Institut d'Electronique fondamentale,*
Laboratoire associé au C.N.R.S.,
Bâtiment 220, *Faculté des Sciences, Orsay, Essonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Prédétermination du comportement mécanique du polyester armé.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Bauwens**, **Jean-Pierre Delit** et **Georges Homès**, présentée par M. Georges Chaudron.

La connaissance des caractéristiques mécaniques du polyester et des fibres de verre permet de prévoir le comportement mécanique de la résine armée de mat de verre, mais à courte échéance seulement. Ce comportement semble déterminé à longue échéance par l'adhérence du verre au polyester.

En appliquant le principe de superposition temps-température de Tobolsky [1] nous avons établi expérimentalement la courbe de relaxation $E_p(t) = f[\log t - a(T)]$ du polyester non armé, $a(T)$ étant une fonction de la température. La figure 1 donne cette courbe de relaxation à 25°C (trait plein).

Nous avons admis que le module de relaxation des fibres de verre ne varie pas dans le domaine de temps et de température considéré, et vaut $E_v = 7\,200\ \text{kg/mm}^2$.

Hsiao [2] et l'un de nous [3] avons calculé le module d'élasticité de hauts polymères à texture d'orientation d'ensemble en fonction de l'élasticité des chaînes macromoléculaires. Nous avons étendu le calcul concernant l'orientation planaire au mat de verre; il en résulte que le module E_M du mat est lié à celui des fibres qui le composent par la relation

$$E_M = \frac{E_v}{3} = 2\,400\ \text{kg/mm}^2.$$

Si l'adhérence obtenue par pontage chimique entre le verre et la résine est parfaite, leurs déformations sont affines, et les modules pondérés peuvent être sommés; le module d'élasticité du matériau armé vaut donc $E = P.E_p + V.(E_v/3)$, où P et V sont respectivement les proportions en volume du polyester et du verre. Nous pouvons alors construire la courbe de relaxation du polyester armé d'un pourcentage de verre donné, à partir de la courbe de relaxation du polyester non armé et de la valeur du module du mat (*fig.* 1).

Nous avons relevé les courbes de relaxation d'une résine contenant 5,75 % de verre (*fig.* 2). La concordance entre les calculs et les résultats expérimentaux est bonne pour les courtes durées; mais la relaxation observée à longue échéance est plus importante que celle déterminée par la théorie; l'écart est d'autant plus important que la déformation imposée est grande.

Nous pensons que cette divergence est due au décollement des fibres de verre. Nous avons en effet constaté l'apparition de lignes blanches

au sein de la résine. Leur densité croît avec les écarts observés. Ce décollement permet aux fibres de verre de se déplacer au lieu de s'allonger de telle sorte que la contrainte qu'elles reprenaient est reportée sur le polyester.

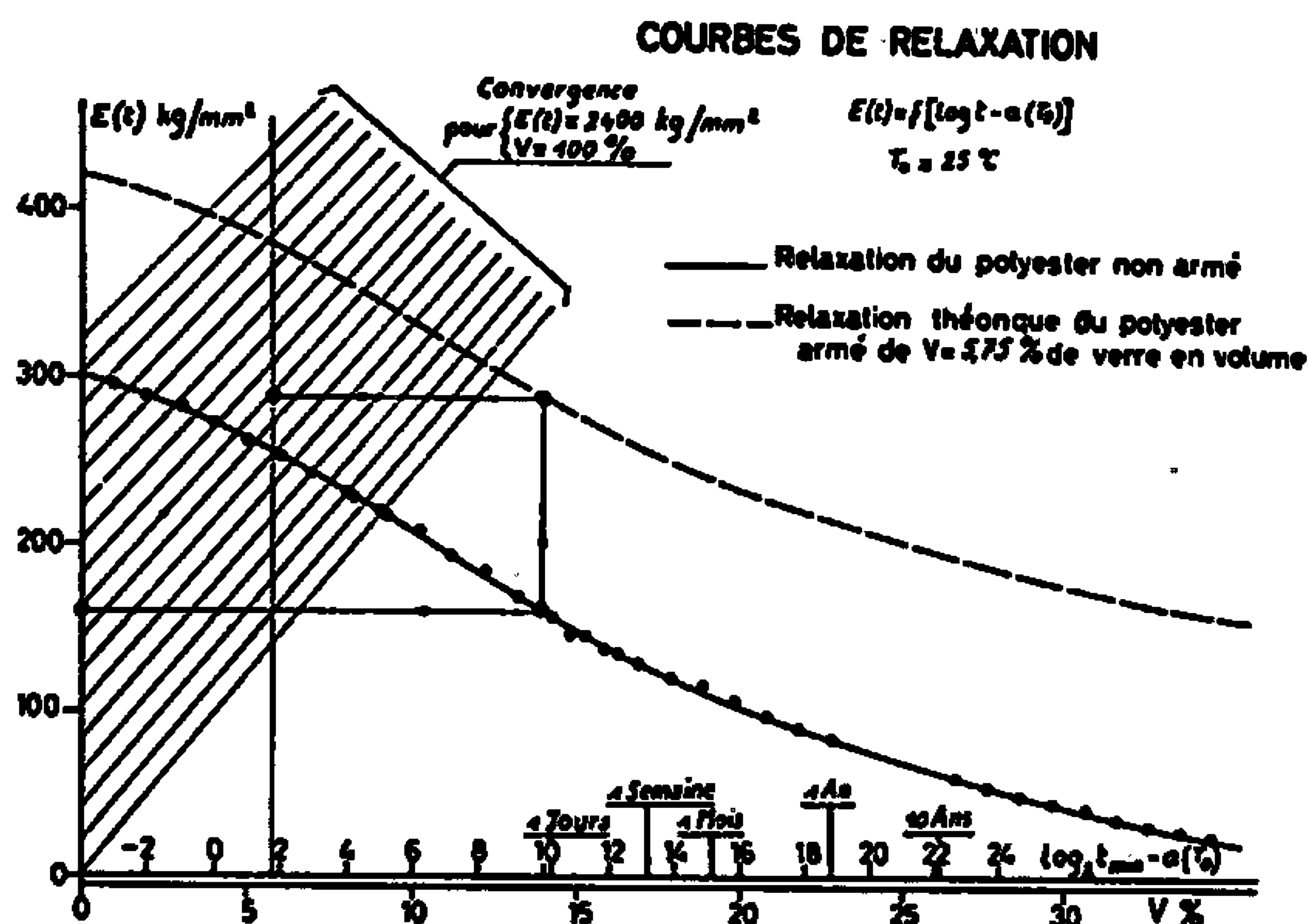


Fig. 1. — Courbe de relaxation du polyester non armé
et courbe de relaxation théorique d'un polyester armé de 5,75 % de mat de verre.

E (t) représente le module de relaxation, t représente le temps, V représente le pourcentage de verre. Sur le même graphique figure le réseau de droites inclinées qui donnent le module d'un mélange renfermant V % de verre. Chaque droite du réseau se rapporte à un temps de relaxation donné et exprime donc la relaxation $E_{t=\text{Cte}} = f(V)$.

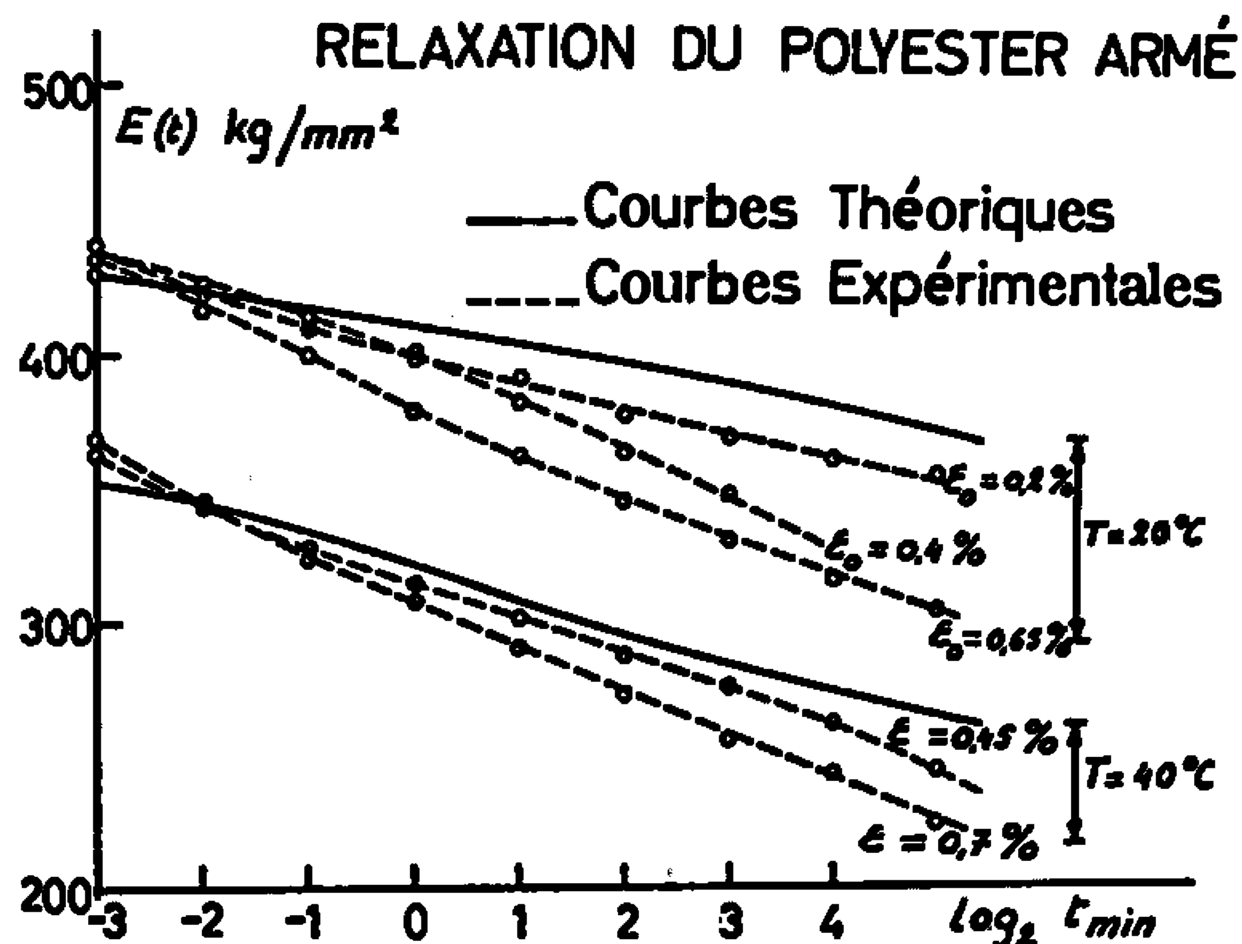


Fig. 2. — Courbes théoriques et expérimentales
de la relaxation du polyester armé.

Stuart et Anderson [(4), (5)] ont proposé une théorie donnant la charge de rupture d'un matériau vitreux en fonction de la température et de la durée de la sollicitation. Cette théorie justifie un principe de superposition temps-température pour la charge de rupture, analogue à celui de Tobolsky.

En appliquant ce principe aux résultats d'essais de traction sur le polyester, nous avons obtenu la courbe

$$\frac{T_0}{T}\sigma_{RP}=f\left(\log\frac{1}{\dot{\varepsilon}}\right) \quad (fig.\ 3),$$

où σ_{RP} est la tension de rupture du polyester non armé.

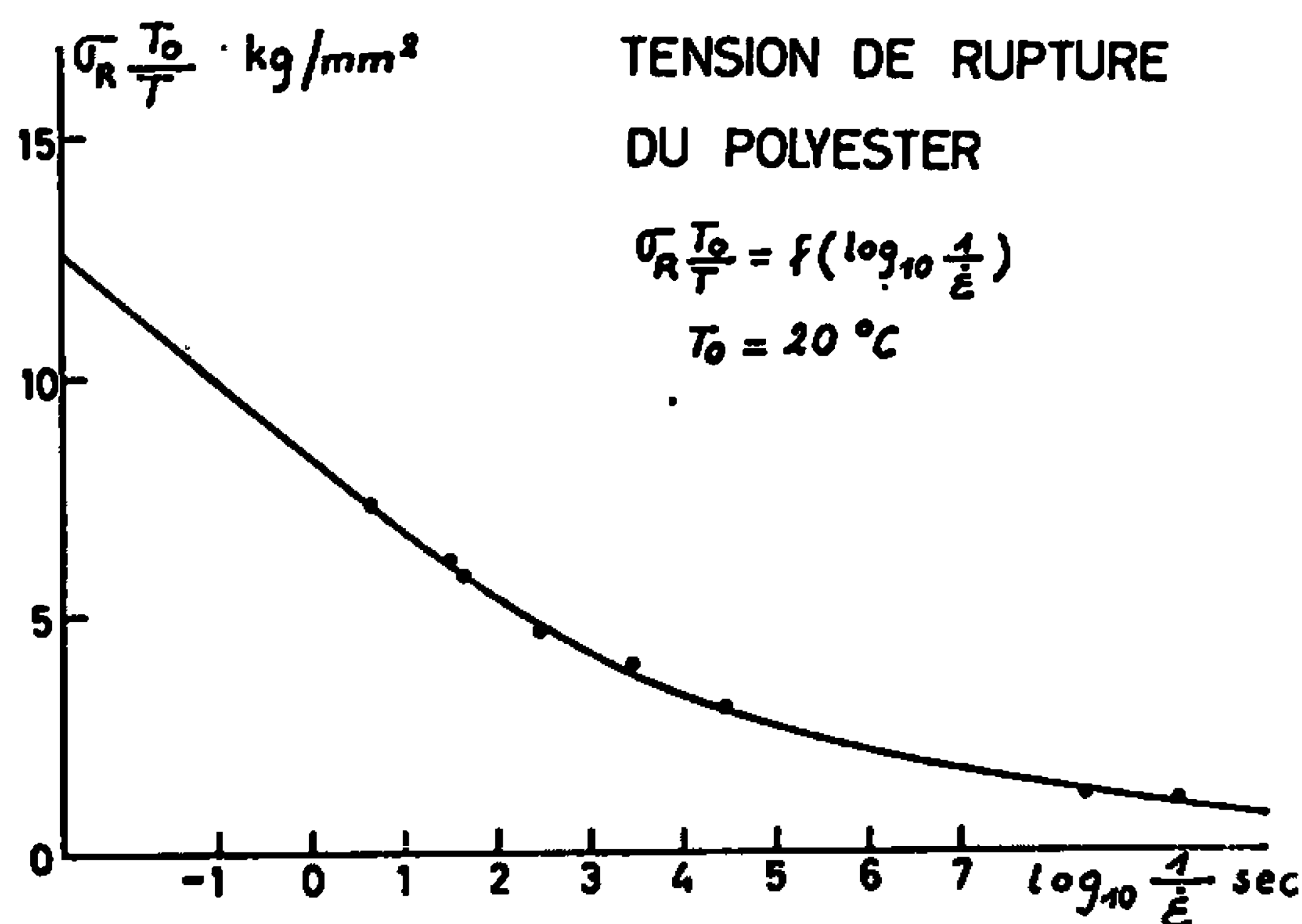


Fig. 3. — Variation de la charge de rupture du polyester non armé en fonction de la vitesse de déformation.

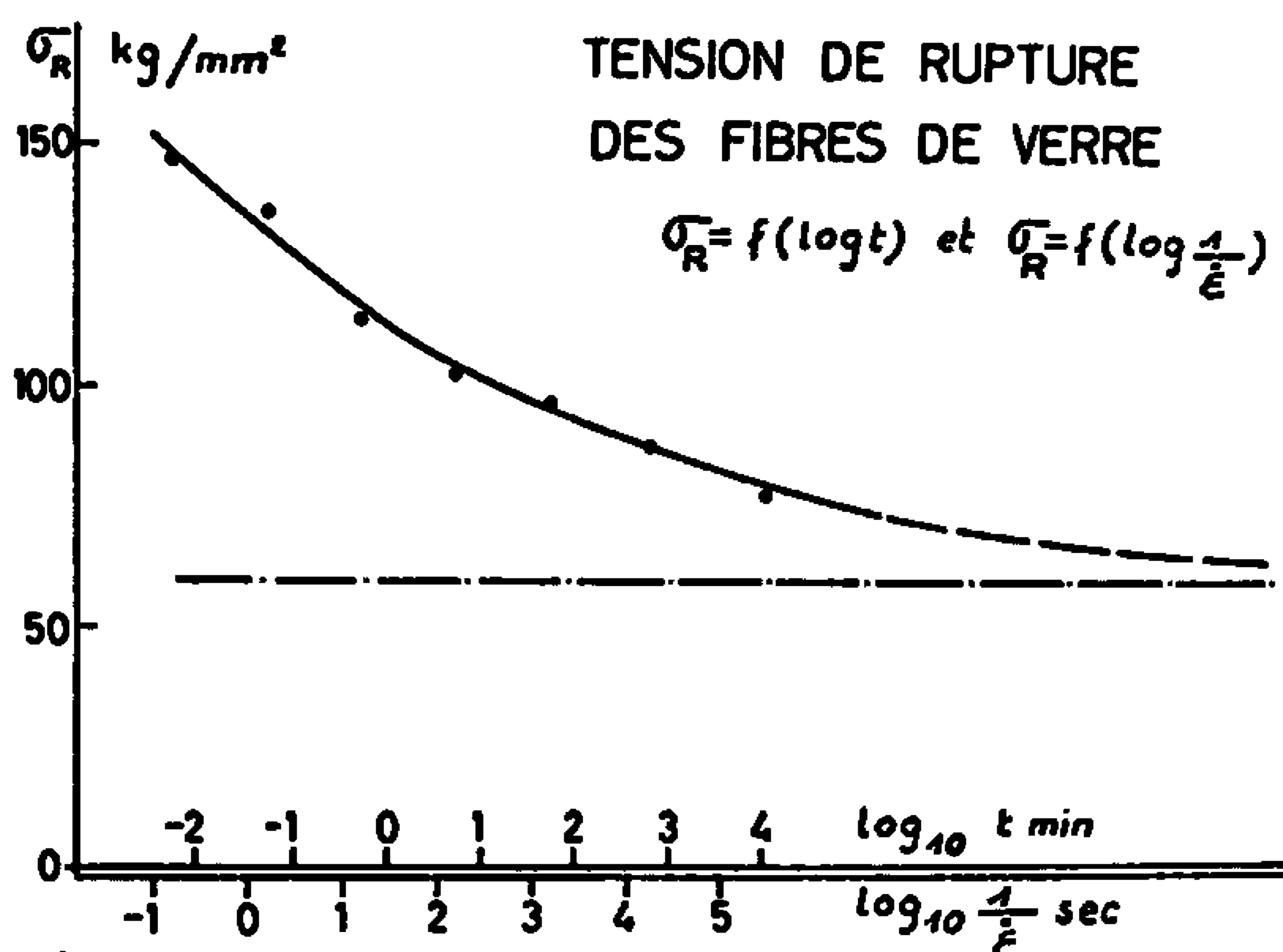


Fig. 4. — Variation de la charge de rupture des fibres de verre en fonction de la vitesse de déformation et de la durée de sollicitation.

Cette courbe montre qu'il n'existe pas, pour le polyester, une tension limite en dessous de laquelle la rupture n'aura jamais lieu.

La charge de rupture du verre ne dépend pas de la température dans le domaine d'utilisation courante; mais elle varie beaucoup avec la durée de la sollicitation. C'est pourquoi nous avons établi expérimentalement la courbe $\sigma_{RV}=f[\log(1/\dot{\varepsilon})]$, où σ_{RV} est la tension de rupture des fibres de verre (*fig.* 4). Cette courbe met en évidence le fait qu'il existe une

tension critique en dessous de laquelle la rupture du verre ne se produira jamais.

Ces constatations ne font d'ailleurs que confirmer les résultats de la théorie de Stuart et Anderson.

Connaissant les tensions de rupture σ_{RP} du polyester, et σ_{RV} du verre, la tension moyenne de rupture σ_R du matériau armé de V % de verre est

$$\sigma_R = V\frac{\sigma_{RV}}{3} + P\sigma_{RP}.$$

Nous avons déterminé expérimentalement les tensions de rupture d'éprouvettes armées à 8,5 % et ce, pour des vitesses de traction différentes et des températures comprises entre 25 et 80°C. Les résultats concordent avec la théorie à moins de 20 % près, ce qui est satisfaisant, étant donné l'irrégularité de l'épaisseur du mat de verre.

Ces essais correspondent à des temps de rupture assez courts et il est à craindre que, dans le cas de sollicitations de longue durée, le décollement des fibres ne se manifeste aussi.

Il semble donc que la liaison du mat de verre au polyester conditionne le comportement mécanique à longue échéance du matériau armé; mais les prédéterminations théoriques rendent assez bien compte de la réaction aux sollicitations à courte durée.

(*) Séance du 22 mai 1967.

(1) Av. Tobolsky, *J. Appl. Phys.*, 27, 1956, p. 673-685.

(2) C. C. Hsiao, *J. Appl. Phys.*, 30, 1959, p. 1492-1497.

(3) G. A. Homès et J. C. Bauwens, *Le comportement mécanique des matériaux résineux et de leurs soudures. Ses relations avec l'examen non destructif*, volume autographié, Delporte, Mons, 1961.

(4) D. R. Stuart et O. L. Anderson, *J. Am. Ceram. Soc.*, 36, n° 12, 1953, p. 416-424.

(5) D. A. Stuart et O. L. Anderson, *Ind. Engng. Chem.*, 46, 1954, p. 154-160.

(Institut des Matériaux de l'Université de Bruxelles, 87, avenue Adolphe-Buyl, Bruxelles, 5, Belgique.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude des mécanismes primaires de la radiolyse de* CO *gazeux, par irradiation à l'aide d'électrons de faible énergie.* Note (*) de MM. Bernard Gitton et Maurice Cottin, présentée par M. Georges Champetier.

Un canon à électrons lents a été réalisé. L'étude de la quantité de CO_2 formé par irradiation de CO à l'aide d'électrons de diverses énergies a permis de mettre en évidence les principaux mécanismes primaires responsables de cette formation [1].

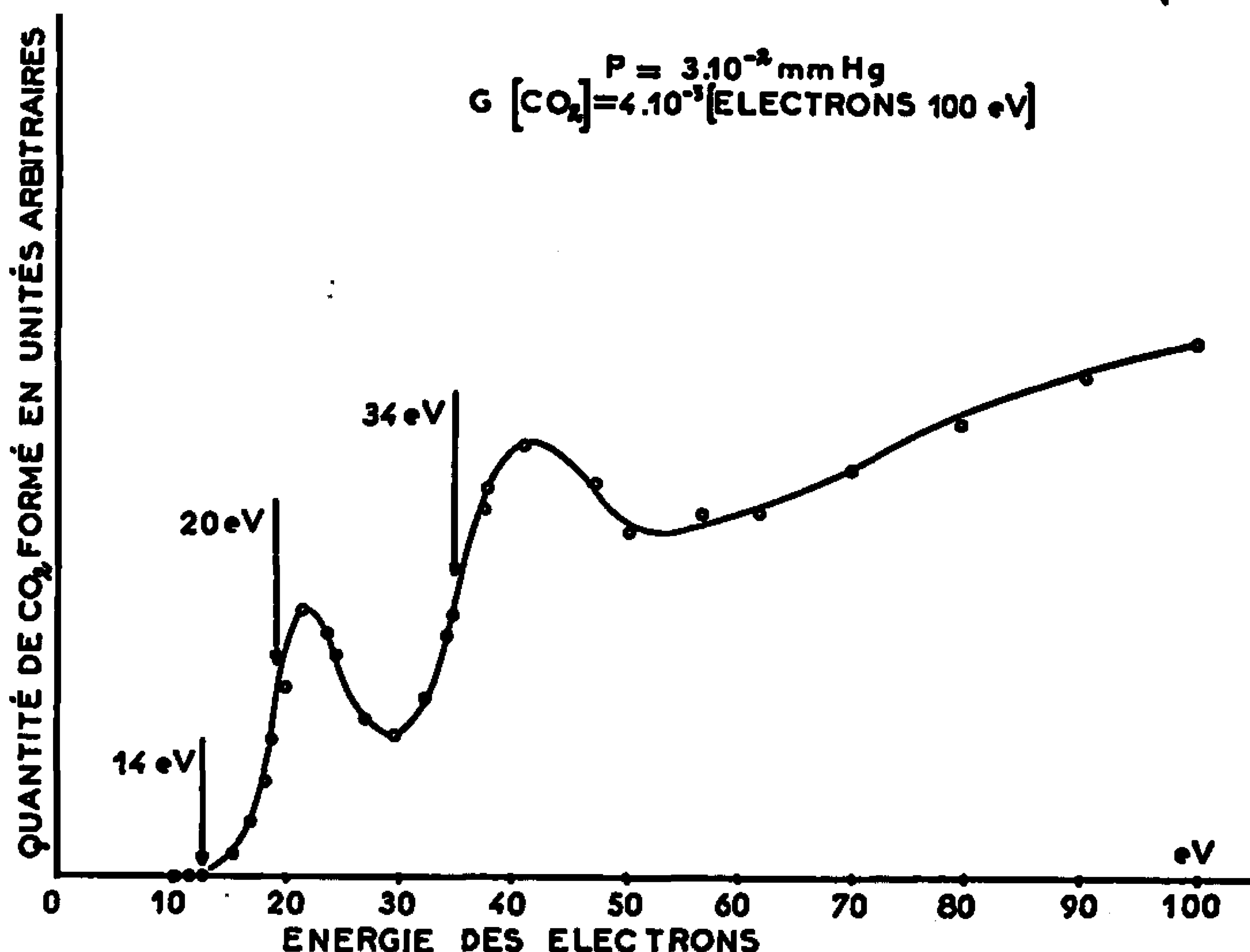
Nous avons réalisé un appareil permettant l'irradiation de gaz par un faisceau d'électrons d'énergie comprise entre 5 et 100 eV et la détermination de la quantité des produits radiolytiques stables ainsi formés. L'étude de la variation du rendement de formation d'un produit, en fonction de l'énergie des électrons incidents, indique le seuil d'énergie au-dessus duquel la décomposition radiolytique intervient. La connaissance de ce seuil permet de déduire le mécanisme primaire induisant la réaction.

Les électrons, émis par une cathode chaude, sont focalisés par un champ magnétique convergent et pénètrent ensuite, par un canal très fin, dans la chambre d'irradiation où ils parcourent 20 cm, dissipant leur énergie dans le gaz. L'irradiation est effectuée en régime dynamique; une faible partie des gaz s'échappe vers la cathode; une pompe à grand débit assure un gradient de pression supérieur à 10 000 entre la chambre d'irradiation et la cathode. La plus grande partie du gaz irradié est prélevée à fin d'analyse. Dans la chambre d'irradiation, le faisceau d'électrons est maintenu cylindrique par un champ magnétique homogène parallèle à l'axe de ce faisceau. Les ions formés dans le gaz par impact électronique peuvent être collectés sur les parois de cette chambre. Après avoir traversé la chambre, les électrons pénètrent dans un champ magnétique divergent où la composante transversale d'énergie qu'ils ont pu acquérir par choc dans la chambre d'ionisation est reconvertie en énergie longitudinale. Un potentiel retardateur permet alors de déterminer le spectre d'énergie des électrons ayant traversé le gaz et de connaître la fraction de l'énergie de ces électrons cédée sous forme d'ionisation et d'excitation, rendant possible une mesure absolue des rendements de radiolyse. Les gaz peuvent être irradiés à des pressions comprises entre 10^{-4} et quelques millimètres de mercure, sans qu'aucun effet secondaire dû à la pyrolyse du gaz sur la cathode puisse être observé. Les quantités de produits radiolytiques formés sont faibles et l'intensité électronique doit être importante pour permettre leur analyse. Aussi le canon réalisé a des performances élevées. Les caractéristiques et le fonctionnement de cet appareil seront décrits de façon plus détaillée ultérieurement [2].

Étude de l'oxyde de carbone. — La radiolyse de CO a été très étudiée : elle conduit à la formation de CO_2, de carbone et de sous-oxydes complexes;

une revue bibliographique de ces différents travaux a été effectuée par Lind ([3]).

Nous avons irradié l'oxyde de carbone par des électrons d'énergie variable comprise entre 10 et 100 eV et mesuré la quantité de CO_2 formée en fonction de l'énergie des électrons incidents. La courbe ci-dessous montre les résultats obtenus, CO étant irradié par un faisceau d'électrons de 30 μA à une pression de 3.10^{-2} mm de mercure. Dans ces conditions, le rendement ([4]) déterminé pour des électrons de 100 eV est $G(CO_2) = 4.10^{-3}$. Ce rendement



Variation de la quantité de CO_2 formée par irradiation de CO avec des électrons d'énergie comprise entre 10 et 100 eV.

très faible, augmente sensiblement avec le carré de la pression de CO entre 10^{-2} et 2.10^{-1} mm de mercure.

On constate que la formation de CO_2 n'a lieu que lorsque l'énergie des électrons est supérieure au potentiel d'ionisation de CO (14 eV). Il est donc certain que l'excitation de CO par impact électronique à des énergies inférieures au potentiel d'ionisation ne joue qu'un rôle négligeable dans la radiolyse et que l'une des espèces primaires induisant la formation de CO_2 est l'ion CO^+. On peut penser que cet ion réagit ensuite avec d'autres molécules de CO :



$$CO^+ + CO + CO \rightarrow C_2O_2^+ + CO.$$

cette réaction ayant été mise en évidence en spectrométrie de masse par Munson et coll. ([5]). L'ion ainsi formé serait ensuite neutralisé par un ion négatif ou un électron, conduisant à un produit neutre dont l'énergie interne est suffisante pour qu'il se décompose en plusieurs fragments dont la molécule stable CO_2.

L'irradiation de CO par des électrons d'énergie voisine de 22 et 40 eV conduit à une formation particulièrement importante de CO_2 et la courbe suggère que deux nouveaux phénomènes apparaissent pour des énergies électroniques respectivement supérieures à 20 et 34 eV. La forme de ces deux pics rappelle celle des sections efficaces d'excitation en fonction de l'énergie. L'augmentation du rendement vers 20 eV doit être mise en relation avec l'existence d'un état hautement excité de la molécule de CO. Cet état apparaissant à 20,8 eV et ayant une durée de vie de l'ordre de la microseconde, a pu être mis en évidence par spectrométrie de masse [6]. L'augmentation du rendement de CO_2 vers 34 eV doit de même être rattachée à l'existence d'un état excité de la molécule CO ou de l'ion CO^+, dont l'existence est suggérée par l'étude effectuée en spectrométrie de masse.

L'existence de deux maximums de production de CO_2 est assez surprenante. Il faut signaler qu'à la pression à laquelle est effectuée l'irradiation les électrons de 100 eV ne dissipent que 90 % de leur énergie dans le gaz. La proportion d'énergie dissipée par des électrons moins rapides n'a pas été mesurée; il est vraisemblable que cette proportion varie avec l'énergie des électrons incidents. Toutefois, si nous comparons les rendements G relatifs à diverses énergies des électrons il apparaît que, même si les électrons de 40 et 22 eV dissipent la totalité de leur énergie, les $G(CO_2)$ obtenus à ces énergies sont très supérieurs à la valeur de $G(CO_2)$ obtenue par irradiation avec des électrons de 100 eV, et l'on doit penser que les états très excités mis en évidence sont extrêmement réactifs. Il semble donc que les électrons de 20 à 25 eV et de 34 à 45 eV, produisant dans CO des espèces excitées, forment CO_2 avec un rendement élevé, alors que les électrons d'énergie initiale différente produisent essentiellement des ionisations, et contribuent de façon beaucoup moins efficace à la formation de CO_2.

La technique employée à permis de montrer que les états très excités de la molécule CO contribuaient de façon très importante à la décomposition radiolytique de cette molécule.

Il semble que l'irradiation de gaz par électrons lents puisse apporter beaucoup d'éléments à la compréhension des mécanismes primaires induisant la radiolyse des gaz.

(*) Séance du 5 juin 1967.

(1) Ce travail fait l'objet d'une Thèse d'État. N° C. N. R. S. AO 1619.

(2) A paraître au *Journal de Chimie physique*.

(3) S. C. Lind, *Radiation Chemistry of gazes*, Remhold, New-York, 1961, p. 112.

(4) Le rendement $G(CO_2)$ est le nombre de molécules de CO_2 formées, lorsque le gaz a absorbé une énergie de 100 eV.

(5) M. S. B. Munson, F. H. Field et J. C. Franklin, *J. Chem. Phys.*, 37, 1962, p. 1790.

(6) A paraître au *Journal de Chimie physique*.

(*Institut de Physique nucléaire, Laboratoire Curie,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude de l'évolution, au cours du revenu en température lentement croissante, de la matrice d'un alliage fer-carbone à 2 % de carbone ayant subi une trempe martensitique.* Note (*) de MM. **Paul Fau** et **René Faivre**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'austénite résiduelle γ se décompose entre 250 et 300°C en ferrite α et carbure de Hägg χ. La martensite brute de trempe α' se transforme en deux étapes : entre 120 et 180°C, elle donne de la martensite α" à 0,25 % de carbone et du carbure ε ; entre 200 et 350°C la martensite α" se transforme elle-même en ferrite α et cémentite Fe_3C.

Les alliages sont préparés dans les conditions décrites dans une Note précédente [1]. On les met soit sous la forme d'un mélange d'austénite résiduelle γ et de martensite brute de trempe α' à environ 60 % d'austénite résiduelle en les trempant de 1130°C jusqu'à —5°C dans l'eau salée, soit sous la forme de martensite α' presque exempte d'austénite en leur faisant subir une trempe étagée de 1130 à — 5°C puis de — 5 à — 196°C (azote liquide).

Les micrographies optiques 1 et 2 obtenues par attaque au picral C [2], [3], après dégrossissage sans échauffement de l'échantillon et polissage au diamant, mettent en évidence des aiguilles blanches de martensite sur un fond gris d'austénite résiduelle, ce qui prouve que le phénomène d'inversion de teinte, dû à un échauffement de l'échantillon pendant la préparation métallographique de la surface, a été évité. La comparaison de ces deux micrographies montre que la martensite formée au cours de la deuxième étape (— 5, — 196°C) de la trempe étagée, présente l'aspect de fines ramifications issues des grosses aiguilles qui se sont développées au cours de la première étape (1130, — 5°C) de cette trempe.

La comparaison des courbes d'analyse thermodilatométrique tracées, en température lentement croissante (150°C/h) (*fig.* 3 et 4) met clairement en évidence la décomposition de l'austénite résiduelle (*fig.* 3) qui vient s'intercaler entre la transformation de la martensite α', brute de trempe et celle de la martensite α" à faible teneur en carbone.

L'évolution de la matrice est révélée par analyse radiocristallographique. Nous avons utilisé le montage de Guinier-Seemann-Bohlin par réflexion en rayonnement monochromatique λK_α du cobalt. On observe, d'une part, la disparition totale de l'austénite entre 200 et 300°C, d'autre part, l'évolution de la phase martensitique qui se traduit par les déplacements des raies de Debye-Scherrer (ou même, par l'évolution de leur profil) qui sont schématisés sur la figure 5.

On observe, dans la martensite α', les doublets bien séparés 002-200, 112-211 et 202-220. Dans la martensite à bas carbone α" ces doublets ne sont plus séparés par suite de leur faible écartement et de la largeur des deux composantes, mais le profil d'intensité des raies met encore en

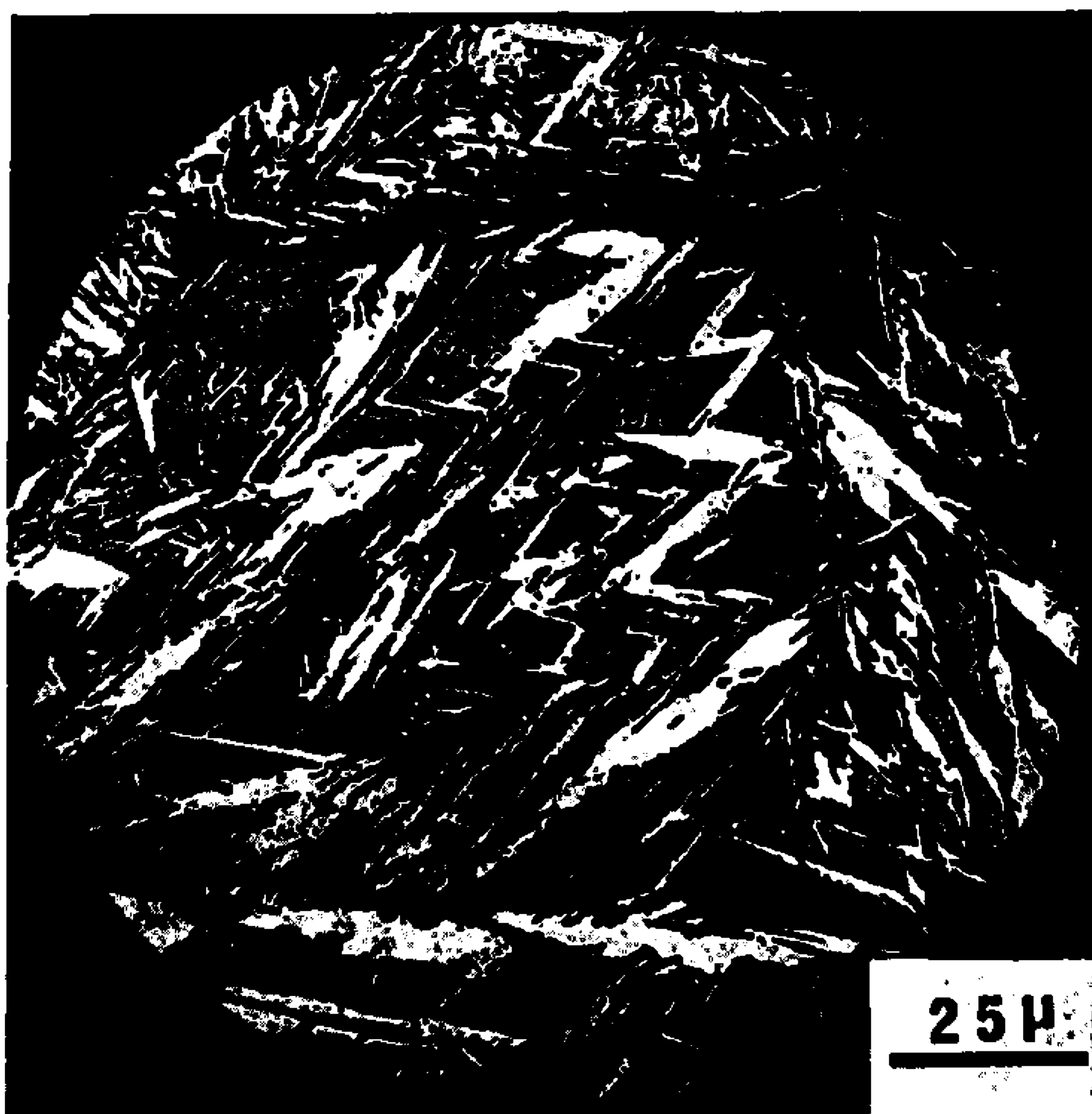


Fig. 1. — Micrographie optique (G × 500) de l'alliage Fe-C à 2 % C trempé de 1130°C dans l'eau salée à — 5°C. Dégrossissage avec refroidissement à l'eau ; polissage au diamant de 0,25 µ. Attaque au picral C ([2]). Aiguilles blanches de martensite sur fond gris d'austénite.

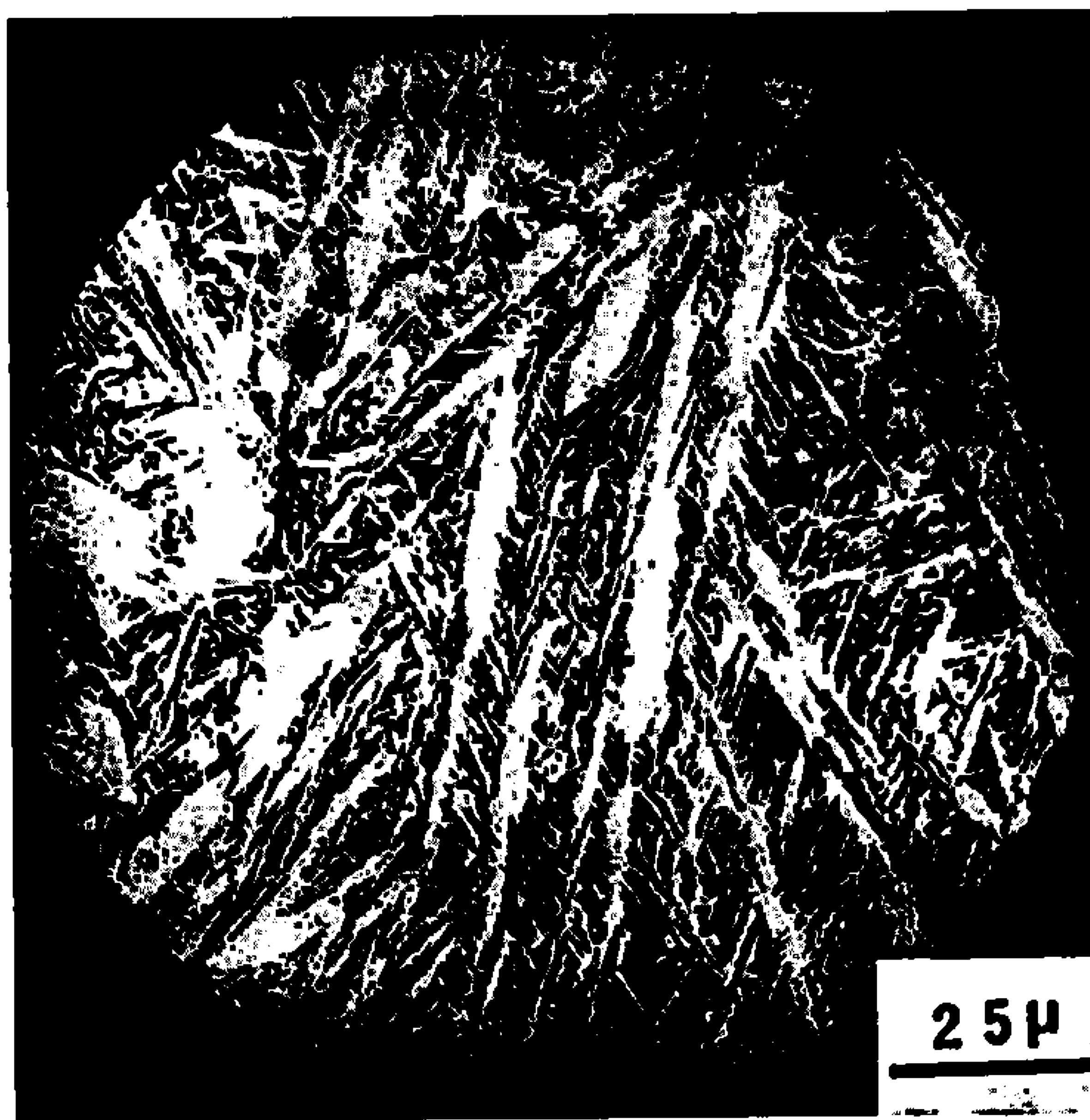


Fig. 2. — Micrographie optique prise dans les mêmes conditions que la figure 1 sur l'alliage ayant subi la trempe étagée 1130, — 5°C puis — 5, — 196°C.

évidence le caractère quadratique de la structure. La mesure de l'écartement des deux composantes des doublets donne une valeur du rapport d'axes c/a qui correspond à une teneur de 0,25 % de carbone. On peut d'ailleurs obtenir cette phase α'' seule par trempe directe à l'eau d'un alliage fer-carbone-molybdène à 0,25 % de carbone et 1,45 % de molybdène.

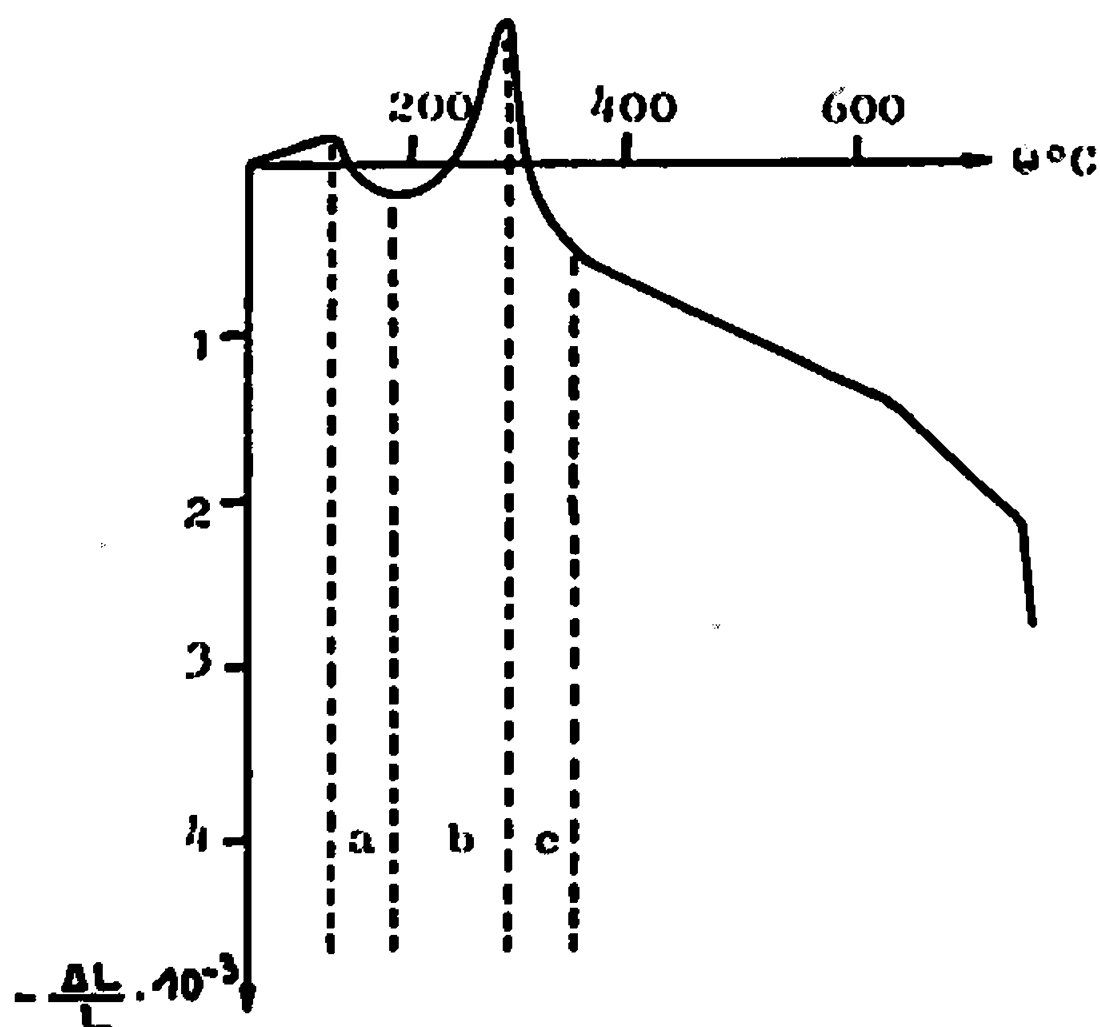


Fig. 3.

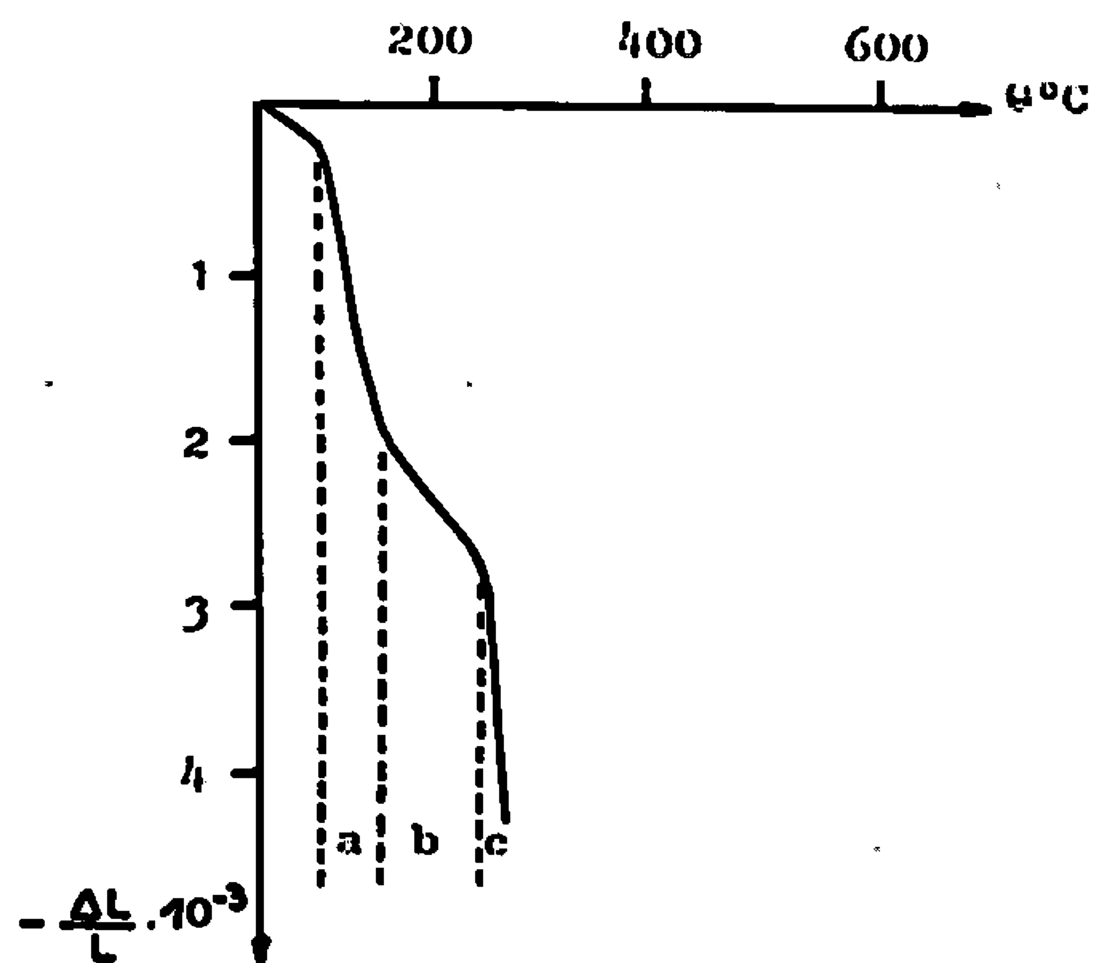


Fig. 4.

Fig. 3. — Courbe d'analyse thermodilatométrique en température croissante (150°C/h) sur l'alliage trempé de 1130 à — 5°C.
(*a*) $\alpha' \rightarrow \alpha'' + \varepsilon$; (*b*) $\gamma \rightarrow \alpha + \chi$; (*c*) $\alpha'' \rightarrow \alpha + Fe_3C$.

Fig. 4. — Courbe d'analyse thermodilatométrique; mêmes conditions que la figure 3 Alliage ayant subi la trempe étagée 1130, — 5°C; — 5°C, — 196°C.
(*a*) $\alpha' \rightarrow \alpha'' + \varepsilon$; (*b*) dilatation pure; (*c*) $\alpha'' \rightarrow \alpha + Fe_3C$.

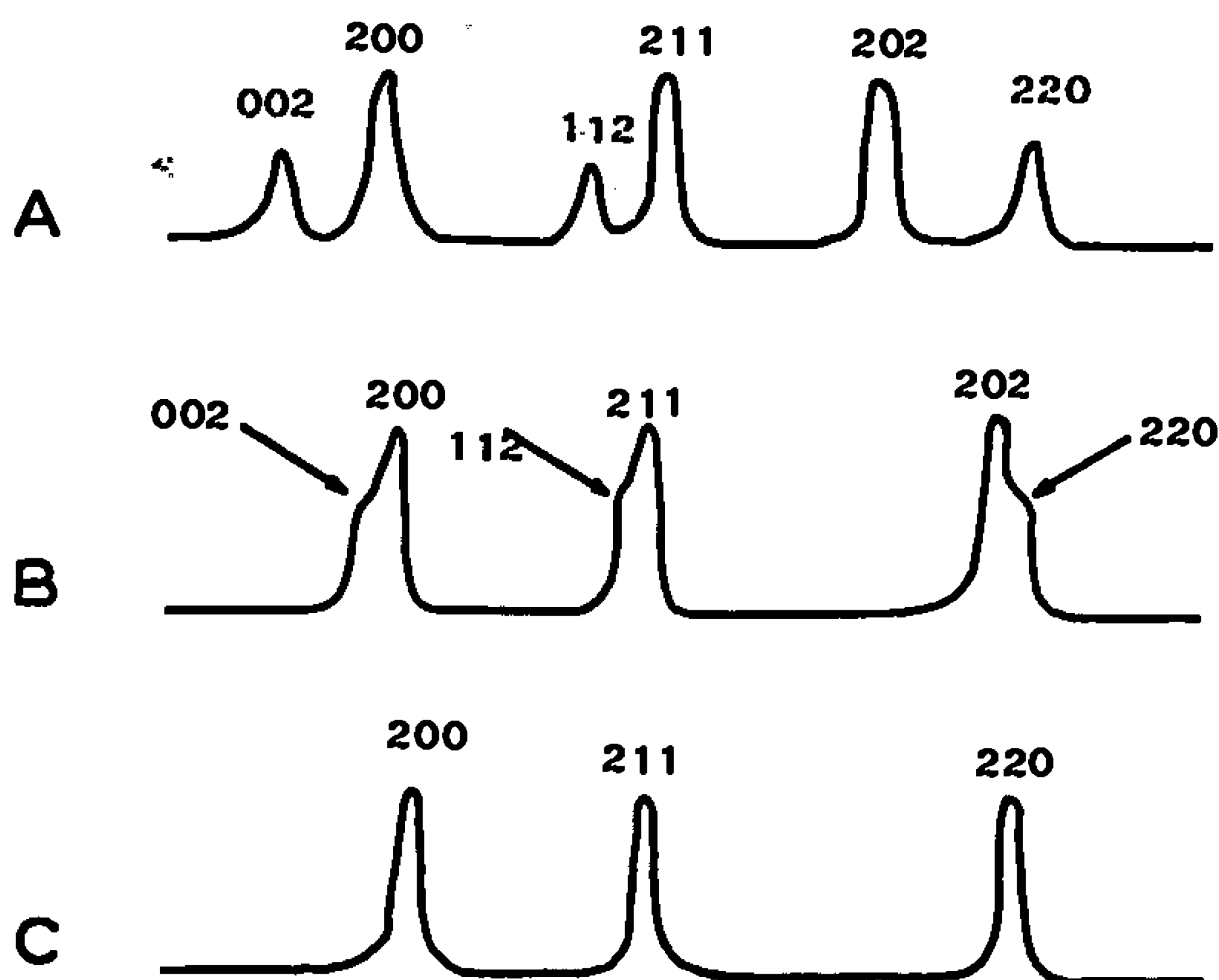
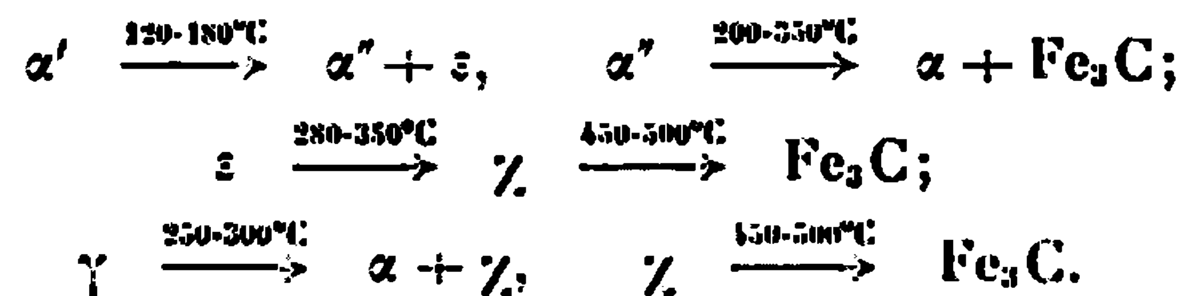


Fig. 5. — Profil des raies de Debye-Scherrer de la martensite dans l'alliage Fe-C à 2 % C.
(A) brut de trempe; (B) après le revenu (*a*) $\alpha' \rightarrow \alpha'' + \varepsilon$;
(C) après le revenu (*c*) $\alpha'' \rightarrow \alpha + Fe_3C$.

La transformation $\alpha' \rightarrow \alpha''$ ne se fait pas par appauvrissement progressif de la martensite α' en carbone, mais par un saut discontinu depuis la teneur initiale jusqu'à la teneur de 0,25 %. Par contre, la transformation $\alpha'' \rightarrow \alpha$ est continue et s'étale sur un large intervalle de températures (200-350°C) comme le montre le rapprochement progressif des

composantes 002-200, 112-211 et 202-220 des raies de Debye-Scherrer. Notre étude antérieure ([1]) des carbures formés au cours du revenu et de leur évolution permet de donner le schéma d'ensemble des transformations qui se déroulent, au cours du revenu en température lentement croissante, de l'alliage à 2 % de carbone ayant subi une trempe martensitique :



$$\alpha' \xrightarrow{120\text{-}180^\circ\text{C}} \alpha'' + \varepsilon, \quad \alpha'' \xrightarrow{200\text{-}350^\circ\text{C}} \alpha + Fe_3C;$$
$$\varepsilon \xrightarrow{280\text{-}350^\circ\text{C}} \chi \xrightarrow{450\text{-}500^\circ\text{C}} Fe_3C;$$
$$\gamma \xrightarrow{250\text{-}300^\circ\text{C}} \alpha + \chi, \quad \chi \xrightarrow{450\text{-}500^\circ\text{C}} Fe_3C.$$

(*) Séance du 29 mai 1967.

([1]) P. Fau, R. Bigot et R. Faivre, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 171.

([2]) Picral additionné d'un agent tensioactif cathionique ([3]), du chlorure de *n*-hexadécylpyridine par exemple.

([3]) T. Baumann, *Thèses*, Nancy, mai 1966.

(*Laboratoire de Métallurgie et de Chimie du Solide associé au C.N.R.S. sous le n° 26, Groupe de Métallurgie physique, E.N.S.M.I.M., parc de Saurupt, Nancy, Meurthe-et-Moselle et Département de Physique de l'I.R.S.I.D., 185, rue du Président-Roosevelt, Saint-Germain-en-Laye, Yvelines.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence d'une contrainte uniaxiale de compression sur la cinétique de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ des alliages uranium-chrome et sur la finesse du grain α.* Note (*) de M. MICHEL VIOLLE, présentée par M. Georges Chaudron.

Grâce à un cadre de compression, une contrainte uniaxiale de 25 kg/mm² est exercée, avant et pendant leur transformation $\beta \rightarrow \alpha$, sur des alliages U-Cr contenant de 0,37 à 4,00 at. Cr %. La période d'incubation est considérablement diminuée. Le grain α est affiné lorsqu'on opère aux températures auxquelles la germination est le phénomène le plus lent et, de ce fait, règle la transformation.

L'uranium, de pureté électrolytique ([1]), est fondu, au four à arc à électrode de tungstène, en atmosphère d'argon, sur une sole de cuivre parsemée de particules de chrome prises en quantité convenable. Le lingot, homogénéisé par quatre fusions successives, est découpé puis usiné en éprouvettes cylindriques de 4 mm de diamètre et de 6 mm de hauteur.

Le cadre de compression en acier réfractaire permet d'exercer, pendant le refroidissement, ou pendant le maintien isotherme, une contrainte pouvant atteindre, au maximum, 50 kg/mm². Nous avons effectué trois types d'expériences :

a. Trempe directe depuis 720°C jusqu'à une température comprise entre 150°C (bain d'alliage de Wood) et 620°C (bain d'étain);

b. Trempe depuis 720°C dans de l'eau à 20°C puis revenu soit dans le bain d'alliage de Wood soit dans le bain d'étain;

dans les deux cas *a* et *b*, la contrainte de compression est appliquée lorsque l'éprouvette est en équilibre thermique avec le bain;

c. Refroidissement lent et continu depuis 720°C jusqu'à 600°C puis trempe à l'eau de 600 à 20°C; la contrainte est appliquée dans l'intervalle de température où l'alliage se transforme.

La figure 1 représente, d'une part, la courbe de début de transformation notée $x = 0$ (x degré d'avancement) de l'alliage à 1 at. Cr %,

EXPLICATION DES PLANCHES.

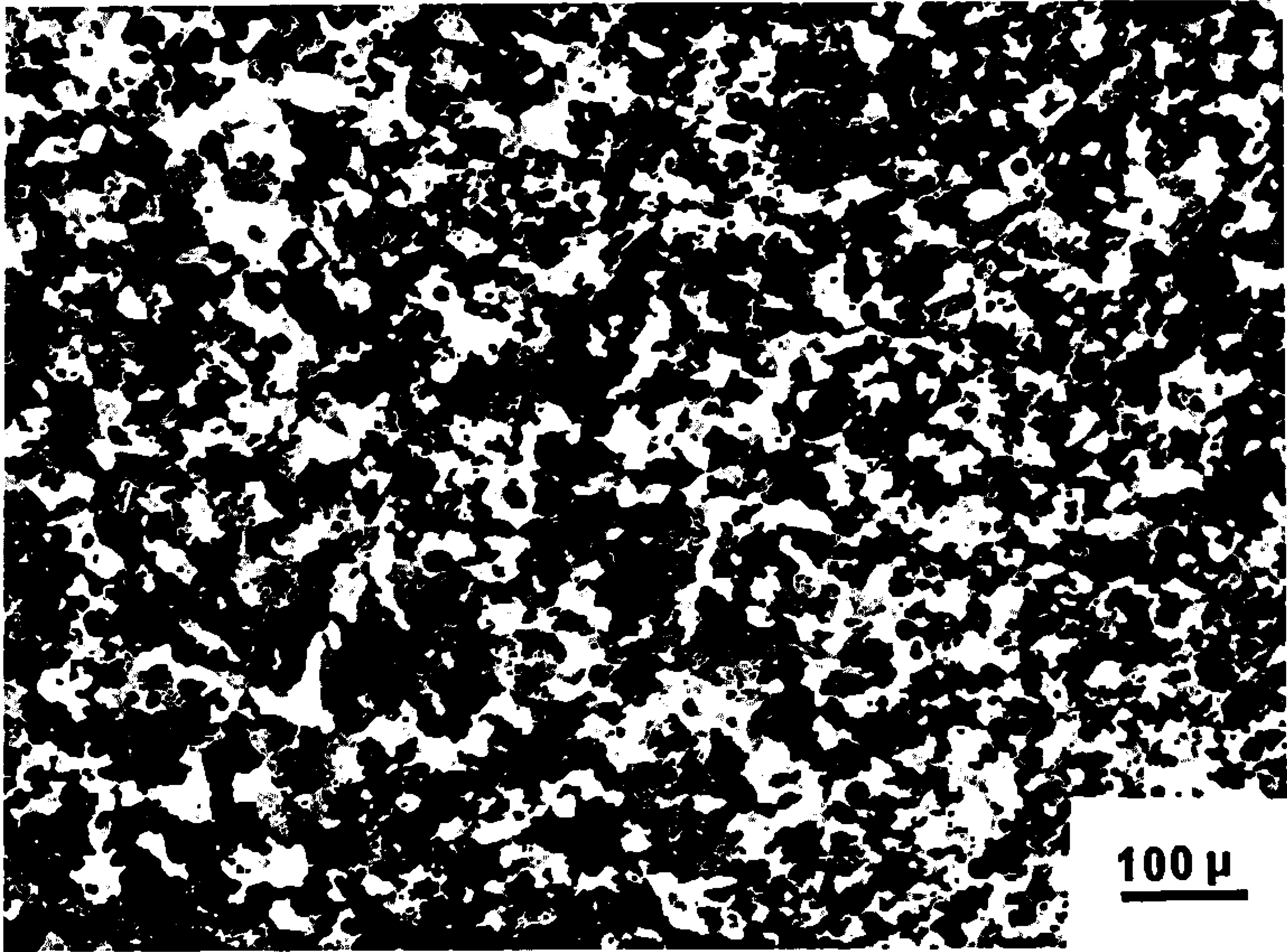
Planche I.

Micrographies 1 et 2 : Alliage U-Cr à 1 at. Cr % ayant subi une trempe directe de 720 à 560°C suivie de maintien isotherme à 560°C.

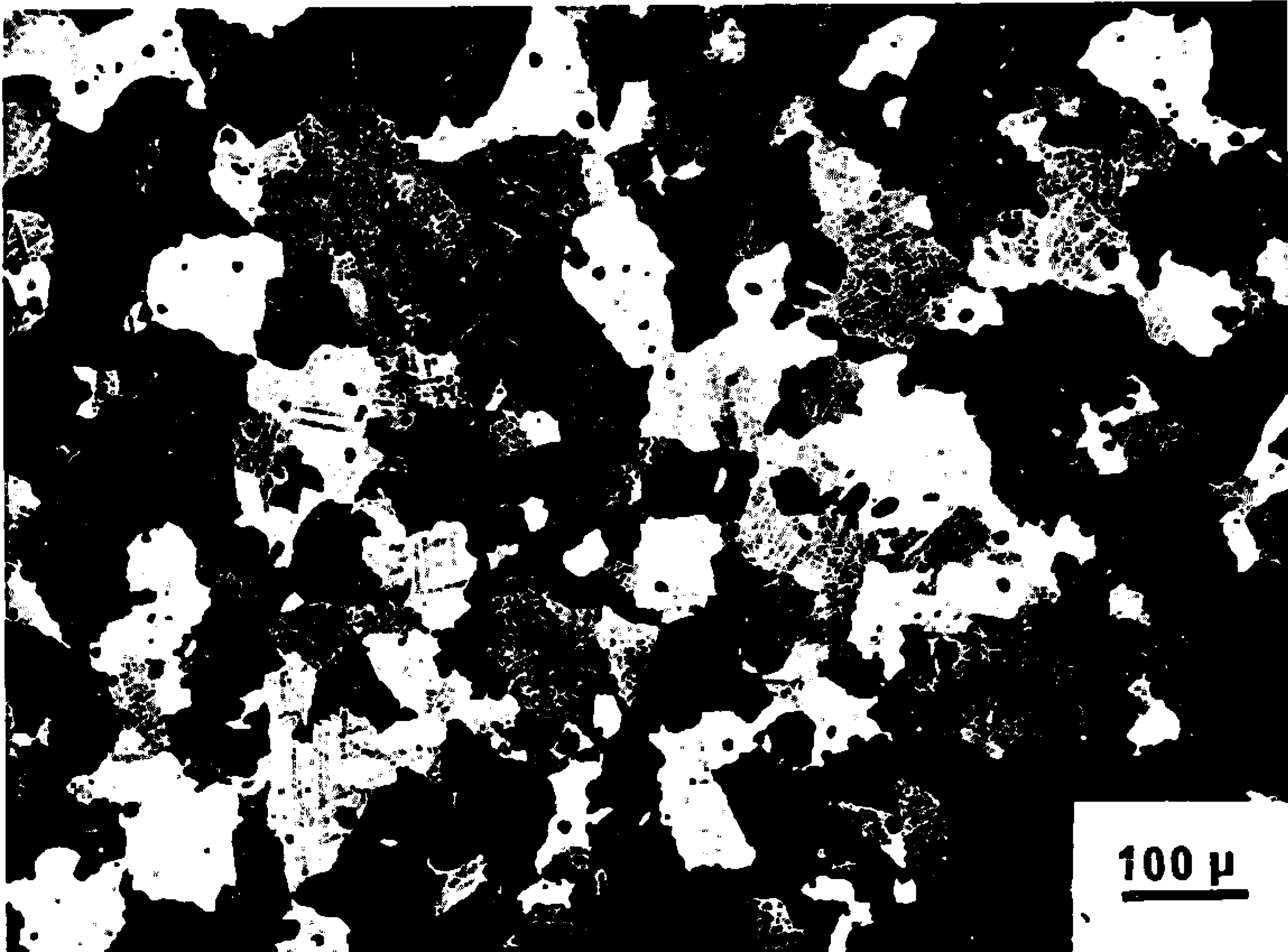
Polissage électrolytique au bain acétochromique sans attaque; examen en lumière polarisée. (G × 100.)

(1) Échantillon ayant subi une contrainte de 25 kg/mm² pendant la transformation.

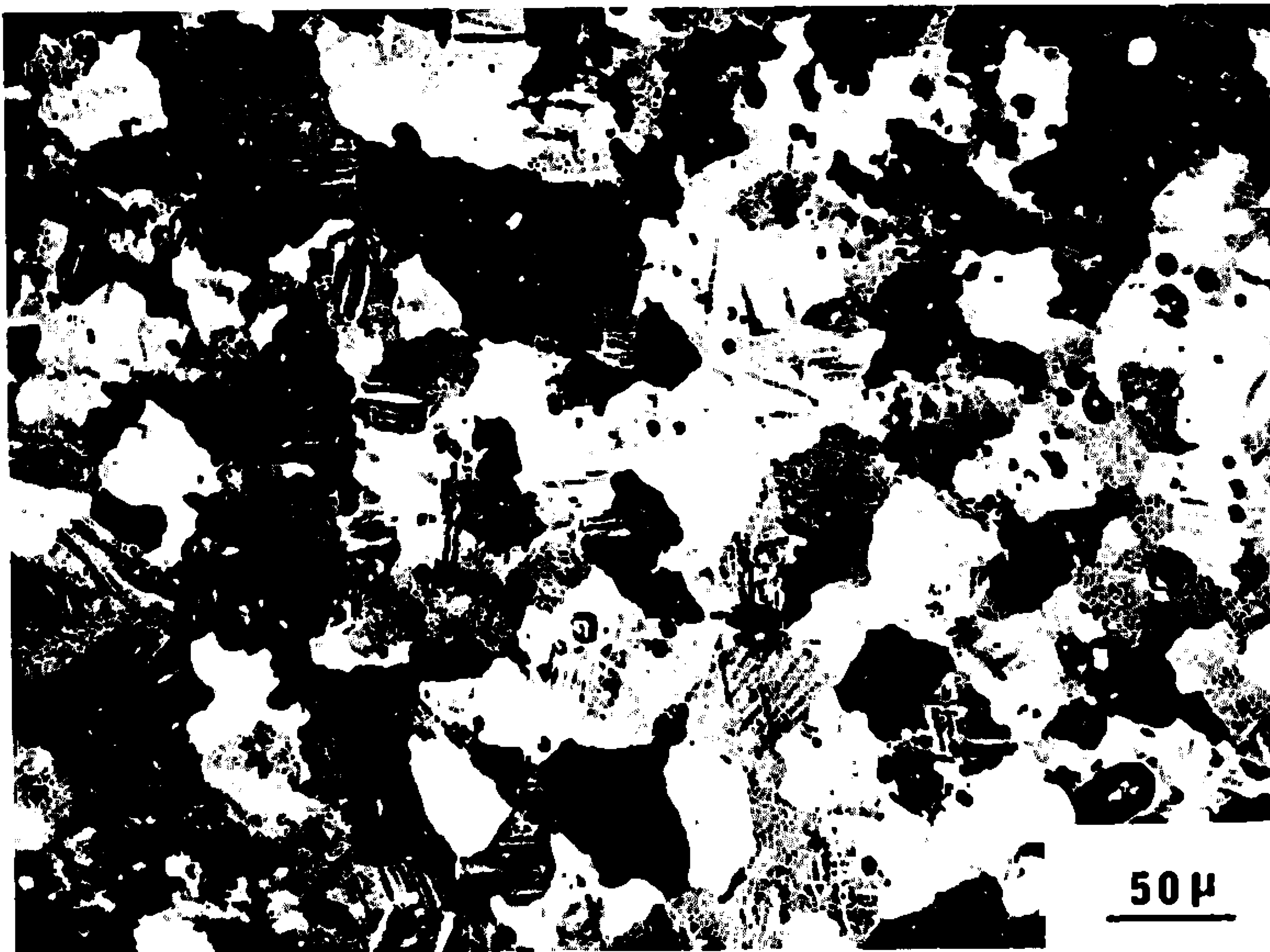
(2) Échantillon témoin n'ayant pas subi de contrainte extérieure.



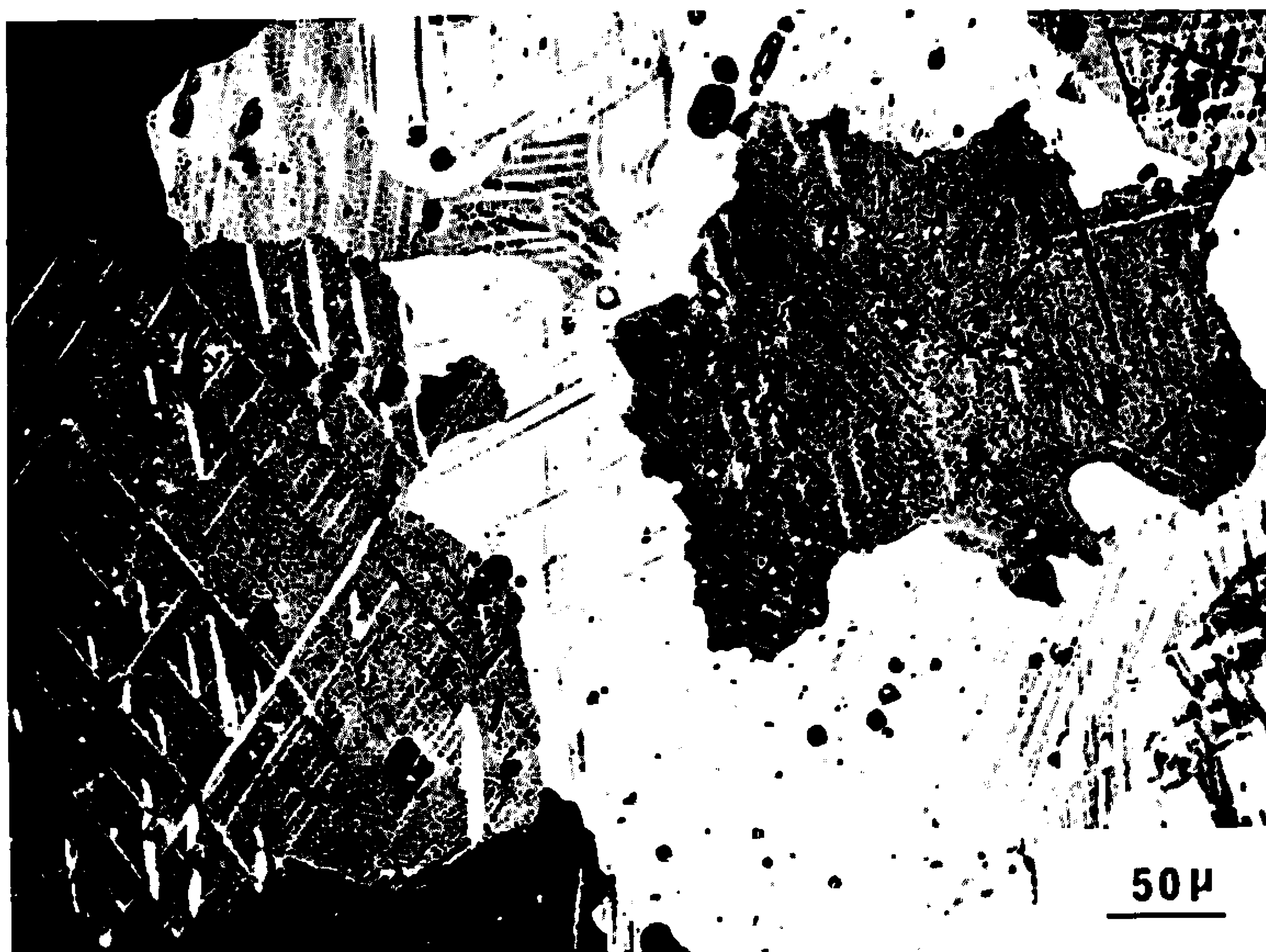
1



2



3



4

Planche II.

Micrographies 3 et 4 : Alliage U-Cr à 0,37 at. Cr % ayant subi un refroidissement continu de 1,8°C/mn depuis 720°C jusqu'à 600°C puis une trempe à l'eau de 600 à 20°C. Mêmes conditions d'examen microscopique que 1 et 2. (G × 200.)

(3) Contrainte de 25 kg/mm².

(4) Échantillon témoin.

dans l'intervalle de température 450-650°C, déterminée par la méthode micrographique sur des échantillons soumis à aucun effort extérieur, d'autre part des points obtenus sur échantillons ayant subi, dans les conditions indiquées en *a*, une contrainte de 25 kg/mm². Par suite de

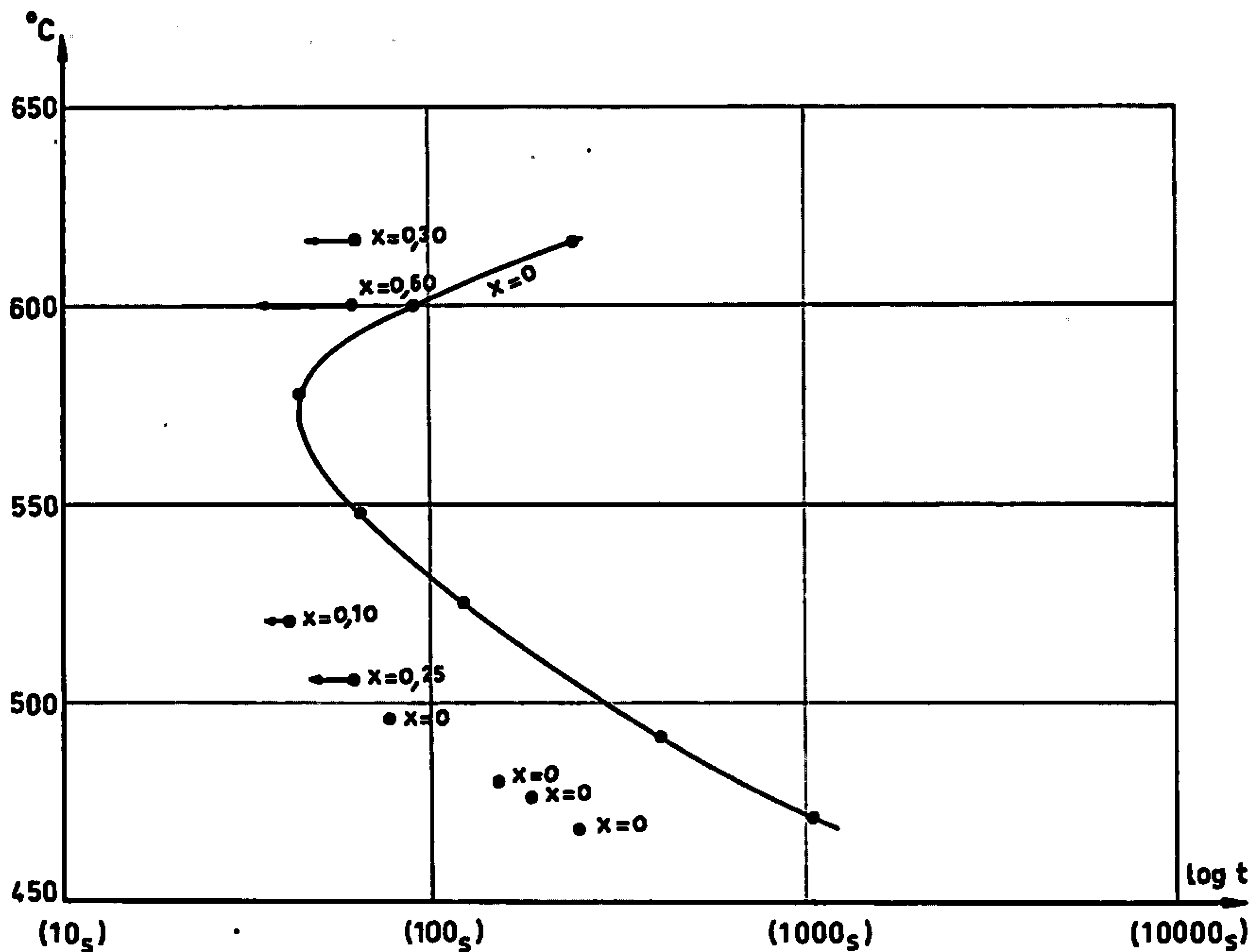


Fig. 1. — Influence d'une contrainte uniaxiale de compression de 25 kg/mm² sur la courbe de début de transformation d'un alliage uranium-chrome, à 1 at. Cr %; abscisses : logarithme du temps (en secondes); ordonnées : températures en degrés centigrades. x est le degré d'avancement de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$. Les flèches, dont la longueur est proportionnelle à x, permettent de distinguer les points où la transformation est déjà avancée.

la durée de mise en équilibre thermique et du temps nécessaire pour l'application de la contrainte, ces points correspondent à des états d'avancement de la transformation indiqués par les valeurs de x figurant sur le graphique. Les degrés d'avancement non nuls ont été déterminés de façon semi-quantitative par la méthode micrographique. La détermi-

nation des points correspondant à $x = 0$ est effectuée dans des conditions plus rigoureuses.

On voit que la durée de la période d'incubation est considérablement diminuée par l'application d'une contrainte de 25 kg/mm² dans la totalité du domaine de températures où la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ intervient.

Les micrographies 1 et 2 obtenues sur des alliages trempés directement depuis 720°C jusqu'à 560°C mettent en évidence, par comparaison entre l'échantillon ayant subi une contrainte suivant le mode opératoire *a* (micrographie 1) et l'échantillon témoin n'ayant subi aucune contrainte pendant le traitement thermique (micrographie 2), un affinement considérable du grain α dû à l'application de la contrainte pendant la transformation. Cet affinement se produit pour tous les échantillons traités dans le domaine 550-650°C correspondant au nez et à la branche supérieure du C de la courbe de début de transformation, c'est-à-dire dans le domaine de températures où la diffusion est rapide et où la germination règle la cinétique de la transformation. Cet effet n'est pas décelable à la partie inférieure du C.

La trempe à l'eau suivie de revenu (processus *b*) conduit à des résultats identiques en ce qui concerne l'influence d'une contrainte aussi bien sur la cinétique de la transformation que sur la taille du grain α.

Les micrographies 3 et 4 ont été effectuées sur des échantillons ayant subi un refroidissement lent suivant le processus *c*. La micrographie 4 correspond à l'échantillon témoin et la micrographie 3 à l'échantillon soumis à une contrainte de 25 kg/mm² pendant toute la durée de la transformation. L'effet d'affinement du grain α est encore extrêmement net.

(*) Séance du 29 mai 1967.

(1) M. VIOLLE et M. DEGOIS, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1629.

(Laboratoire de Métallurgie et Chimie du Solide de la Faculté des Sciences de Nancy associé au C. N. R. S. sous le n° 26, Groupe de Métallurgie physique E.N.S.M.I.M., parc de Saurupt, Nancy, Meurthe-et-Moselle et *Département de Métallurgie du C. E. A.,* B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette, Essonne.)*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de la nature des éléments d'addition sur l'élimination des défauts dans l'aluminium irradié aux neutrons à 78°K.* Note (*) de Mlle **Colette Frois** et M. **Omouhtague Dimitrov**, présentée par M. Georges Chaudron.

La présence d'une centaine de parties par million d'un élément étranger augmente l'excès de résistivité produit dans l'aluminium par irradiation à 78°K. Cette résistivité supplémentaire due vraisemblablement à des défauts piégés par les atomes étrangers, s'élimine principalement, soit entre 90 et 165°K (cas du magnésium et de l'argent), soit entre 165 et 235°K (cas du cuivre). Ce comportement semble lié au rayon atomique de l'élément d'addition.

Dans une Note précédente (1), nous avions étudié l'action d'une faible quantité de magnésium sur la restauration de l'aluminium irradié à 78°K dans un flux de neutrons rapides. Cette addition accroît l'excès de résistivité produit par les défauts d'irradiation et entraîne l'apparition d'un stade supplémentaire de restauration entre 90 et 165°K (stade II). Nous nous proposons de préciser, dans des alliages très dilués, préparés à partir d'un aluminium de haute pureté, l'influence de la nature de l'élément d'addition sur la production et la guérison des défauts d'irradiation (2).

Nous avons irradié à 78°K, dans les mêmes conditions, des échantillons d'aluminium et d'alliages contenant de faibles quantités d'un seul élément étranger en solution solide : cuivre, magnésium ou argent. Ces éléments ont été choisis en fonction de leurs rayons atomiques qui sont respectivement plus petit, plus grand et sensiblement le même que celui de l'aluminium. L'élaboration des alliages dilués, le dosage de l'élément d'addition et le traitement des échantillons ont été précisés antérieurement [(1), (3)]. La restauration du matériau irradié est suivie au cours des traitements thermiques par mesure de la résistivité électrique à 20,3°K.

Les valeurs de la résistivité, mesurées avant et après irradiation des échantillons d'aluminium et d'alliages dilués, sont rassemblées dans le tableau I. La comparaison des résultats relatifs à une même dose de $3{,}5.10^{17}$ n/cm² ($E > 1$ MeV) montre que l'accroissement de résistivité correspondant aux défauts d'irradiation est plus grand dans les alliages que dans le métal pur. Nous pensons que ce résultat indique une concentration plus élevée de défauts dans les alliages. En effet, il paraît peu vraisemblable que cet excès de résistivité soit dû, comme cela a été suggéré dans le cas du nickel (4), à une non-additivité de la contribution des impuretés et de celle des défauts ponctuels. Pour une telle hypothèse, il faudrait

TABLEAU I.

Dose d'irradiation (n/cm²)....	$3{,}8.10^{17}$.		$3{,}5.10^{17}$.			
Nature du matériau irradié...	Al.	Al + 0,0100 at. % Cu.	Al.	Al + 0,0135 at. % Ag.	Al + 0,0110 at. % Mg.	Al + 0,0100 at. % Cu.
Résistivité mesurée à 20,3°K avant irradiation (n.Ω.cm)...	1,05	10,35	1,24	16,58	19,35	–
Résistivité mesurée à 20,3°K après irradiation (n.Ω.cm)...	37,75	66,57	34,43	68,10	79,02	–
Excès total de résistivité produit par irradiation (n.Ω.cm)....	36,70	56,22	33,19	51,52	59,67	51,77 (*)

(*) Valeur déterminée par extrapolation des résultats de l'irradiation à la dose de $3{,}8.10^{17}$ n/cm².

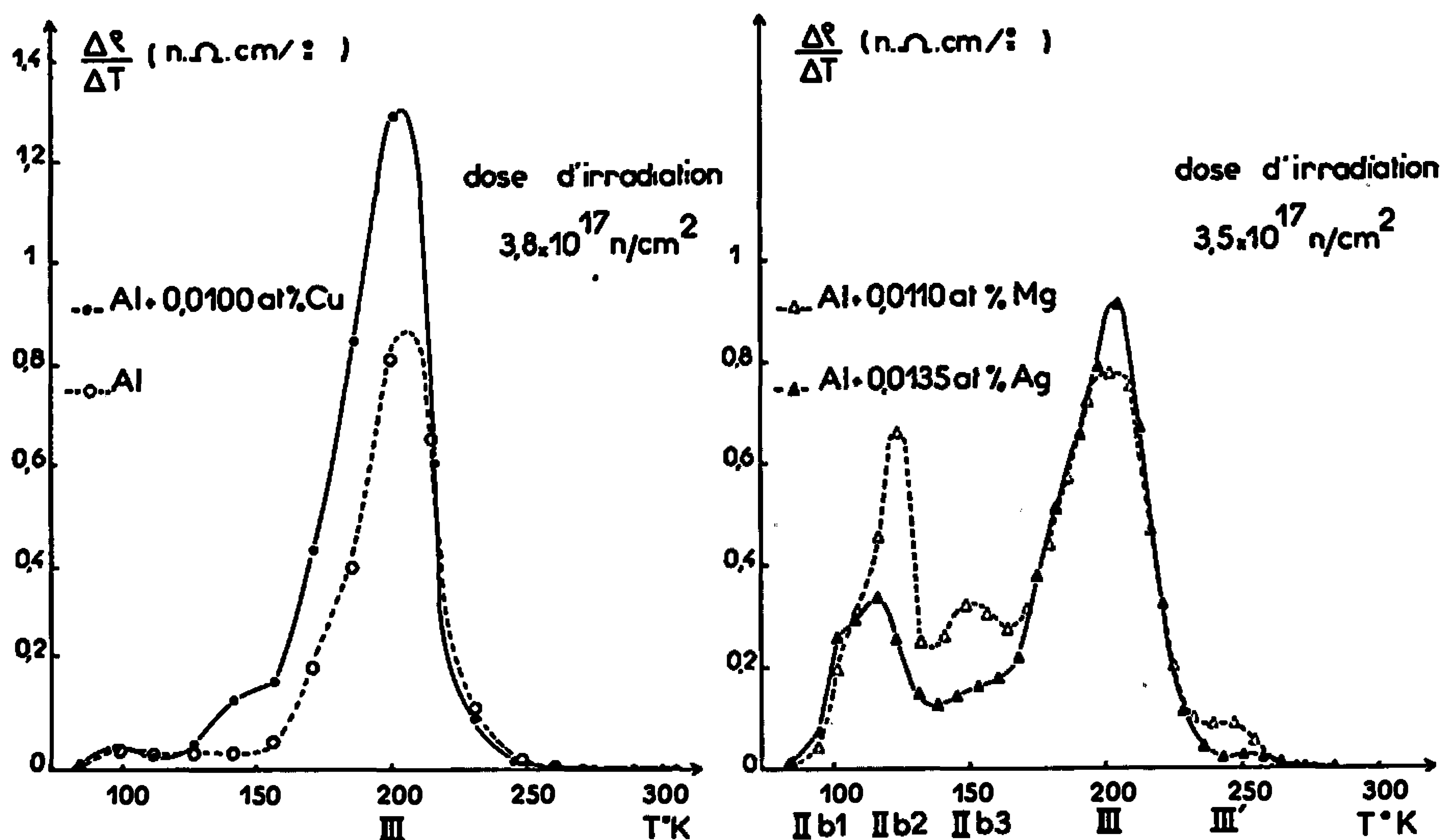
admettre qu'une quantité relativement faible d'impuretés (100.10^{-6}) soit susceptible de doubler la résistivité résiduelle due aux défauts d'irradiation dans l'aluminium.

La plus grande concentration de défauts observée à 78°K dans les alliages irradiés peut être attribuée, soit à un piégeage, par les atomes étrangers, des défauts qui seraient mobiles à la température d'irradiation, soit à la création d'un plus grand nombre de défauts. Cette dernière possibilité est suggérée par les expériences que Snead et Shearin ont effectuées sur des alliages dilués d'aluminium irradiés aux électrons à 4,2°K [5]. A cette température, les défauts sont immobiles et le plus grand excès de résistivité mesuré dans leurs alliages ne peut s'expliquer que par une production plus grande de défauts en présence d'impuretés. En fait, il est probable que les deux mécanismes : piégeage et création de défauts supplémentaires coexistent.

Les courbes différentielles de recuits isochrones (vitesse de montée en température : 15°K/h) obtenues sur l'aluminium et sur les alliages (*figure*) montrent que les défauts supplémentaires dus à la présence des atomes étrangers ne s'éliminent pas dans la même gamme de températures, d'une part dans les alliages de cuivre et d'autre part dans ceux de magnésium et d'argent. En effet, pour les températures inférieures à 165°K, les additions de cuivre modifient peu la courbe de restauration de l'aluminium, par contre celles de magnésium et d'argent entraînent l'apparition d'un stade II important, lui-même subdivisé en plusieurs sous-stades II b_1, II b_2 et II b_3. L'amplitude de l'ensemble de ce stade est cependant plus faible dans l'alliage d'argent. Contrairement à ce qui est observé à plus basse température, l'importance du stade III (165-235°K) est très fortement accrue par la présence de cuivre, tandis que le magnésium et l'argent ont peu d'effet sur ce stade. Enfin, entre 235°K et la température ambiante, on observe un stade supplémentaire III′ dans les alliages de magnésium et d'argent. L'étude de la cinétique de restauration et de

l'énergie d'activation des différents stades observés fait l'objet d'une publication séparée [6].

Nous avions interprété partiellement les phénomènes de restauration précédemment observés sur un alliage contenant 0,038 atomes % de magnésium, au moyen de deux modèles théoriques attribuant le stade III, soit à la migration d'interstitiels qui se recombinent avec des lacunes immobiles (modèle 1) soit, à la migration de défauts lacunaires (modèle 2) [1]. Dans ces deux schémas, on admet que les atomes d'impuretés sont susceptibles de piéger des défauts de nature interstitielle, très mobiles à la tempé-



Courbes différentielles de recuits isochrones de l'aluminium pur et des alliages dilués, irradiés aux neutrons à 78°K.

rature d'irradiation. Si l'interaction entre les atomes étrangers et les défauts interstitiels est purement élastique, l'atome de rayon atomique le plus petit, c'est-à-dire le cuivre, devrait avoir le plus gros effet de piégeage. Dans cette hypothèse, seul le modèle 2 permet d'expliquer de façon satisfaisante l'influence de la nature de l'élément d'addition. En effet, les interstitiels normaux faiblement piégés par les atomes de magnésium ou d'argent seraient relâchés à des températures légèrement supérieures à celles de l'irradiation, d'où apparition d'un stade II dans ces alliages. Au contraire, dans le cas d'interstitiels fortement piégés par les atomes de cuivre, le dépiégeage ne pourrait se produire qu'à des températures nettement plus élevées et l'excès de résistivité correspondant aux interstitiels retenus s'élimine au cours du stade III. Le modèle 1 permettrait d'expliquer les phénomènes observés par un dépiégeage de crowdions, mais conduirait à prévoir, dans les alliages de cuivre, l'existence, au-dessus du stade III,

d'un stade supplémentaire dû au dépiégeage des interstitiels normaux. Expérimentalement, nous n'avons pas observé un tel stade.

En conclusion, dans les alliages d'aluminium, l'excès supplémentaire de résistivité observé, par rapport au métal pur, s'élimine principalement, soit au stade II (cas du magnésium et de l'argent), soit au stade III (cas du cuivre). Cet effet peut s'expliquer par les différences de rayon atomique des éléments d'addition qui entraînent un piégeage plus ou moins fort des interstitiels créés par irradiation.

(*) Séance du 5 juin 1967.

(1) C. FROIS et O. DIMITROV, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1496.

(2) S. CERESARA, T. FEDERIGHI et F. PIERAGOSTINI, *Phys. Lett.*, 6, 1963, p. 152.

(3) C. FROIS et O. DIMITROV, *Ann. Chim.*, Paris, 1, 1966, p. 113.

(4) J. L. ODDOU, C. MINIER-CASSAYRE, P. MOSER, P. VIGIER, P. PERETTO et D. DAUTREPPE, *Congrès sur les défauts ponctuels dans les métaux*, Reading, 12-13 avril 1967.

(5) C. L. SNEAD Jr et P. E. SHEARIN, *Phys. Rev.*, 140, n° 5 A, 1965, p. 1781.

(6) C. FROIS et O. DIMITROV, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 1967 (à paraître).

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique, C. N. R. S., 15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.*)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Variations, avec la température, du paramètre d'ordre d'équilibre de la phase I hexagonale ordonnée à grande distance, dans l'alliage cadmium-magnésium de composition stœchiométrique* $CdMg_3$. Note (*) de MM. CLAUDE FRANTZ et MICHEL GANTOIS, présentée par M. Jean Laval.

Nous nous affranchissons des textures d'orientation que présentent nos alliages en utilisant, tant pour la détermination du facteur de Debye que pour la mesure absolue du paramètre d'ordre, le premier et le second ordre d'une même réflexion. La variation, avec la température, du paramètre d'ordre de l'alliage $CdMg_3$, confirme quantitativement son analogie de comportement avec les alliages AuCu et AuCuNi (¹).

Nous définissons le paramètre d'ordre à grande distance S des phases ordonnées d'alliages binaires à deux types de sites par la relation

$$S = \frac{p_A - c_A}{1 - r_\alpha} \quad \text{ou} \quad S = \frac{p_B - c_B}{1 - r_\beta},$$

p_A représente la probabilité de trouver un atome A sur un site α du réseau, c_A la concentration atomique de l'élément A, r_α et r_β les proportions de sites α et β du réseau. Pour cette structure de type AB_3 et pour la composition $CdMg_3$, $r_\alpha = c_A = 0{,}25$. Les sites α et β ont les coordonnées suivantes :

$$\text{Sites } \alpha \left\{ \begin{array}{l} +\frac{1}{3},\ -\frac{1}{3},\ +\frac{1}{4}, \\ -\frac{1}{3},\ +\frac{1}{3},\ -\frac{1}{4}; \end{array} \right.$$

$$\text{Sites } \beta \left\{ \begin{array}{ll} +\frac{1}{3},\ +\frac{1}{6},\ +\frac{1}{4}; & -\frac{1}{3},\ -\frac{1}{6},\ -\frac{1}{4}, \\ -\frac{1}{6},\ -\frac{1}{3},\ +\frac{1}{4}; & +\frac{1}{6},\ +\frac{1}{3},\ -\frac{1}{4}, \\ -\frac{1}{6},\ +\frac{1}{6},\ +\frac{1}{4}; & +\frac{1}{6},\ -\frac{1}{6},\ -\frac{1}{4}. \end{array} \right.$$

Les réflexions (hkl) de surstructure ont, soit les deux indices h et k, soit la somme des indices $h + k$ impaire. Leur facteur de structure est : $F_{ss} = A(f_{Cd} - f_{Mg})\,S$. Les réflexions fondamentales ont les deux indices h et k pairs. Leur facteur de structure est : $F_f = A(f_{Cd} + 3f_{Mg})$. Dans ces expressions, A vaut : 2 si $2h + k = 3n$ et l pair; $\sqrt{3}$ si $2h + k = 3n \pm 1$ et l impair; 1 si $2h + k = 3n \pm 1$ et l pair avec n entier.

Les réflexions (hkl) sont éteintes lorsque $2h + k = 3n$ et l impair.

L'alliage stœchiométrique $CdMg_3$ est préparé par la méthode décrite dans une Note précédente (²). Une plaquette de poudre fine comprimée (¹)

est portée quelques heures à 320°C, puis subit un recuit de mise en ordre d'autant plus long que la température est plus basse, soit de 12 h à 130°C et 10 jours à 40°C. Les paramètres cristallins sont mesurés à l'aide d'une chambre Guinier-Seeman-Bohlin fonctionnant en transmission. Nous utilisons comme étalon du chlorure de sodium pulvérisé et anhydre

$$a_{\mathrm{NaCl}} = 5{,}6391\ \text{Å}; \qquad \lambda \mathrm{K}_\alpha \mathrm{Cu} = 1{,}5413\ \text{Å}.$$

Nous obtenons : $a = 6{,}313_4$ Å, $c = 5{,}087_6$ Å. La mesure du paramètre d'ordre à grande distance S est effectuée, à la température d'équilibre, par la méthode déjà décrite [(2), (3)]. Dans ces conditions, le rapport de l'intensité d'une raie de surstructure à celle d'une raie fondamentale s'écrit

$$\frac{I_{s.s}}{I_f} = \frac{\left[\left(\dfrac{1+\cos^2 2\theta_m \cos^2 2\theta}{\sin^2\theta \cos\theta}\right) n\, A^2 (f_{\mathrm{Cd}} - f_{\mathrm{Mg}})^2 S^2 \exp - 2M\right]_{s.s}}{\left[\left(\dfrac{1+\cos^2 2\theta_m \cos^2 2\theta}{\sin^2\theta \cos\theta}\right) n\, A^2 (f_{\mathrm{Cd}} + 3 f_{\mathrm{Mg}})^2 \exp - 2M\right]_f},$$

avec, pour A, les valeurs données ci-dessus.

$M = (8\pi^2/3\lambda^2) \sin^2\theta\, \bar{u}^2$ est le facteur de Debye.

Le facteur f de diffusion atomique de chaque élément est corrigé de l'effet de dispersion pour la longueur d'onde $\lambda K_\alpha Co$ utilisée à l'aide des valeurs fournies par M. J. Cooper (4). Les mesures d'intensité sont compliquées par l'existence de textures d'orientation non reproductibles. C'est sans doute pour cette raison que Tukkfatullin (5) et Davies (6) ont normalisé leurs mesures à 25°C en posant arbitrairement $S = 1$ à cette température. Pour éliminer ces difficultés, nous avons déterminé le facteur d'agitation thermique de Debye à l'aide des réflexions d'ordres multiples d'une même famille de plans réticulaires. C'est ainsi que les réflexions (0002) et (0004) nous ont permis de mesurer $\bar{u}^2$, moyenne quadratique de déplacement de l'atome fictif défini par la composition de l'alliage. Nous obtenons à 25°C : $\bar{u}^2 = 0{,}0246$. Ces mesures ont été effectuées sur plusieurs échantillons de poudre fine écrouie afin de minimiser les effets des extinctions primaire et secondaire.

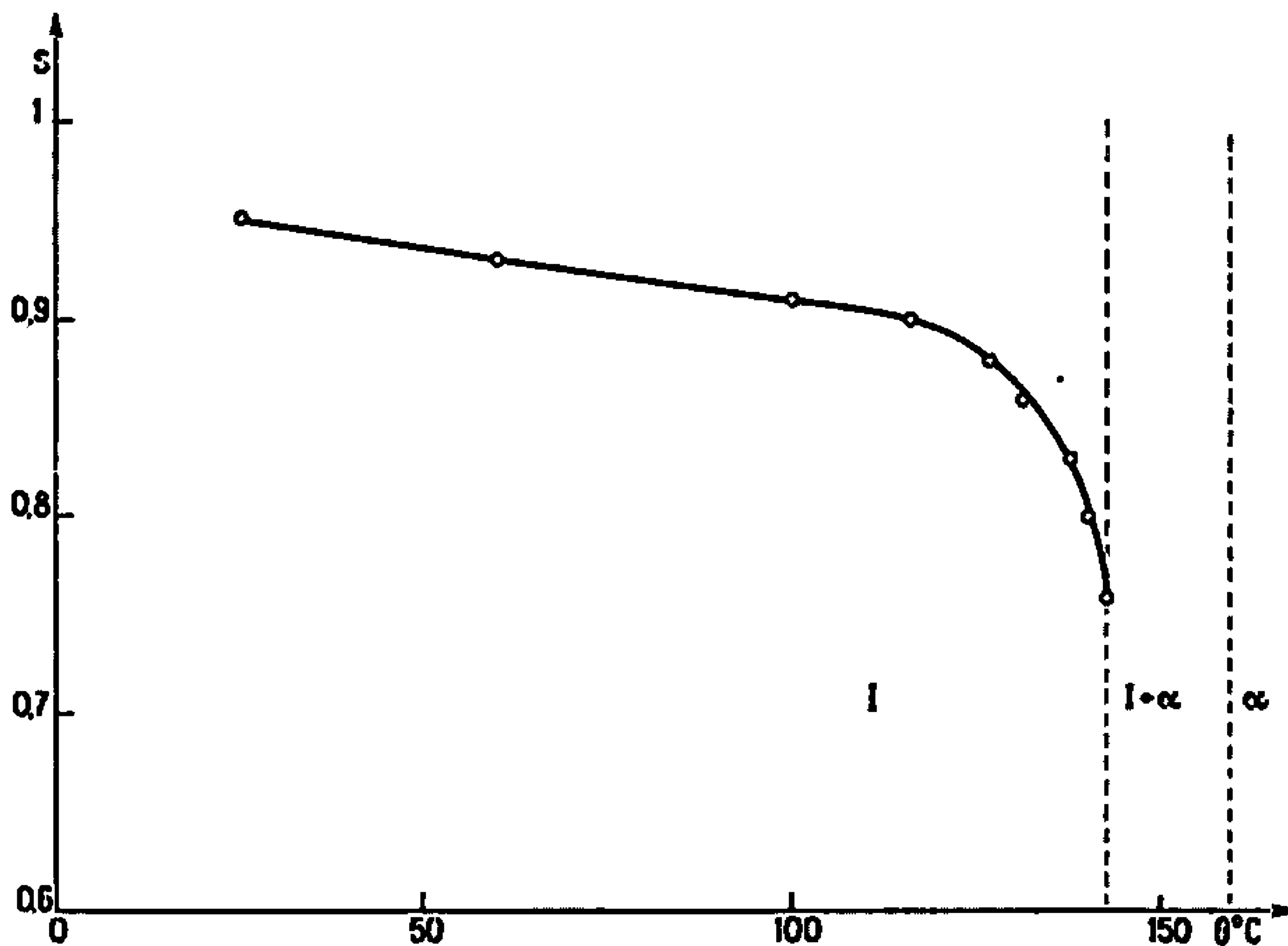
TABLEAU I.

θ°C...	25.	60.	100.	116.	127.	131,5.	131,5.	140.	143.
S.......	0,95	0,93	0,91	0,90	0,88	0,86	0,83	0,80	0,76

Pour la même raison, nous avons effectué les mesures du paramètre d'ordre à 25°C à l'aide des réflexions du premier et du second ordre d'une même famille de plans réticulaires en utilisant, soit le couple $(10\bar{1}1)_{s.s}$, $(20\bar{2}2)_f$, soit le couple $(11\bar{2}0)_{s.s}$, $(22\bar{4}0)_f$.

Le profil de chaque raie est déterminé point par point avec une erreur statistique toujours inférieure à 1 %. Les raies sont ensuite planimétrées :

la dispersion des mesures est de 0,5 %. Nous avons trouvé, à partir de ces deux couples de raies, un paramètre d'ordre S de la phase ordonnée I hexagonale de 0,95 à 25°C. Comme, d'autre part, $I_{10\bar{1}1}/I_{20\bar{2}2}$ calculé avec $S = 1$ vaut 5,6 et $I_{11\bar{2}0}/I_{22\bar{4}0}$ 2,05, les effets d'extinctions primaire et secondaire sont certainement très réduits. Pour les mesures effectuées à haute température, nous utilisons le couple $(11\bar{2}2)_{s.s}$, $(20\bar{2}2)_{f}$ dont les positions angulaires s'écartent de moins de 2 degrés, ce qui autorise à négliger l'influence des variations de u^2 avec la température et des variations, avec l'angle de diffraction, des absorptions dues à l'enroulement chauffant, au bouclier



Variations, avec la température, du paramètre d'ordre d'équilibre de l'alliage stœchiométrique $CdMg_3$.

thermique et aux supports de fenêtre de la chambre de diffraction aux températures élevées. Nous normalisons le rapport des intensités de ces deux raies à $S = 0,95$ pour 25°C, ce qui affranchit nos mesures des effets d'orientations préférentielles. Le tableau I et la figure 1 montrent que le paramètre S d'ordre à grande distance varie entre la valeur 0,95 atteinte à 25°C et 0,76 atteinte à 143°C, température limite d'existence de la phase ordonnée à 25 at. % Cd.

La valeur limite du degré d'ordre à partir de laquelle le mécanisme biphasé de la mise en désordre se déclenche est du même ordre de grandeur que ceux que l'un d'entre nous (1) a trouvés pour la limite d'existence de la phase I des alliages or-cuivre-nickel. L'analogie de comportement que nous avons déjà signalée (2) se confirme donc quantitativement.

La valeur de 0,95 que nous obtenons à 25°C ne peut être entachée que d'une erreur par défaut due aux phénomènes d'extinction primaire et secondaire.

D'autre part, nous nous proposons d'étendre nos mesures vers les températures inférieures à 25°C grâce à l'emploi d'une chambre de diffraction à basse température actuellement en cours de construction.

(*) Séance du 22 mai 1967.

(1) M. Gantois, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1829; *Thèses*, Nancy, 1966.

(2) C. Frantz et M. Gantois, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 670.

(3) A. Pianelli, *Mémoires scientifiques* (*Revue de Métallurgie*, LXIV (1967), p. 267-288.

(4) M. J. Cooper, *Acta Crystallographica*, 1963, p. 1067.

(5) Tukkfatullin, Makogon et Kitageva, *The Physics of metals and metallography*, 20, n° 3, 1965, p. 1058.

(6) Davies et Stoloff, *Trans. Amer. Inst. Met. Engrs.*, 230, 1964, p. 390.

(Laboratoire de Métallurgie et Chimie du Solide associé au C. N. R. S. sous le n° 26, Groupe de Métallurgie physique, E.N.S.M.I.M., Parc de Saurupt, Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Application à la transition critique* $AuCu_3$ I → $AuCu_3$ α *d'une théorie des fluctuations de phases inspirée de la théorie de Bartenev.* Note (*) de M. **Jean Hertz**, présentée par M. Jean Laval.

On interprète les anomalies cristallographiques et thermodynamiques de l'alliage $AuCu_3$ au voisinage du point critique dans le cadre d'une théorie de pré-transition par fluctuations de phases.

Dans une étude expérimentale précédente [1], nous avons observé le passage continu de l'enthalpie de formation de la phase $AuCu_3$ I, ordonnée à grande distance, à l'enthalpie de formation de la phase $AuCu_3$ α, désordonnée à grande distance. Gantois [2] a pu montrer, par l'étude du fond de

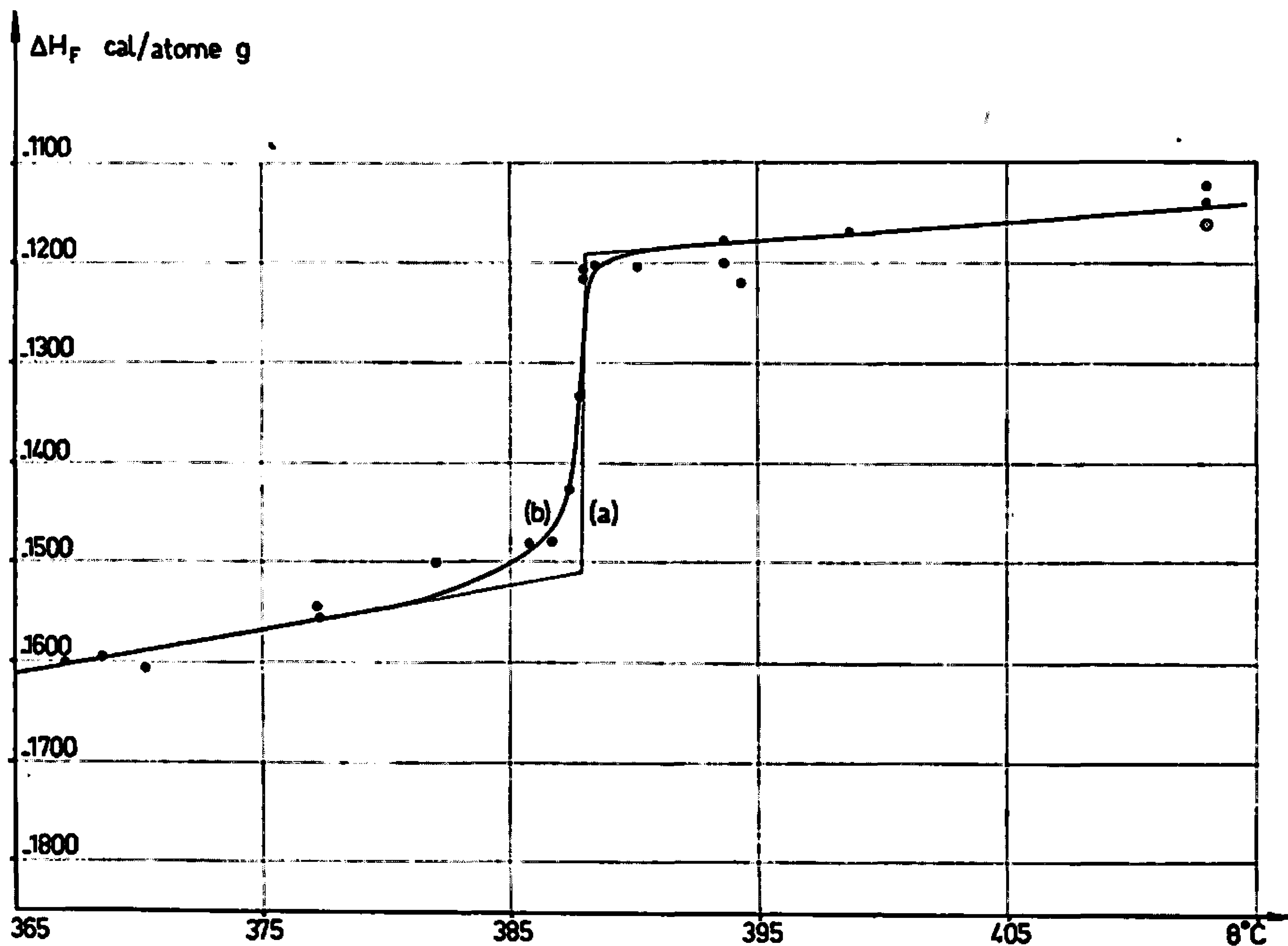


Fig. 1. — Influence des fluctuations de phases (courbes *b*) sur le profil de la courbe enthalpique dans l'hypothèse d'une chaleur latente de transition $AuCu_3$ I → $AuCu_3$ α de 315 cal/at-g (courbe *a*). Les points représentent nos valeurs expérimentales.

diffusion des rayons X, que la transition $AuCu_3$ I → $AuCu_3$ α se fait par l'intermédiaire d'états biphasés. Nous allons montrer que cette contradiction avec la réciproque du théorème de Gibbs-Konovalov provient de fluctuations de phases au voisinage de la transition du premier ordre I → α [3].

Comme Bartenev [(4), (5)], nous divisons le système total en un nombre constant de sous-systèmes contenant chacun, en moyenne, ν atomes; ν est le quantum de transition de Bartenev. Nous appliquons la théorie de Brody (6) à l'intérieur de chaque sous-système en ajoutant une coupure pour $p = P \neq \nu$ dans la loi de probabilité en $\exp[-p(\Delta\mu/kT)]$: p désigne le nombre d'atomes du sous-système en phase métastable, $\Delta\mu$ la différence

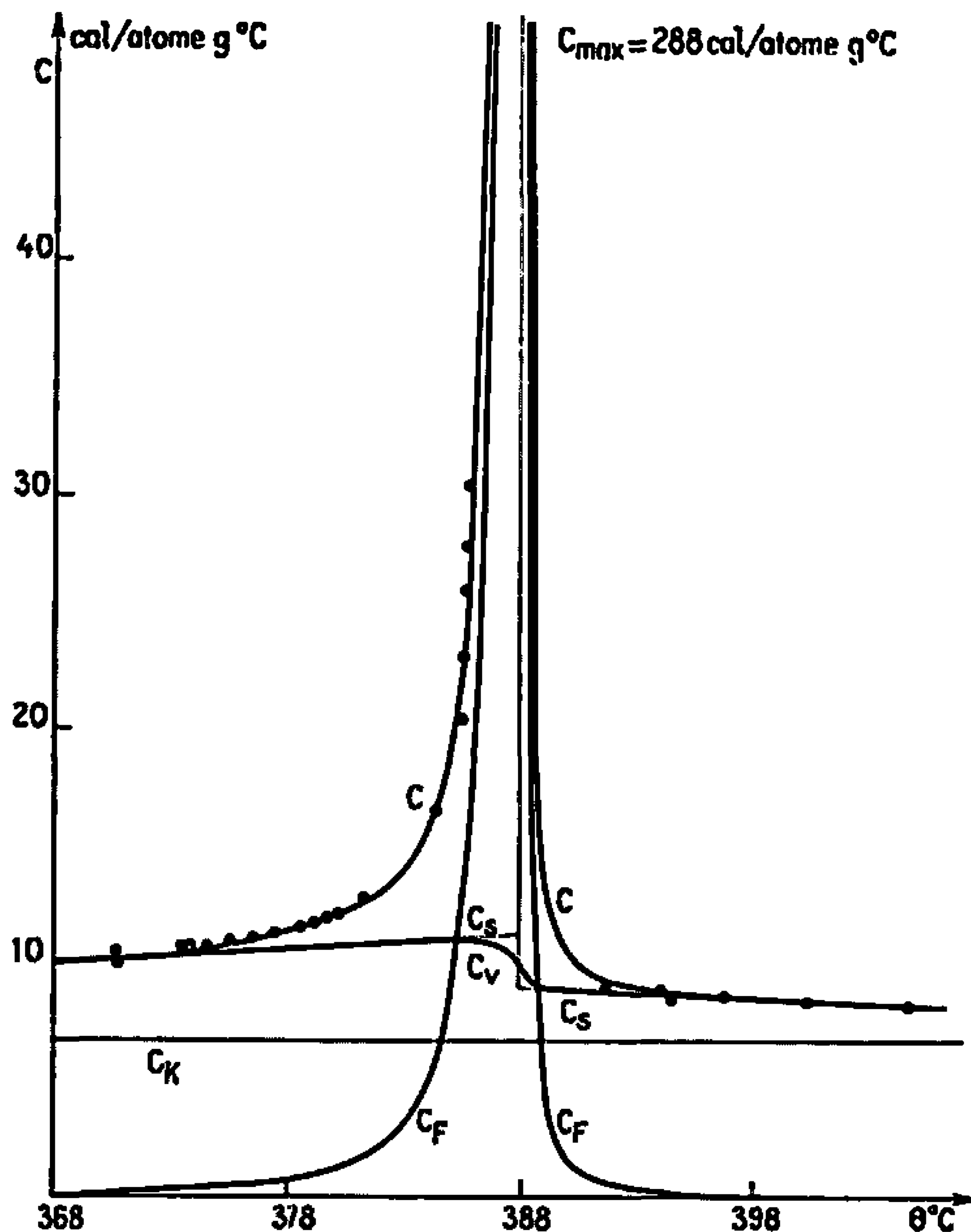


Fig. 2. — C_F, graphe des relations de type (3) donnant la chaleur spécifique de prétransition par fluctuation, de part et d'autre de T_c. C_K, chaleur spécifique de la loi de Kopp. C_S et C_V, chaleurs spécifiques totales de vibration et de configuration des phases stables (C_S) et du mélange des phases en fluctuations (C_V). Au voisinage de la température critique, la chaleur spécifique de prétransition, C_F, est de beaucoup le terme prédominant de la chaleur spécifique observable : $C = C_F + C_V$. Les points représentent les valeurs expérimentales de Lo Sacco (7).

des potentiels chimiques des deux phases. Nous déterminons P par la condition de continuité des grandeurs thermodynamiques du second ordre. Nous trouvons

$$P = \frac{2\nu_S\sqrt{\nu_M}}{\sqrt{\nu_M}+\sqrt{\nu_S}}, \tag{1}$$

où ν_S est le quantum de transition de la phase stable et ν_M celui de la phase métastable à la température considérée.

Si [M] et [S] représentent respectivement les quantités des phases métastable et stable en équilibre statistique et L la chaleur latente de Clapeyron, on définit le coefficient de partage, $\alpha = [M]/[M]+[S]$ et la chaleur spéci-

fique de fluctuations $C_F = L\,|d\alpha/dT|$. Nous trouvons

$$\alpha = \frac{1}{x} + \frac{2\sqrt{\nu_M}}{(\sqrt{\nu_M}+\sqrt{\nu_S})\left[1 - \exp\dfrac{2\sqrt{\nu_M}}{\sqrt{\nu_M}+\sqrt{\nu_S}}\,x\right]}, \tag{2}$$

$$C_F = \frac{\nu_S L^2}{kT^2}\left\{\frac{1}{x^2} - \frac{2\nu_M}{(\sqrt{\nu_M}+\sqrt{\nu_S})^2\left[\left(\operatorname{ch}\dfrac{2\sqrt{\nu_M}}{\sqrt{\nu_S}+\sqrt{\nu_M}}\,x\right) - 1\right]}\right\} \tag{3}$$

avec

$$x = \frac{\nu_S L\,|T - T_c|}{kTT_c}; \tag{4}$$

T_c est la température critique au sens de la thermodynamique classique.

Après avoir amélioré notre calorimètre en supprimant les gradients thermiques, nous avons fait, en température croissante, une nouvelle série de mesure d'enthalpies de formation de l'alliage $AuCu_3$ au voisinage de sa température critique $T_c = 661{,}0$°K (*fig.* 1).

La courbe (*b*) de cette figure 1 représente, de part et d'autre de la température critique, les graphes des deux relations de type (2) avec les constantes suivantes : L = 315 cal/at-g et $\nu_1 = 12\,400$ atomes, $\nu_2 = 138\,000$ atomes dont les rôles se permutent, de part et d'autres de T_c, dans les relations (1), (2), (3) et (4).

D'autre part, la figure 2 montre que les valeurs anormalement élevées de la chaleur spécifique expérimentale [7] au voisinage de T_c ne représentent pas la chaleur spécifique de configuration de l'alliage mais principalement la chaleur spécifique de fluctuations attachée à la prétransition critique du premier ordre. Dans tous les calculs nous avons utilisé, pour les chaleurs spécifiques, les valeurs expérimentales de Lo Sacco [7] décalées de 2,0°C vers les basses températures. Les chaleurs spécifiques des phases stables I et α sont obtenues par extrapolation linéaire des valeurs expérimentales obtenues en dessous de 367°C et au-dessus de 400°C.

En température décroissante, nous observons par calorimétrie, un phénomène d'hystérésis qui se manifeste jusqu'à 3,5°C en dessous de la température de transition ce qui prouve que le régime de fluctuations stables ne parvient pas à s'établir dans le sens désordre → ordre.

(*) Séance du 22 mai 1967.

(1) J. Hertz, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2098.
(2) M. Gantois, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1543.
(3) J. Hertz, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1539.
(4) G. M. Bartenev, *Journ. Chim. Phys. Moscou*, 22, 1948, p. 587.
(5) G. M. Bartenev, *Journ. Phys. Exp. Théor. Moscou*, 20, 1950, p. 218.
(6) E. Brody, *Phys. Zeit.*, 23, 1922, p. 197.
(7) F. J. Lo Sacco, *Thèses science*, Université Columbia, 1962.

(*Laboratoire de Métallurgie et de Chimie du Solide de la Faculté des Sciences de Nancy associé au C. N. R. S., sous le n° 26, Groupe de Métallurgie physique E.N.S.M.I.M., parc de Saurupt, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Étude de la structure électronique de l'ion carbonate par la méthode des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques améliorée.* Note (*) de MM. **Yves Ozias** et **Maurice Bonnet**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'ion carbonate est une molécule plane de symétrie D_{3h} comportant un système π formé de six électrons. Nous désignons par 1, 3, 4 les atomes d'oxygène et 2 celui du carbone.

Nous avons étudié sa structure en réduisant le problème aux seuls électrons π. Pour longueur des liaisons C—O nous avons adopté la valeur 1,31 Å [1].

La méthode de calcul utilisée est la méthode des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques améliorée décrite par ailleurs [2]. Pour la variation des termes de cœurs W nous avons adopté la loi linéaire récemment proposée [3]. Pour charge effective des atomes nous avons postulé $Z_c = 3{,}25$ et $Z_0 = 4{,}317$ correspondant à des charges nettes respectives o et $-2/3$.

Les calculs conduisent aux fonctions moléculaires suivantes et aux énergies associées :

$$\varphi_1 = 0{,}411\,(\chi'_1 + \chi'_3 + \chi'_4) + 0{,}702\,\chi'_2, \qquad e_1 = -4{,}412\ \text{eV};$$

$$\left.\begin{array}{l} \varphi_2 = \sqrt{\frac{1}{6}}\,(\chi'_3 + \chi'_4 - 2\chi'_1) \\ \varphi_3 = \sqrt{\frac{1}{2}}\,(\chi'_3 - \chi'_4) \end{array}\right\} e_2 = e_3 = 0{,}0602\ \text{eV};$$

$$\varphi_4 = -0{,}406\,(\chi'_1 + \chi'_3 + \chi'_4) + 0{,}712\,\chi'_2, \qquad e_4 = 14{,}046\ \text{eV};$$

χ' désignant les orbitales atomiques orthogonalisées de Löwdin [4]. Les indices de liaison des atomes adjacents sont :

$$l_{12} = l_{23} = l_{24} = 0{,}577.$$

La distance C—O calculée à partir de ces indices en utilisant la formule

$$d_{rs} = \sqrt{\frac{3{,}25}{Z}}\,(1{,}52 - 0{,}19\,l_{rs}) \quad (^5)$$

est $d_{12} = 1{,}309$ Å.

Cette distance est en excellent accord avec celle postulée. On notera cependant une différence avec certaines valeurs plus faibles trouvées dans la littérature : 1,24 ou 1,25 Å [1]. Les charges π sont les suivantes :

$$q_1 = q_3 = q_4 = 1{,}678, \qquad q_2 = 0{,}967$$

correspondant aux charges nettes :

$$q_1 = q_3 = q_4 = -0{,}678. \qquad q_2 = 0{,}033$$

qui sont en excellent accord avec celles postulées.

Les deux premiers états excités proviennent des transitions monoélectroniques $2 \rightarrow 4$ et $3 \rightarrow 4$ sont situés à 8,27 eV et au-dessus de l'état fondamental. Ces deux niveaux sont de symétrie différente, le terme d'interaction est nul, il forme un système dégénéré. Leurs moments de transition sont perpendiculaires et ont même module (0,92 Å), ce qui correspond à des transitions de forte intensité.

Expérimentalement H. Ley et B. Arends (6) donnent le spectre de l'ion carbonate qui s'arrête à 1800 Å (6,9 eV); on ne possède donc pas le spectre dans la région correspondant à 8,3 eV.

La courbe obtenue par ces auteurs pour le formiate de sodium dans l'eau montre une croissance rapide à partir de 1590 Å qui laisse présager la proximité immédiate d'un maximum. D'après Simpson ce maximum se situe vers 1700 Å (7). En revanche, la courbe correspondant à l'absorption du carbonate dans l'eau ne montre avant 1800 Å qu'une croissance lente qui doit correspondre à une bande dont le maximum est situé bien au-delà de 1800 Å, ce qui serait en accord avec notre résultat qui fournit 1500 Å.

Nous avons également déterminé les paramètres utilisables dans la méthode empirique des combinaisons linéaires des orbitales atomiques pour l'ion carbonate, soit

$$\alpha_O = \alpha - 1{,}2\beta,$$
$$\alpha_C = \alpha - 1{,}8\beta,$$
$$\beta_{CO} = 0{,}8\beta.$$

(*) Séance du 5 juin 1967.

(1) A. F. WELLS, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford, 1950, p. 520.

(2) A. JULG, *J. Chim. Phys.*, 57, 1960, p. 19.

(3) A. JULG, *Theor. Chimica Acta*, 6, 1966, p. 26.

(4) P. O. LÖWDIN, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 365.

(5) A. JULG, *Tetrahedron*, 19, Suppl. 2, 1963, p. 25.

(6) H. LEY et B. ARENDS, *Z. Physik. Chem.*, 17, 1932, p. 192.

(7) W. T. SIMPSON, *Theories of Electrons in Molecules*, Prentice Hall, New Jersey, 1962, p. 166.

(Laboratoire de Chimie théorique,
Faculté des Sciences,
place Victor-Hugo, Marseille, Bouches-du-Rhône.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude radiocristallographique du composé* $CuCl, CH_3CN$. Note (*) de MM. **Maurice J. Bernard** et **Michel Massaux**, présentée par M. Jean Wyart.

On met en évidence un corps cristallisé de formule $CuCl, CH_3CN$. On donne la densité, le système cristallin, les paramètres du composé étudié.

La solubilité de CuCl dans l'acétonitrile a été signalée par divers auteurs [*voir*, par exemple, Seidel (1) et Rabaut (2)]. Les produits que nous avons utilisés pour l'obtention de solutions saturées à la température ambiante sont des produits purs, pour analyse.

La solution obtenue, parfaitement limpide et d'une teinte jaune, s'oxyde très rapidement en brunissant. Si on la conserve à l'abri de l'oxygène de l'air, par exemple sous atmosphère d'azote, elle ne subit aucune altération.

1. Préparation des cristaux. — En faisant passer un courant d'azote sur la solution, on obtient son évaporation lente. Pour éviter toute trace d'impureté, nous avons utilisé l'azote N 48. Cette évaporation lente conduit à un dépôt de cristaux qui, suivant les conditions de la cristallisation, peuvent apparaître sous forme d'aiguilles très fines de section rectangulaire ou de tablettes. Des macles affectent souvent les cristaux en aiguilles. Isolés de la solution, ces cristaux présentent des faces très brillantes. Ils sont transparents et incolores; mais au bout de quelques minutes, ils blanchissent et deviennent opaques. Ce phénomène est certainement dû à un départ d'acétonitrile et présente certaines caractéristiques intéressantes actuellement à l'étude.

2. Composition. — L'analyse chimique de ces cristaux a été réalisée de plusieurs manières :

a. Nous avons analysé nous-mêmes les éléments minéraux Cu et Cl. Le cuivre a été dosé par le cupferron et le chlore par le nitrate d'argent. On a obtenu les résultats suivants :

	% théorique.	% expérimental.
Cu	45,36	45,2
Cl	25,36	25,1

Les pourcentages théoriques de cuivre et de chlore ont été calculés en admettant la formule $CuCl, CH_3CN$.

b. Le dosage des éléments organiques C, H, N a été effectué par le Service central de microanalyse du Centre National de la Recherche Scientifique. Les résultats obtenus sont les suivants :

	% théorique.	% expérimental.
C	17,14	16,81
H	2,14	2,10
N	10,00	8,55

Comme ci-dessus, les pourcentages théoriques ont été calculés en admettant la formule CuCl, CH_3CN qui s'avère, par conséquent, conforme à nos prévisions.

c. Une précaution supplémentaire a encore été prise en suivant la décomposition du produit à la thermobalance. La perte de poids observée correspond au départ d'une mole d'acétonitrile par mole de composé. Avant le départ de l'acétonitrile, qui commence vers 75°C, et après son élimination complète, vers 180°C, la courbe ne présente aucun accident. L'examen radiocristallographique du résidu obtenu après chauffage à la thermobalance confirme qu'il s'agit bien de chlorure cuivreux cubique, avec son paramètre habituel $a = 5{,}406$ Å.

Cet ensemble de résultats nous conduit donc à proposer, pour les cristaux obtenus, la formule CuCl, CH_3CN. Notons que des cristaux monocliniques de la même famille CuI, CH_3CN ont été étudiés par Fisher et coll. ([3]).

3. Étude radiocristallographique. — L'étude cristallographique a été réalisée et se poursuit actuellement en utilisant conjointement la méthode des poudres, la méthode du cristal oscillant et la méthode de Weissenberg. Les cristaux de CuCl, CH_3CN s'altérant très rapidement à l'air et même sous atmosphère d'azote (par départ d'acétonitrile), il est indispensable de les maintenir sous pression saturante d'acétonitrile. En particulier, pour les diagrammes de Weissenberg et de cristal tournant, on a scellé le monocristal dans un tube de verre de Lindemann avec une goutte de CH_3CN.

Les diagrammes de diffraction de poudre établis sur diffractomètre « C. G. R » (type Thêta 60, λ : Cu K_α) ont été dépouillés par la méthode de Lipson ([4]). Les clichés de cristal oscillant (même longueur d'onde) ont été réalisés, en particulier, autour de l'axe des aiguilles. Enfin, des clichés de Weissenberg autour du même axe ont permis l'étude de la strate équatoriale (faisceau normal) et des strates 1 et 2 par la méthode d'équi-inclinaison.

Les trois méthodes donnent des résultats parfaitement concordants et reproductibles. Le cristal de CuCl, CH_3CN est un cristal orthorhombique dont les paramètres sont :

$$a = 3{,}90 \pm 0{,}02 \text{ Å}; \quad b = 8{,}58 \pm 0{,}04 \text{ Å}; \quad c = 12{,}93 \pm 0{,}07 \text{ Å}.$$

Nous avons commencé sur les clichés de Weissenberg l'étude des extinctions systématiques. Les premiers résultats semblent montrer que les extinctions sont compatibles avec les groupes spatiaux P *mnb* (D_{2h}^{16}) et P $bn2_1$ (C_{2v}^{9}).

Parallèlement, la densité des cristaux a été déterminée à la température ordinaire. Le liquide pycnométrique utilisé a été le trichloro-1.2.3 propane qui n'altère pas les cristaux de CuCl, CH_3CN. La densité mesurée est $d = 2{,}14 \pm 0{,}03$.

Le volume de la maille calculé à partir des valeurs des paramètres *a*, *b*, *c* données ci-dessus, est $V = 433 \pm 7$ Å^3. Ces résultats correspondent à la

présence de quatre molécules de CuCl, CH_3CN par maille. Inversement la densité calculée est $d_x = 2{,}15 \pm 0{,}04$.

(*) Séance du 5 juin 1967.

(1) SEIDELL, *Solubilities of inorganic compounds*, Van Nostrand, 1953, p. 487.
(2) RABAUT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 19, 1898, p. 785.
(3) P. J. FISHER, N. E. TAYLOR et M. M. HARDING, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 2303.
(4) LIPSON, *Acta cryst.*, 2, 1949, p. 43.

(*Laboratoire de Thermodynamique,*
Faculté des Sciences,
34, *avenue Carnot, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du système binaire potasse-lithine.*
Note (*) de M. MAURICE MICHAUD, présentée par M. Paul Pascal.

Le diagramme des équilibres solide-liquide du système binaire KOH-Li OH est présenté pour la première fois. Il met en évidence une phase solide intermédiaire déjà connue (KOH.2 Li OH) dont le diagramme de poudre est établi. La potasse anhydre, préparée dans des conditions de très grande pureté fond à 405,2 ± 0,3°C.

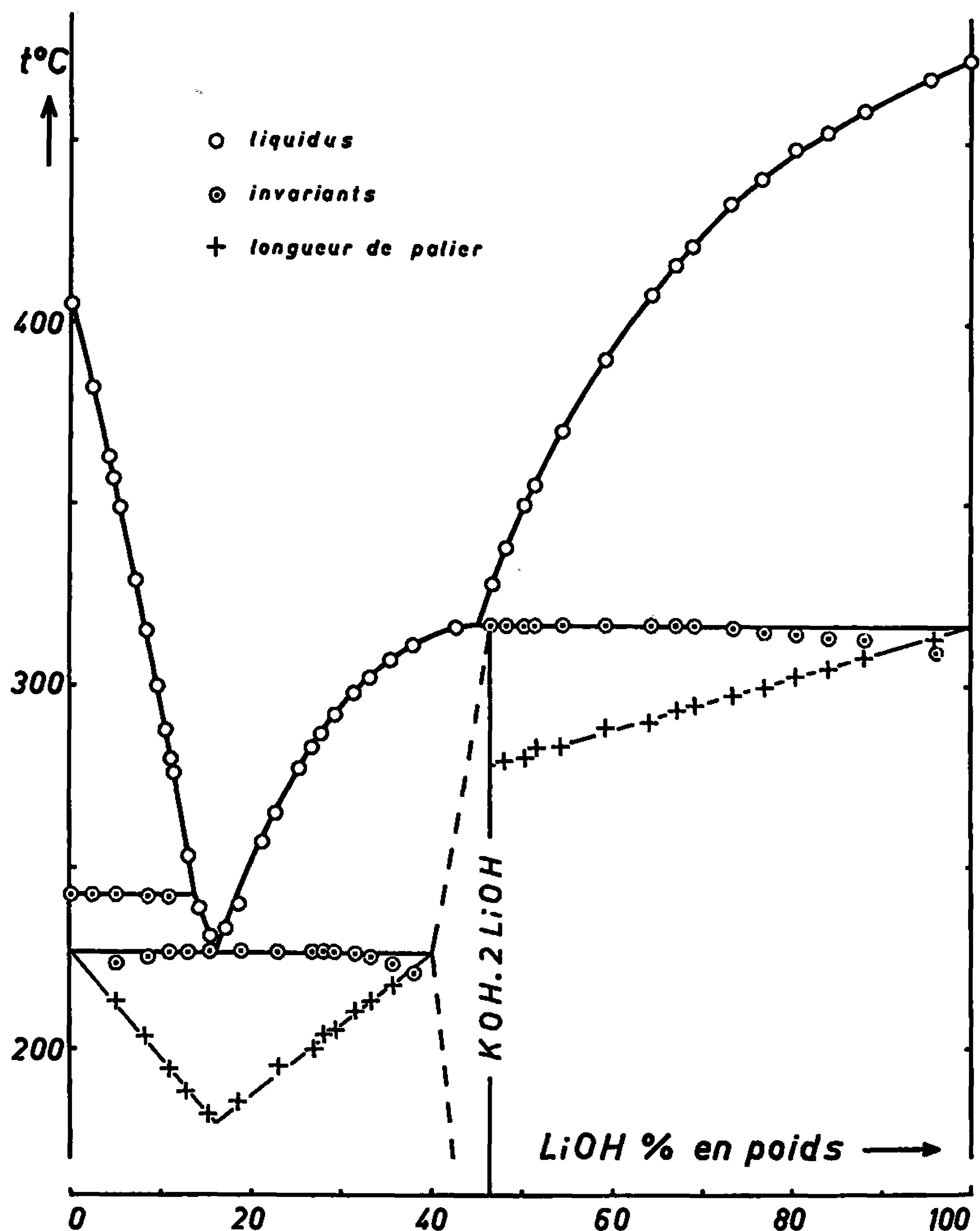
Le système KOH-LiOH n'a pas fait l'objet de publications nombreuses. Il a été étudié récemment par Unzhakov (1) dont le travail avait déjà été explicité par Diogenov (2). Ces deux auteurs ont signalé une combinaison à fusion non congruente KOH.2LiOH (température de transition : 312°) qui forme d'après Unzhakov des solutions solides avec l'hydroxyde de potassium. Cet auteur précise qu'il a déterminé la composition de ce composé en enregistrant les courbes d'analyse thermique directe au refroidissement. Cependant il ne fournit pas de diagramme pour ce système binaire.

Les valeurs les plus anciennes du point de fusion de la lithine remontent à de Forcrand (3), 445° et Scarpa (4), 462°. Unzhakov (1) donne 477°. Khitrov (5) indique une valeur plus faible 462° et observe un léger phénomène thermique à 413° qu'il assimile à une transformation polymorphique. L'examen du système $LiOH-Li_2CO_3$ précédemment entrepris par Cohen-Adad, Michaud, Saïd et Rollet (6) permet de penser que ce phénomène est dû à l'eutexie hydroxyde-carbonate de potassium qui peut déjà être observée à de faibles teneurs en carbonate. Enfin Rollet, Cohen-Adad et Choucroun (7) obtiennent sur un produit exempt de CO_2 et d'eau, qu'ils préparent au moyen d'un électrolyseur à cathode de mercure, une température de 473°. Ils n'observent aucune transformation entre — 150° et le point de fusion.

L'étude de ce binaire a été faite en s'adressant essentiellement à l'analyse thermique directe sous la pression atmosphérique avec étude calorimétrique des paliers d'invariance. L'examen radiocristallographique conduit à la température ordinaire est venu confirmer les résultats.

Le diagramme représenté sur la figure 1 groupe l'ensemble des résultats. En abscisses sont portées les compositions pondérales.

Le palier à 317° traduit l'existence d'une phase solide intermédiaire à fusion non congruente dont la composition à la péritexie est précisée par le graphique de Tammann : KOH.2LiOH. Le point de transition se place à 317° et 45 % de LiOH en poids. Le composé KOH.2LiOH se présente sous forme de longues aiguilles translucides. L'examen radiocristallo-



graphique, à l'aide d'un diffractomètre Philips, fournit pour cette combinaison les raies du diagramme de poudre non signalées jusqu'à présent. Les distances réticulaires et l'intensité des raies sont présentées sur le tableau I.

TABLEAU I.

KOH-2LiOH.

d(Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d(Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d(Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d(Å).	$\frac{I}{I_0}$.
5,94.......	10	3,77.......	5	2,81.......	20	2,18.......	10
5,61.......	5	3,70.......	10	2,57.......	10	2,12.......	10
4,65.......	5	3,67.......	10	2,54.......	25	1,84.......	10
4,32.......	10	2,98.......	100	2,47.......	40	1,79.......	5
3,86.......	5	2,92.......	15	2,42.......	10	1,76.......	10

Les coordonnées du point eutectique KOH-KOH.2LiOH sont 226° et 16,2 % de LiOH en poids.

L'étude radiocristallographique montre l'existence d'un domaine de cristaux mixtes entre cette combinaison et KOH. Le graphique de Tammann fixe la limite du palier d'eutexie à 40 % de LiOH en poids. Ces deux méthodes d'investigation ne permettent pas de préciser si cette zone de solution solide s'étend également du côté de la lithine. Elle serait en tout cas très étroite.

Le palier d'invariance à 244° correspondant à la transformation de la potasse se situe un peu au-dessus de l'eutexie 226° et se manifeste donc en présence de la phase liquide. L'horizontalité de ce palier ainsi que le tracé du graphique de Tammann à 226° indique qu'il n'y a pas de zone appréciable de solution solide au voisinage immédiat de KOH. L'étude calorimétrique de la péritexie 317° conduit à la même conclusion pour le voisinage de la lithine.

La lithine a l'aspect d'une masse blanche translucide qui se présente sous forme de polyèdres à larges facettes. Elle fond sans altération à 473° et ne subit aucune transformation dans le domaine de température compris entre la température ordinaire et la fusion.

Dans le cadre d'un travail sur la potasse anhydre, j'ai été amené à préparer un produit très pur et à déterminer avec précision son point de fusion. La littérature fournit en effet des valeurs diverses.

Les plus anciens travaux publiés par von Hevesy ([8]), Scarpa ([9]), Neumann et Bergve ([10]) donnent respectivement pour la fusion 360, 380 et 345°. Il est probable que ces auteurs ont utilisé des substances incomplètement déshydratées. Seward et Martin ([11]) proposent plus tard 410°. Comme ils ont travaillé sur un produit carbonaté, ils obtiennent cette température par extrapolation de la courbe de liquidus du binaire KOH-K_2CO_3. Diogenov ([2]) et Unzhakov ([1]) dans une publication récente indiquent une température voisine de 403°. Selon eux la potasse présenterait deux points de transformation; le premier est bien connu, mais le second, à 375°, doit très probablement être identifié à l'eutexie KOH-K_2CO_3 ([6]). Enfin, Rollet et Cohen-Adad [([7]), ([14])] proposent le point de fusion 404°, Khitrov ([12]) : 406° et Bergman et Reshetnikov ([13]) : 404°.

Pour obtenir de l'hydroxyde soigneusement débarrassé de carbonate, j'ai préparé la potasse au moyen de l'électrolyseur à cathode de mercure cité plus haut ([7]). L'hydroxyde ainsi obtenu, manipulé soigneusement à l'abri de l'air contient moins de 0,01 % de carbonate. On procède ensuite à la déshydratation du produit par chauffage lent dans un courant d'azote sec et soigneusement débarrassé de CO_2. La température est portée à 500° et maintenue 2 jours. On mesure alors la température de fusion en intercalant entre ces mesures une opération supplémentaire de déshydratation, ceci jusqu'à stabilisation du résultat.

La température que nous avons observée pour le point de fusion de la potasse est 405,2 $\pm$ 0,3.

(*) Séance du 29 mai 1967.

(1) Unzhakov, *Dokl-Akad-Nauk. S. S. S. R.*, 87, 1952, p. 791.
(2) Diogenov, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 78, 1951, p. 697.
(3) de Forcrand, *Ann. Chim. Phys.*, (8), 15, 1908, p. 433.
(4) Scarpa, *Atti. Accad. Lincei*, (5), 24, 1915, p. 476.
(5) Khitrov, Khitrova et Kmelkov, *Zhur-obsch-Khim.*, 23, 1953, p. 1630.
(6) Cohen-Adad, Michaud, Said et Rollet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 356.
(7) Rollet, Cohen-Adad et Choucroun, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 146.
(8) Von Hevesy, *Z. Physik. Chem.*, 73, 1910, p. 667.
(9) Scarpa, *Atti. Accad. Lincei*, (5), 24, 1915, p. 955.
(10) Neumann et Bergve, *Z. Elektrochem.*, 20, 1914, p. 272.
(11) Seward et Martin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 3564.
(12) Khitrov, *Izvest. Sekt. Fiz. Khim. Anal. Inst. Obshchei i Neorg. Khim. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 25, 1954, p. 236.
(13) Bergman et Reshetnikov, *Izvest. Sekt. Fiz. Khim. Anal. Inst. Obshchei i Neorg. Khim. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 25, 1954, p. 208.
(14) Rollet et Cohen-Adad, *Rev. Chim. min.*, 1, 1964, p. 451.

(*Laboratoire de Chimie minérale des Sels, Faculté des Sciences*
Bâtiment F, 9, *quai Saint-Bernard, Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une nouvelle phase à caractère non stœchiométrique du système potassium-oxygène-vanadium.* Note (*) de MM. **Michel Pouchard**, **Jean Galy**, **Louis Radardel** et **Paul Hagenmuller**, transmise par M. Paul Pascal.

L'étude du système ternaire K_2O-V_2O_5-VO_2 a permis de mettre en évidence une phase quadratique φ présentant un large domaine d'homogénéité bidimensionnel qui s'étend sans discontinuité de la composition $K_2V_3O_8$ à celles d'hypovanadates de compositions comprises entre $K_2V_6O_{13}$ et $K_2V_8O_{17}$. Le double mode de non-stœchiométrie correspond à la formule structurale $K_{2-x}V_{3+2x}O_{8+2x\pm\delta}$. Les propriétés cristallographiques, magnétiques et électriques ont été précisées.

Une étude récente sur les phases de type « bronzes oxygénés » de vanadium de formule $K_xV_2O_5$ (1) nous a permis de mettre en évidence, pour les valeurs de x comprises entre 1,05 et 1,20, un domaine d'existence monodimensionnel caractérisé par la présence d'une phase unique, que nous avons appelée φ. L'apparition aux côtés de φ de l'oxyde VO_2 pour les rapports de composition $x = K/V_2O_5$ compris entre 0,65 et 1,00 nous incitait à penser qu'elle présentait en outre un domaine d'existence bidimensionnel débordant largement le cadre des compositions $K_xV_2O_5$.

La détermination systématique à 550°C des phases formées le long d'un certain nombre de segments du diagramme ternaire K_2O-V_2O_5-VO_2 a permis de délimiter le domaine d'homogénéité de φ (*fig.* 1). Celui-ci s'étend selon une bande relativement large, qui va de la composition $K_2V_3O_8$, pour laquelle un atome de vanadium sur trois possède le degré d'oxydation 4, à la droite relative aux hypovanadates sur laquelle le vanadium est exclusivement tétravalent. Les limites de composition observées sur cette droite correspondent aux formules $K_2V_6O_{13}$ et $K_2V_8O_{17}$: dans l'intervalle correspondant la phase φ peut être considérée comme un hypovanadate non stœchiométrique. Pour les compositions voisines de $K_2V_3O_8$ le domaine d'homogénéité de φ est limité par deux segments de droite correspondant aux formules VO_2, $x\,KVO_3$ $(1{,}40 \leq x \leq 2{,}00)$ et $K_2V_3O_{8-y}$ $(0 \leq y \leq 0{,}25)$.

Une étude effectuée sur un monocristal de composition $K_2V_3O_8$ a montré que φ présentait une symétrie quadratique avec les paramètres : $a = 8{,}897 \pm 0{,}001$ Å et $c = 5{,}246 \pm 0{,}002$ Å. Trois groupes spatiaux sont compatibles avec les conditions d'extinction observées : C^2_{4v}, P 4 *bm*-D^7_{2d}, P$\bar{4}b2$ et D^5_{4h}, P 4/*mbm*. La densité ($d_{exp} = 2{,}873 \pm 0{,}005$) mesurée dans le bromobenzène implique deux motifs $K_2V_3O_8$ par maille ($d_{calc} = 2{,}871 \pm 0{,}002$) Dans tout le domaine d'existence de φ les paramètres a et c ne varient jamais de plus de 0,01 Å.

L'existence d'un domaine d'homogénéité bidimensionnel impliquait un double type de non-stœchiométrie. Pour en définir les caractères nous

avons déterminé avec précision les densités d'un grand nombre de phases appartenant au domaine de ♀; nous avons utilisé une méthode de mesure utilisant la poussée hydrostatique ([2]).

La lente croissance de la densité observée lors du passage de $K_2V_3O_8$ à l'hypovanadate non-stœchiométrique de formule chimique très différente, qui délimite sur le segment K_2O-$(VO_2)_2$ le domaine d'existence de ♀, excluait *a priori* l'hypothèse selon laquelle ♀ pouvait dériver de $K_2V_3O_8$ par lacunes d'atomes de potassium et d'oxygène ou insertion d'atomes de

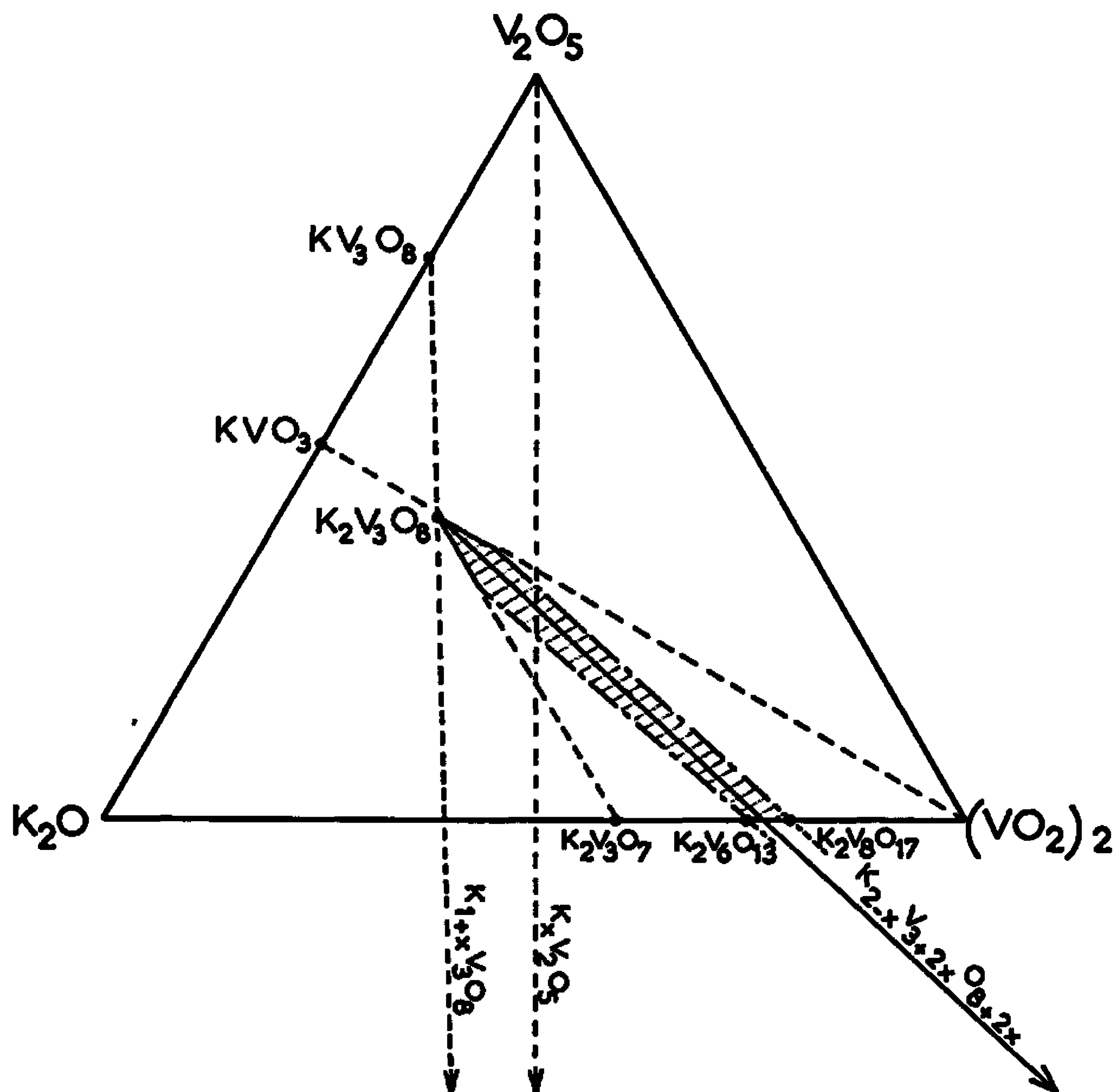
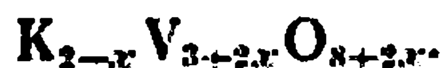


Fig. 1.

vanadium et d'oxygène; le premier de ces deux mécanismes eût correspondu en effet à une décroissance, le second à une croissance très rapide de la densité. Nous avons envisagé un mécanisme intermédiaire faisant appel aux deux phénomènes.

La formule structurale d'une phase ♀ de composition $K_2V_6O_{13}$, $2\,[K_{1,40}V_{4,20}O_{9,10}]$, proche de $2[K_{1,40}V_{4,20}O_{9,20}]$, nous incitait à penser qu'elle dérivait de la formule structurale $2\,[K_2V_3O_8]$ par substitution progressive, dans la maille quadratique, d'un atome de potassium par deux atomes de vanadium et deux atomes d'oxygène selon la formulation


$$K_{2-x}V_{3+2x}O_{8+2x}.$$

Dans le diagramme ternaire K_2O-V_2O_5-VO_2 la formule proposée définit une droite qui relie le point représentatif de $K_2V_3O_8$ ($x = 0$) aux points

de composition $K_{1,40}V_{4,20}O_{9,20}$ ($x = 0,60$) et $K_{1,33}V_{4,33}O_{9,33}$ ($x = 0,67$), pour lequel la totalité du vanadium est au degré d'oxydation 4.

Nous avons comparé les densités mesurées pour un certain nombre de phases de cette droite avec les densités théoriques obtenues pour chacune d'entre elles pour divers types possibles de non-stœchiométrie dans le réseau de $K_2V_3O_8$ (*fig.* 2) :

— la courbe *a* caractérise la formation simultanée de lacunes de potassium et d'oxygène;

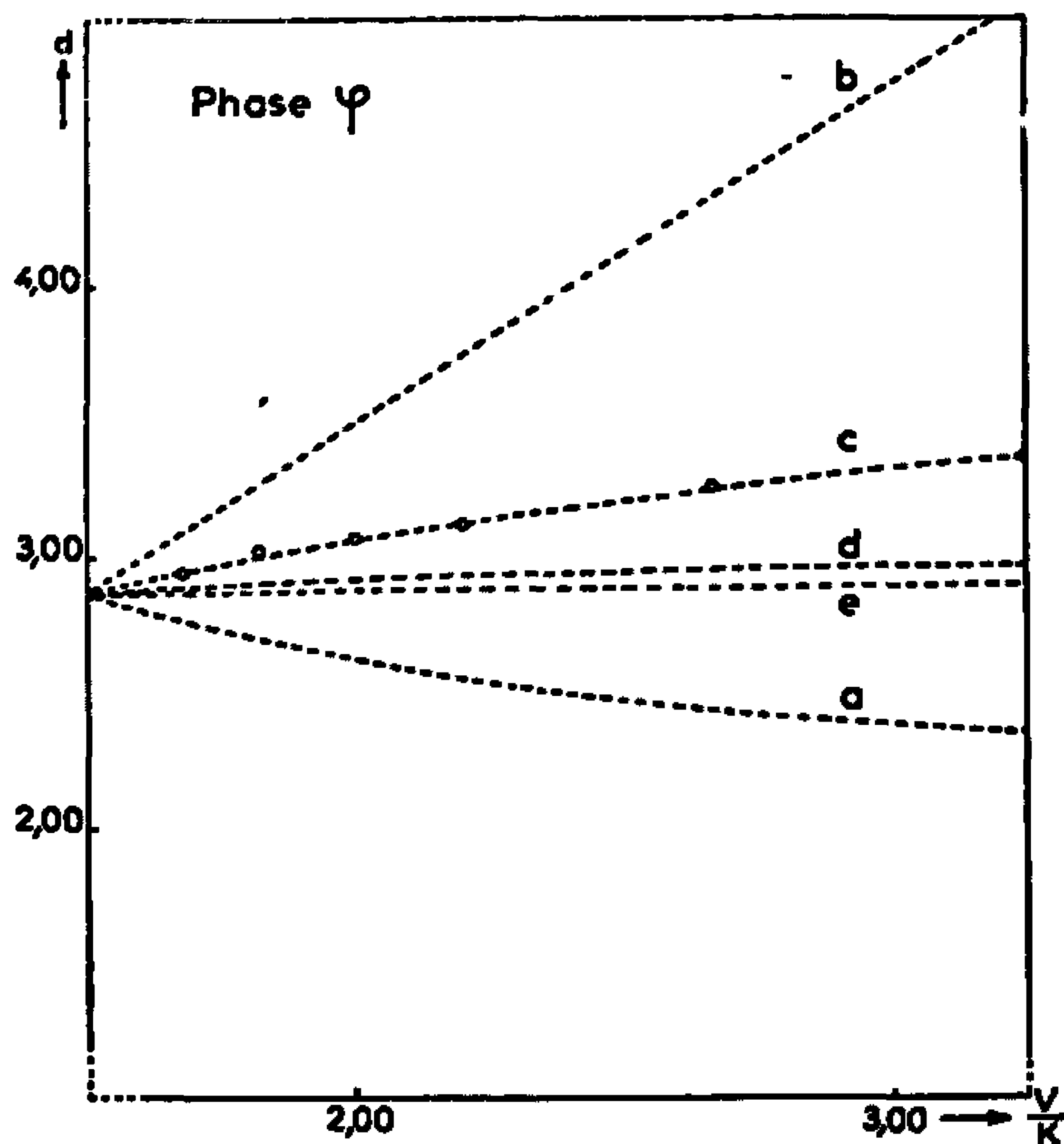


Fig. 2.

---- Densités calculées;

∘ Valeurs expérimentales.

— la courbe *b* correspond à l'insertion d'atomes de vanadium et d'oxygène;

— les courbes *c*, *d* et *e* caractérisent des non-stœchiométries par formation de lacunes et insertion simultanées; elles correspondent respectivement aux formules $K_{2-x}V_{3+2x}O_{8+2x}$ (*c*), $K_{2-u}V_{3+u}O_{8+u'}$ (*d*) et $K_{2-v}V_{3+v'}O_8$ (*e*).

L'ensemble des valeurs expérimentales obtenues sur le segment de droite considéré correspond à la formule structurale $K_{2-x}V_{3+2x}O_{8+2x}$ (courbe *c*).

Du fait même de l'existence d'un domaine d'homogénéité bidimensionnel, la phase φ est nécessairement caractérisée par un second type de non-stœchiométrie, qui complète le premier pour les compositions situées en dehors de ce segment. Trois mécanismes ont été envisagés successivement; ils correspondaient aux formules structurales : $K_{2-x}V_{3+2x}O_{8+2x\pm k}$ (*a*), $K_{2-x\pm k'}V_{3+2x}O_{8+2x}$ (*b*), $K_{2-x}V_{3+2x\pm k''}O_{8+2x}$ (*c*).

La détermination des densités de nombreuses phases φ correspondant à des points situés en dehors du segment précédent montre que l'accord

est parfaitement satisfaisant avec le mécanisme (*a*). La phase φ dérive donc du réseau de $K_2V_3O_8$ par substitution progressive aux atomes de potassium de chaînons formés de deux atomes de vanadium et d'un nombre d'atomes d'oxygène qui peut être égal, mais aussi légèrement supérieur ou inférieur à 2.

Les propriétés magnétiques et électriques ont été déterminées pour diverses compositions de φ [3]. La phase $K_2V_3O_8$, bien que caractérisée par la présence simultanée d'atomes de vanadium au degré d'oxydation 4 et 5, est un véritable isolant. La substitution d'atomes de potassium par des groupements $V_2O_{2\pm x}$ entraîne un accroissement rapide de la conductivité et une diminution simultanée de l'énergie d'activation.

La phase $K_2V_3O_8$ suit une loi de Curie-Weiss entre 77 et 600°K, le moment magnétique correspondant à une contribution de spin seul. Les phases de substitution dérivant de $K_2V_3O_8$ ne suivent une telle loi qu'au-delà de 300°K environ [4].

(*) Séance du 5 juin 1967.

[1] M. POUCHARD et P. HAGENMULLER, *Materials Research Bull.* (à paraître).

[2] L. RABARDEL, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER, Brevet C.N.R.S. n° 72.118, 1966.

[3] M. POUCHARD, A. CASALOT et G. VILLENEUVE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (à paraître).

[4] La Direction des Recherches et Moyens d'Essais nous a aidés matériellement pour ce travail.

(Service de Chimie minérale structurale de la Faculté des Sciences de Bordeaux associé au C.N.R.S., 351, cours de la Libération, Talence, Gironde.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un nouveau siliciure de vanadium de formule* V_6Si_5. Note (*) de MM. **Jean Hallais, Jean-Pierre Sénateur** et **Robert Fruchart**, présentée par M. Georges Chaudron.

La phase nouvelle V_6Si_5 du groupe de symétrie I *mmm* a pour paramètres $a = 4,858$ Å, $b = 7,501$ Å, $c = 15,966$ Å.

Une nouvelle phase V_6Si_5 a été mise en évidence au cours d'une étude systématique du binaire V-Si. Les divers alliages ont été formés à partir de vanadium à 99,8 % — contenant moins de 150.10^{-6} de fer, l'oxygène et l'azote étant les principales impuretés — et de silicium à 99,99 %; les deux constituants sont fondus, soit au chalumeau à plasma haute fréquence, soit par induction sur creuset de cuivre refroidi et sous atmosphère d'argon purifié.

L'étude par diffraction X, en montage Seeman-Bohlin avec la longueur d'onde K_{α_1} du chrome, confirme l'existence des phases [1] : V_3Si (type βW, A_{15}), V_5Si_3 (type W_5Si_3) et VSi_2 (type $CrSi_2$, C_{40}). En présence d'impuretés, l'azote en particulier, nous avons également identifié la phase de Nowotny $V_5Si_3N_x$ du type Mn_5Si_3 [2]. Mais, nous avons observé, pour des compositions comprises entre 35,5 et 66,6 % atomique de silicium, la présence de raies de diffraction supplémentaires ne pouvant s'indexer ni dans la structure de V_5Si_3, ou de $V_5Si_3N_x$, ni dans celle de VSi_2.

Il ne nous a pas été possible d'obtenir à l'état de pureté cette nouvelle phase, malgré de nombreux essais, et par conséquent de préciser sa composition exacte. Elle ne se forme pas par diffusion dans l'état solide à température inférieure à 1000°C, même après un chauffage prolongé par exemple, après 360 h à 950°C. Elle apparaît en mélange avec les deux composés voisins V_5Si_3 et VSi_2. Toutes ces tentatives permettent de situer la teneur en silicium légèrement en dessous de 50 % at. La trempe brutale depuis l'état fondu d'un alliage équiatomique fait apparaître à la surface de l'échantillon de petits cristaux correspondant à cette nouvelle phase. L'étude d'un cristal sur chambre de Weissenberg a permis de lui attribuer une structure orthorhombique et de mettre en évidence la relation générale $h+k+l=2n$. Les paramètres cristallins précisés par l'indexation du cliché de poudre (tableau I) ont pour valeur

$$a=4,858\ \text{Å},\qquad b=7,501\ \text{Å},\qquad c=15,966\ \text{Å}.$$

L'analogie de la maille, de la symétrie cristalline et des constituants, V et Nb d'une part, Si et Sn d'autre part, nous permet de supposer que ce composé est isomorphe de Nb_6Sn_5, groupe d'espace I *mmm* [3], et a pour formule V_6Si_5.

TABLEAU I.

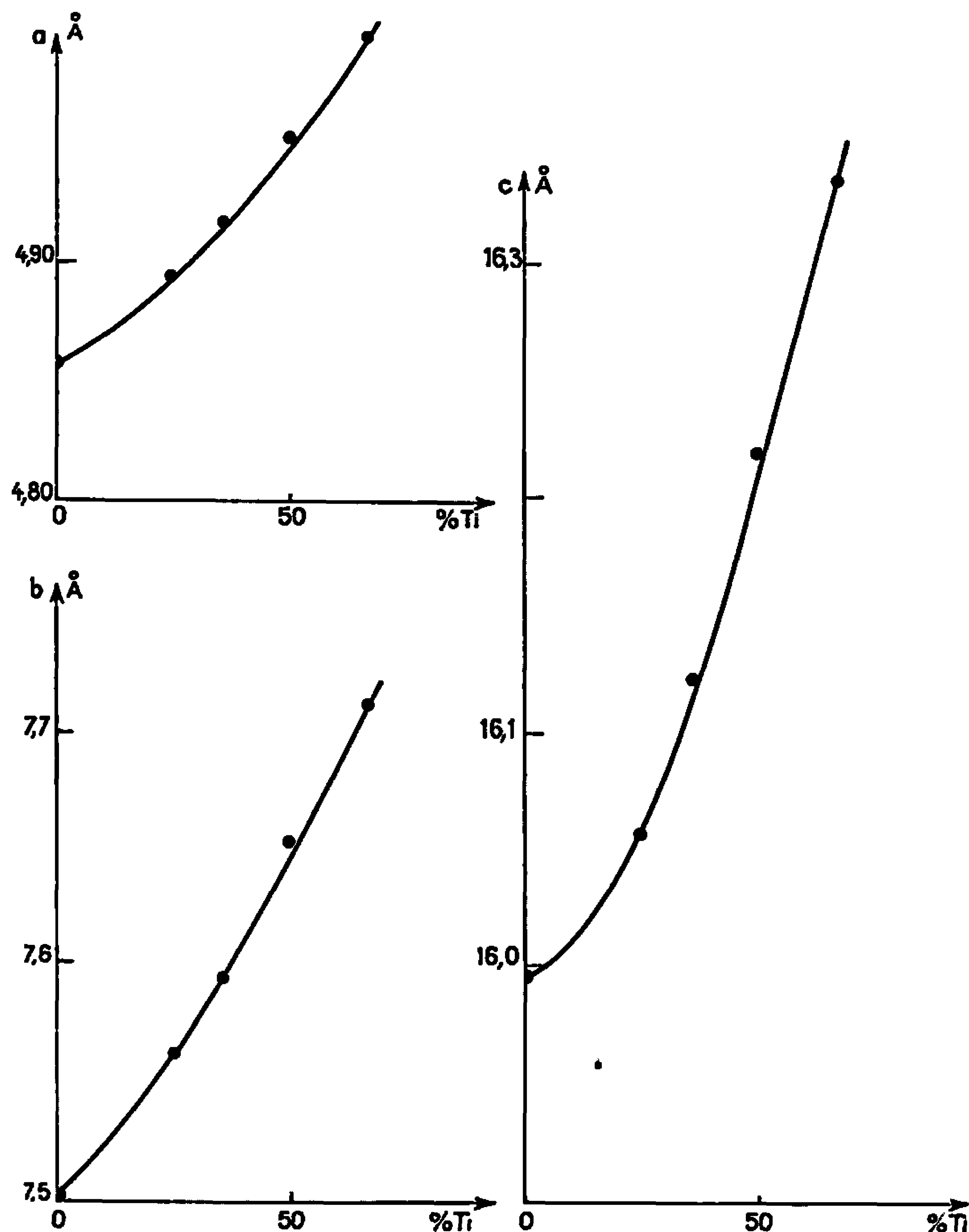
Indices.	$\left(\frac{1}{d^2}\right)_{calc}$	$\left(\frac{1}{d^2}\right)_{obs}$ (cliché Seeman-Bohlin).	Intensité observée (Weissenberg).
0 1 3	0,053 08	—	f
0 0 4	0,062 77	—	mf
0 2 0	0,071 08	—	m
1 1 2	0,075 84	—	Tf
0 2 2	0,086 78	0,086 58	mF
0 1 5	0,115 84	—	mf
1 2 1	0,117 38	—	mf
1 1 4	0,122 91	0,122 77	m
0 0 6	0,141 23	—	f
1 2 3	0,148 77	—	f
0 3 1	0,163 86	—	m
2 0 0	0,169 50	0,169 40	—
0 3 3	0,195 25	0,195 23	TF
1 1 6	0,201 37	0,201 38	mF
0 1 7	0,210 00	0,210 02	F
1 2 5	0,211 53	0,211 52	F
0 2 6	0,212 31	0,212 33	F
1 3 2	0,218 01	0,217 95	TF
2 1 3	0,222 58	— (*)	TF
2 0 4	0,232 27	0,232 33	mF
2 2 0	0,240 58	0,240 57	TF
0 0 8	0,251 07	0,251 14	F
2 2 2	0,256 28	—	mf
0 3 5	0,258 01	0,257 94	mF
1 3 4	0,265 08	0,265 02	mF
0 4 0	0,284 34	0,284 39	TF
2 1 5	0,285 34	0,285 36	m
2 2 4	0,303 35	0,303 42	m
2 0 6	0,310 72	0,310 92	mF
1 1 8	0,311 21	—	mF
1 4 1	0,330 63	0,330 53	mf
2 3 1	0,333 36	—	f
0 1 9	0,335 53	0,335 38	mF
1 3 6	0,343 54	0,343 34	mf
0 4 4	0,347 10	0,346 88	F
0 3 7	0,352 17	—	mf
1 4 3	0,362 02	0,361 81	m

(*) Coïncidence avec V_5Si_3 et VSi_2.

Nous avons tenté de substituer le vanadium par différents métaux de transition. Les solutions solides conservent la même structure pour une substitution de 50 % du vanadium par le titane. La composition est voisine de celle de la phase $TiVSi_2$ signalée par Gladyshevsky et Markiv [(4), (5)]. Une étude à la chambre de Weissenberg sur un mono-cristal de ce composé montre une analogie complète avec V_6Si_5.

Les paramètres de la maille observés sont en bon accord avec ceux récemment publiés par Markiv [5] (tableau II); par contre, le groupe d'espace ne semble pas être $P\,2_1 2_1 2$ comme il le propose. Cet isomorphisme nous amène à penser que la formule la plus probable pour $TiVSi_2$ est $(Ti, V)_6Si_5$, le domaine d'existence de la phase allant de 0 à 66 % en titane. Une étude cristallographique plus complète est actuellement en cours.

TABLEAU II.



Variation des paramètres cristallins de la solution solide $(V_{1-x}Ti_x)_6Si_5$.

Ces résultats montrent qu'il serait nécessaire de compléter le diagramme V-Si donné par Kieffer, Benesovsky et Schmid [1] dans la zone voisine de 50 % atomique en silicium.

Monsieur le Professeur Parthé nous a conseillés dans l'étude cristallographique.

(*) Séance du 8 mai 1967.

([1]) R. Kieffer, F. Benesovsky et H. Schmid, *Z. Metallkde.*, 47, n° 4, 1956, p. 247 et 253.
([2]) H. Schachner, E. Cerwenka et H. Nowotny, *Mh. Chem.*, 85, n° 1, 1954, p. 245 et 254.
([3]) J. R. Ogren, T. G. Ellis et J. F. Smith, *Acta Cryst.*, 18, 1965, p. 968 et 973.
([4]) Gladyshesky, Markiv, Efimov et Samtsky, *Nesrg. Materialy*, 1, 1965, p. 1115-1120.
([5]) I. J. Markiv, *Acta Cryst.*, *VIIth International Congress and Symposium*, Moscou, 6-31, A 84, 1966.

(Centre d'Études de Chimie métallurgique,
15, rue Georges-Urbain,
Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude cristallographique du système erbium-sélénium.*

Note (*) de Mlle Micheline Guittard et M. Jean Flahaut, présentée par M. Georges Chaudron.

Cinq phases ont été identifiées dans ce système. La première, du type NaCl, forme un domaine d'homogénéité de part et d'autre de la composition ErSe (entre $ErSe_{0,75}$ et $ErSe_{1,1}$). Les trois suivantes sont des surstructures du réseau précédent de plus en plus déformées au fur et à mesure qu'on s'éloigne de la composition ErSe. Ce sont : $ErSe_{1,20-1,25}$ de structure non identifiée; $ErSe_{1,29-1,33}$ rhomboédrique de type Yb_3Se_4; $ErSe_{1,45-1,50}$ orthorhombique de type Se_2S_3. Enfin, la cinquième phase qui se rattache à la série des polyséléniures, a pour composition Er_4Se_7, et est une surstructure de Fe_2As.

Poursuivant l'étude des diagrammes de phases des séléniures des terres rares, nous avons étudié du seul point de vue cristallographique le système erbium-sélénium. Nos résultats, en ce qui concerne le nombre et la nature des phases, ainsi que les étendues des domaines d'homogénéité, diffèrent en plusieurs points de ceux publiés récemment par Haase, Steinfmk et Weiss (1). Ces divergences sont liées, comme nous le montrerons dans ce qui suit, aux conditions opératoires.

ErSe. — Ce composé n'est exactement stœchiométrique que lorsqu'il est préparé à température moyennement élevée, par exemple, par union directe des éléments en ampoule scellée, sans dépasser 1200-1250°C. C'est ce qu'ont fait Haase, Steinfink et Weiss (1) et Iandelli (3). Or nous avions déjà montré à propos des monosulfures de terres rares (4), que lorsque la préparation fait intervenir un chauffage prolongé à température élevée, des domaines d'homogénéité relativement étendus peuvent être obtenus. Nous avons donc fait agir de l'erbium finement râpé sur Er_2Se_3 pris en diverses proportions, à 1450°C pendant 4 h et sous vide. Dans ces conditions, les éléments ne se volatilisent que de façon négligeable : la perte de poids maximale qui ait été observée est de 0,1 %. Les diagrammes de rayons X des produits de compositions comprises entre $ErSe_{0,75}$ et $ErSe_{1,1}$ appartiennent au type NaCl, sans raies supplémentaires. Leurs paramètres croissent régulièrement depuis la composition $ErSe_{0,75}$ jusqu'à ErSe, puis décroissent ensuite jusqu'à $ErSe_{1,1}$ environ. Les valeurs extrêmes des paramètres sont :

$$ErSe_{0,75} : \quad a = 5,631 \text{ Å}; \qquad ErSe : \quad a = 5,656 \text{ Å};$$
$$ErSe_{1,1} : \quad a = 5,649 \text{ Å}.$$

Les mesures des masses volumiques correspondantes établissent qu'on a dans tous les cas des structures lacunaires par rapport à la structure idéale de ErSe : lacunes de sélénium entre $ErSe_{0,75}$ et ErSe, lacunes de métal entre ErSe et $ErSe_{1,1}$. L'absence de raies de surstructures dans toute l'étendue du domaine établit que ces lacunes ont une distribution complètement désordonnée.

$ErSe_{1,20-1,25}$. — Cette deuxième phase n'a pas été signalée jusqu'ici, car elle ne se forme, comme la solution solide précédente, qu'à température supérieure à 1200°C. De plus, un recuit à 1000 ou 1100°C la fait disparaître. Son diagramme de Debye et Scherrer ne diffère de celui de ErSe que par la présence de quelques faibles raies supplémentaires, qui prouvent l'existence d'une surstructure du réseau type NaCl. Le paramètre du réseau de base vaut :

$$a = 5{,}643\ \text{Å} \quad \text{pour } ErSe_{1,20}; \qquad a = 5{,}649\ \text{Å} \quad \text{pour } ErSe_{1,25}.$$

Les mesures des masses volumiques établissent que le réseau type NaCl est lacunaire en métal (pour $ErSe_{1,20}$, $d_{calc} = 8{,}08$ g/ml et $d_{exp} = 7{,}93$ g/ml).

Er_3Se_4. — Pour la composition $ErSe_{1,33}$ apparaît une troisième phase. Son diagramme de Debye et Scherrer, quoique présentant encore de nombreuses analogies avec celui de ErSe, en diffère cependant assez nettement. On y observe la présence de faibles raies de surstructures, identiques à celles que nous avons observées dans Yb_3Se_4 [5] et attribuées à une déformation rhomboédrique du réseau NaCl. Mais, contrairement aux composés que nous avions étudiés jusqu'ici, la déformation est ici très faible et ne se manifeste que sur les deux dernières raies du diagramme (444 et 046 dans le réseau cubique à faces centrées de base, qui se dédoublent respectivement en 888 et 008 et $2\bar{4}6$ 46.10 dans le réseau rhomboédrique).

Si l'on fait abstraction de ces raies dédoublées, le diagramme peut être décrit dans un réseau cubique à faces centrées de paramètre double de celui du réseau de base, et valant $a = 11{,}33$ Å. L'étude des intensités des raies dédoublées 888 et 008 prouve que la déformation rhomboédrique est liée à une augmentation de l'angle α du rhomboèdre, depuis la valeur de 60° qui correspond au cube non déformé. Les paramètres rhomboédriques correspondants valent $a_r = 7{,}99$ Å, $\alpha = 60°08$.

Cette structure est actuellement étudiée par P. Laruelle et coll. [6].

Cette phase forme un domaine d'homogénéité par défaut de sélénium jusque vers $ErSe_{1,29}$, le long duquel la déformation rhomboédrique s'atténue progressivement, sans cependant disparaître.

Er_2Se_3 — Nous avons déjà décrit ce composé [2] et montré son isotypie avec Sc_2S_3. La maille est orthorhombique, surstructure d'un réseau type NaCl déformé, avec

$$a \simeq 2a_0, \qquad b \simeq a_0\sqrt{2}, \qquad c \simeq 3a_0\sqrt{2}, \tag{1}$$

soit

$$a = 11{,}35\ \text{Å}, \qquad b = 8{,}10\ \text{Å} \qquad \text{et} \qquad c = 24{,}17\ \text{Å}.$$

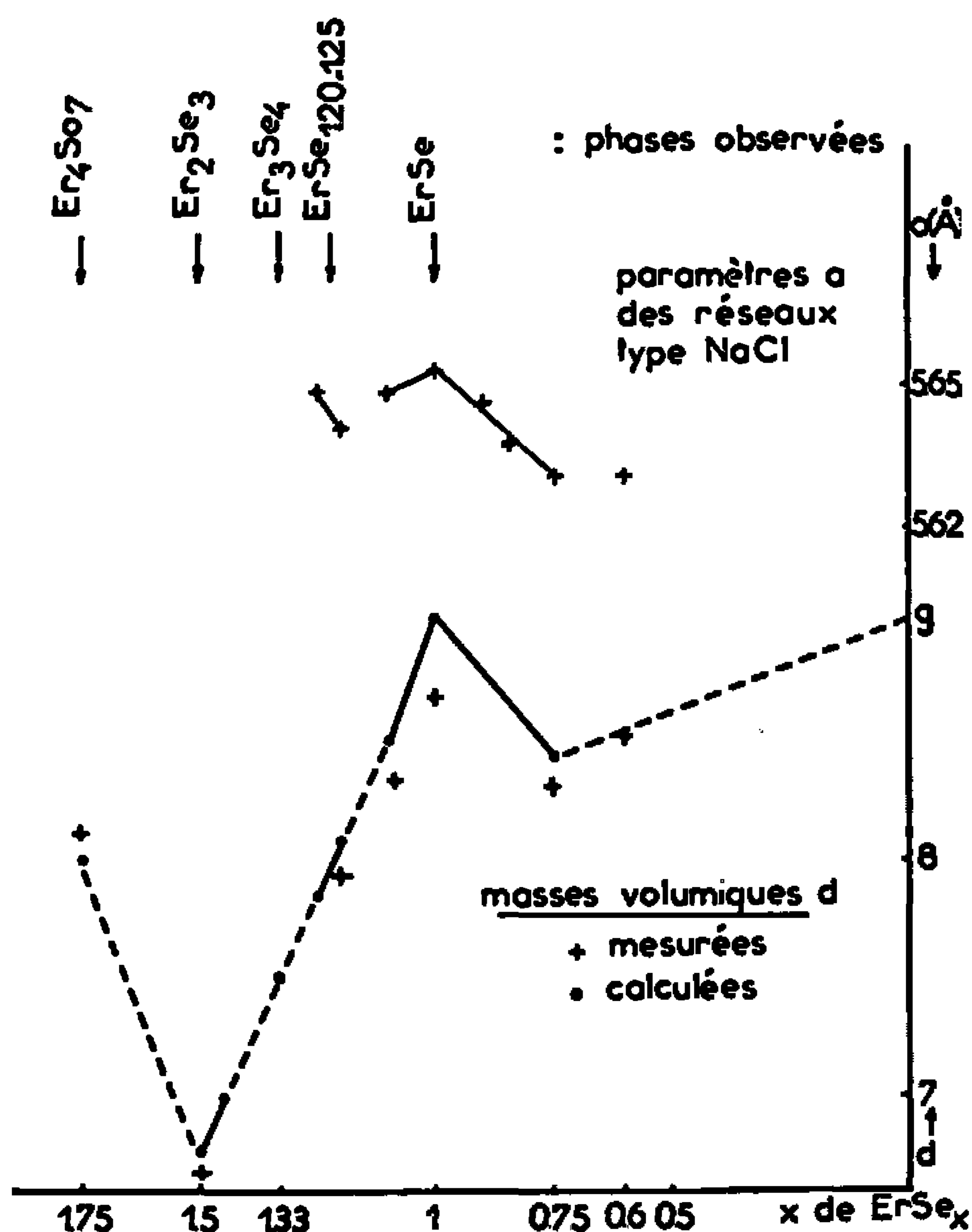
Cette phase forme un domaine d'homogénéité peu étendu, et ne dépassant pas la composition $ErSe_{1,43}$, contrairement à ce qu'affirment Haase, Steinfink et Weiss [1] pour lesquels le domaine s'étend jusqu'à $ErSe_{1,33}$. Les auteurs précédents doivent en réalité avoir étudié des produits n'ayant

pas atteint l'équilibre, par suite des températures relativement basses de leurs préparations, et de la lenteur des transformations.

Pour la composition limite $ErSe_{1,43}$, obtenue par action du métal sur $ErSe_{1,5}$ ou par dissociation thermique de Er_2Se_3 à 1600°C sous 10^{-3} torr, les paramètres valent :

$$a = 11,34\ \text{Å}, \quad b = 8,06\ \text{Å}, \quad c = 24,12\ \text{Å}.$$

Ces valeurs traduisent une diminution de l'importance de la déformation du réseau cubique de base en s'éloignant de la composition $ErSe_{1,50}$,



Masses volumiques et paramètres a en angströms des réseaux de base cubiques à faces centrées des diverses phases observées dans le système erbium-sélénium.

à l'intérieur du domaine; les paramètres a_0 déduits des relations (1) valent en effet 5,685 ± 0,015 Å pour $ErSe_{1,43}$, et 5,700 ± 0,028 Å pour $ErSe_{1,50}$, et présentent donc une dispersion moins grande dans le premier que dans le second cas.

Er_4Se_7. — Ce composé, décrit avec la formule $ErSe_2$ par Haase, Steinfink et Weiss [1], ne possède en réalité jamais cette formule idéale, en accord avec des observations faites pour les polysulfures [7] et les polyséléniures des terres rares [8]. Les nombreux essais que nous avons effectués situent la composition réelle vers $ErSe_{1,75\pm0,04}$, soit Er_4Se_7.

Le diagramme de Debye et Scherrer que nous avons obtenu pour ce composé est identique à celui décrit par Haase, Steinfink et Weiss dans le cas de α-$ErSe_2$. On peut le regarder comme une surstructure d'un réseau

quadratique type Fe_2As ayant pour paramètres de base $a_0 = 3{,}96$ Å et $c = 8{,}10$ Å. Nous admettrons que cette surstructure possède le réseau orthorhombique décrit par Haase, Steinfink et Weiss, dont les paramètres se raccordent aux précédents par les relations $a = 2c_0$, $b = 4a_0$ et $c = 3a_0$. Il faut placer dans chaque maille 12 molécules Er_4Se_7, puisqu'alors les 48 sites de l'erbium sont tous occupés, tandis que les 84 atomes de sélénium se distribuent périodiquement sur 96 sites. La masse volumique calculée (8,00 g/ml) est alors voisine de la masse mesurée (8,12) (*figure*).

On remarquera que toutes les phases décrites ici, sauf la dernière, se rattachent directement à la structure type NaCl. Tandis que $ErSe_{1\pm x}$ est exactement de ce type, $ErSe_{1,20-1,25}$ est une surstructure d'un réseau exactement cubique, puis Er_3Se_4 et Er_2Se_3 sont des surstructures de réseaux de plus en plus profondément déformés au fur et à mesure qu'on s'éloigne de la composition ErSe. Dans toutes ces phases, le métal doit conserver la coordination 6 caractéristique de la structure type NaCl. Finalement, pour la teneur la plus élevée en sélénium, pour laquelle on a certainement affaire à un polyséléniure, le type structural est nettement différent, le métal ayant alors très probablement la coordination 8.

(*) Séance du 5 juin 1967.

(1) D. J. Haase, H. Steinfink et E. J. Weiss, *Inorg. Chem.*, 4, 1965, p. 539.

(2) J. Flahaut, P. Laruelle, M. P. Pardo et M. Guittard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1399.

(3) A. Iandelli, in *Rare Earth Research*, The Mac Millan Company, New-York, 1961, p. 135.

(4) M. Guittard, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2109.

(5) M. Guittard, J. Flahaut et L. Domange, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1002.

(6) Laboratoire de Physique, Faculté de Pharmacie de Paris.

(7) J. Flahaut, M. Guittard et M. Patrie, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1917.

(8) A. Benacerraf, L. Domange et J. Flahaut, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1672.

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
Équipe associée au C. N. R. S., Faculté de Pharmacie,
4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le sel double* $Na_2Ni(SO_4)_2$ *anhydre et sur ses hydrates.* Note (*) de M. Louis Cot, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude par thermogravimétrie à l'air et sous vide, par analyse thermique et contrôle des produits aux rayons X, a permis d'identifier, à partir de $Na_2Ni(SO_4)_2.4H_2O$, un dihydrate et un sel double anhydre existant sous deux formes allotropiques avec transformation réversible.

Le diagramme Debye-Scherrer du sel $Na_2Ni(SO_4)_2.4H_2O$ est la réplique de celui du sulfate double $Na_2Co(SO_4)_2.4H_2O$. Le tableau ci-après résume les distances interréticulaires en angströms et les intensités relatives établies au diffractomètre à compteur avec le rayonnement monochromatique K_{α_1} du cuivre :

$Na_2Ni(SO_4)_2.4H_2O$: 6,55 (15); 5,43 (20); 4,57 (60); 4,43 (10); 4,25 (25); 3,97 (20); 3,77 (15); 3,530 (5); 3,311 (20); 3,275 (100); 3,066 (10); 2,951 (10); 2,713 (15); 2,672 (15); 2,628 (20); 2,580 (15); 2,422 (10); 2,341 (5); 2,288 (10); 2,267 (15); 2,154 (10); 2,120 (5); 2,099 (5); 2,045 (5); 2,011 (10); 1,986 (5); 1,948 (10); 1,925 (10); 1,905 (5); 1,879 (5); 1,874 (5); 1,845 (10); 1,807 (5); 1,791 (10); 1,770 (10); 1,740 (5); 1,709 (5); 1,694 (5); 1,688 (5); 1,657 (10); 1,652 (10); 1,651 (10); 1,625 (5); 1,615 (5); 1,612 (5); 1,595 (5); 1,592 (5); 1,555 (5); 1,551 (5); 1,535 (5); 1,532 (5); 1,529 (5); 1,515 (5); 1,512 (10); 1,508 (10); 1,484 (5).

Les données ci-dessus sont plus complètes que celle de Druzhinin, Imanakunov et Kuznetsov [1] qui ont déjà signalé les raies de diffraction les plus importantes.

Une parenté cristalline très étroite existe donc entre le sulfate double tétrahydraté de nickel qui possède une solubilité congruente dans le système $NiSO_4$-Na_2SO_4-H_2O à 25°C, et celui de cobalt qui a fait l'objet d'une Note précédente [2]. Contrairement à notre attente, le comportement thermique du sel double de nickel s'est révélé différent de celui de cobalt.

1. Pour une vitesse de chauffe de 5°C/h, la thermolyse à l'air se présente comme suit :

L'hydrate $Na_2Ni(SO_4)_2.4H_2O$ commence à perdre son eau à 125°C. A 135°C cette décomposition s'accélère. Entre 168 et 188°C on note une inflexion correspondant à un degré moyen d'hydratation $n = 1,5$ H_2O. Le départ s'accentue à nouveau pour conduire à l'espèce cristalline $Na_2Ni(SO_4)_2$ stable entre 300 et 676°C.

Dans le but de préciser le phénomène qui correspond au ralentissement intervenant entre 168 et 188°C, nous avons procédé à un essai isotherme de déshydratation à l'air à température inférieure à 160°C. Ces essais ne permettent pas d'isoler de phase de teneur en eau définie. L'examen aux rayons X montre qu'il existe une combinaison nouvelle, assez mal cristallisée, distincte du tétrahydrate mis en œuvre et du sel double anhydre.

2. Des essais de thermopesée sous courant gazeux humide, révèlent que le degré moyen d'hydratation de cette phase est supérieure à $n = 1{,}5$. Ainsi, dès isothermes à 134°C puis à 118°C, conduisent respectivement à des speudo-paliers correspondant à $n = 1{,}76$ et 2,1. Les diagrammes Debye-Scherrer des échantillons pour lesquels n varie entre 2,1 et 1,76, sont identiques.

Le dihydrate $Na_2Ni(SO_4)_2.2\,H_2O$ n'a pu être obtenu par déshydratation à l'air sec du sel double tétrahydraté même lors d'expériences, de très longue durée (cas de l'isotherme à 138°C) pendant lesquelles la vapeur d'eau produite a tout le temps de diffuser. Par contre, si l'on substitue à l'air sec, de l'air saturé de vapeur d'eau à la température ambiante, en régime de chauffe isotherme à 115°C, on obtient au bout de 10 jours, le sel double dihydraté bien cristallisé. Ses caractéristiques Debye-Scherrer, établies au diffractomètre à compteur, sont les suivantes :

$Na_2Ni(SO_4).2H_2O$: 5,03 (50); 4,52 (20); 4,24 (20); 3,76 (15); 3,49 (70); 3,348 (50); 3,260 (20); 3,190 (5); 3,076 (100); 2,956 (5); 2,846 (20); 2,668 (70); 2,604 (40); 2,547 (20); 2,279 (30); 2,174 (5); 2,120 (25); 2,074 (10); 2,043 (5); 2,068 (20); 2,071 (15); 1,947 (10); 1,931 (10); 1,905 (5); 1,878 (10); 1,769 (5); 1,741 (15); 1,714 (30); 1,648 (30); 1,557 (10); 1,538 (10); 1,517 (15); 1,508 (10); 1,506 (15).

3. Le dihydrate ne peut se former lors de la thermolyse sous vide du tétrahydrate. Ainsi sous un vide dynamique de 10^{-5} mm de mercure et pour une vitesse de chauffe de 10°C/h on note un début de décomposition dès 48°C avec perte des 4 molécules d'eau; ce qui conduit à la formation du sel anhydre vers 230°C. A cette température, la décomposition du sel anhydre est encore lente et progressive; elle s'accélère vers 490°C et à 630°C on recueille un résidu pulvérulent d'oxyde de nickel NiO et de sulfate disodique. La variation de poids correspond globalement à la réaction



$$Na_2Ni(SO_4)_2.4H_2O \rightarrow Na_2SO_4 + NiO + SO_3 + 4H_2O.$$

Remarque. — Sous vide, comme c'est le cas des sels doubles de cuivre ([3]) ou de cobalt ([2]), le sel double anhydre de nickel commence à se décomposer avec perte de poids à la température où il se forme à partir du tétrahydrate; cette décomposition s'accélère à la température où a lieu la transformation allotropique. Dans chaque cas, le résidu final est un mélange de sulfate de sodium et d'oxyde du métal divalent correspondant.

4. L'analyse thermique différentielle à l'échauffement à partir de $Na_2Ni(SO_4)_2.4\,H_2O$, confirme les résultats obtenus par les autres techniques. Pour une vitesse de chauffe de 300°C/h, l'enregistrement, parfaitement reproductible, présente quatre pics, tous endothermiques. Les deux premiers, de surface très voisine, débutent respectivement à 165 et 220°C, avec un maximum à 198°C pour le premier et 235°C pour le second. Ils correspondent aux deux étapes de déshydratation du sel double $Na_2Ni(SO_4)_2,.4\,H_2O$. Le troisième, réversible et de faible amplitude,

s'étale de 490 à 512°C avec un maximum vers 502°C. Le quatrième, le plus énergétique des quatre, correspond à la fusion du sel à 694°C.

L'explication du troisième pic n'a pu être donnée qu'à partir d'enregistrements de spectres Debye-Scherrer d'échantillons portés à des températures voisines de 320°C d'une part, 540°C d'autre part. Il correspond à l'existence de deux variétés cristallines. Contrairement aux sels doubles anhydres de cuivre ([3]), manganèse ([4]) ou cobalt ([2]), la forme II (celle existant pour une température supérieure à 492°C) ne peut se maintenir à la température du laboratoire par trempe même énergique.

Les distances interréticulaires et les intensités relatives des deux variétés cristallines anhydres se répertorient comme suit :

$Na_2Ni(SO_4)_2$ I : 6,12 (100); 5,12 (10); 4,43 (40); 3,92 (50); 3,80 (45); 3,71 (50); 3,32 (25); 3,108 (20); 2,846 (100); 2,794 (20); 2,716 (40); 2,661 (5); 2,561 (100); 2,230 (5); 2,169 (5); 2,123 (5); 2,052 (5); 1,905 (20); 1,857 (10); 1,750 (5); 1,737 (5); 1,676 (5); 1,657 (5); 1,605 (5); 1,578 (5); 1,5312 (5); 1,504 (5); 1,502 (5); 1,479 (5).

$Na_2Ni(SO_4)_2$ II : 6,02 (100); 5,03 (5); 4,41 (35); 3,92 (70); 3,76 (35); 3,674 (70); 3,299 (25); 3,097 (25); 2,846 (70); 2,828 (80); 2,794 (25); 2,720 (45); 2,649 (10); 2,568 (90); 2,547 (55); 2,225 (15); 2,174 (10); 2,152 (10); 2,106 (20); 2,051 (10); 2,000 (5); 1,971 (20); 1,927 (5); 1,904 (20); 1,860 (15); 1,846 (10); 1,750 (10); 1,679 (5); 1,665 (10); 1,619 (5); 1,598 (5); 1,578 (5); 1,535 (5); 1,513 (5); 1,508 (5); 1,502 (5).

5. Alors que pour le sel double $Na_2Ni(SO_4)_2,.4\,H_2O$ nous n'avons isolé qu'un dihydrate, pour le sel correspondant de cobalt nous avions un monohydrate et un hémihydrate ([2]). Cette différence mérite d'être soulignée car les diagrammes Debye-Scherrer et les températures de début de déshydratation des deux tétrahydrates sont vraiment comparables, ainsi que les températures de transition (492°C dans les deux cas) entre les deux formes allotropiques de sel double anhydre.

(*) Séance du 5 juin 1967.

([1]) Druzhinin, Imanakunov et Kuznetsov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1961, p. 1302.
([2]) L. Cot et P. Conquet, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1294.
([3]) P. Silber et L. Cot, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 312.
([4]) L. Cot et P. Silber, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 439.

*(Faculté des Sciences,
Laboratoire de Chimie minérale C,
place Eugène-Bataillon, Montpellier, Hérault.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'oxydation de la tritertiobutyl-2.4.6 aniline par voie électrochimique dans le méthanol. Isolement du produit primaire.* Note (*) de MM. GEORGES CAUQUIS, GÉRARD FAUVELOT et JEAN RIGAUDY, transmise par M. Charles Dufraisse.

L'oxydation électrochimique de la tritertiobutyl-2.4.6 aniline I dans le méthanol a été étudiée. En présence de magnésie, elle conduit à un composé primaire V se réarrangeant très facilement en ditertiobutyl-2.6 anisidine VII, qui est le produit qu'on isole si l'on traite de façon habituelle la solution d'électrolyse à potentiel contrôlé. Si l'oxydation de l'amine I est réalisée en milieu méthanolique très basique, on obtient, à côté de l'anisidine VII, l'hexatertiobutyl-2.4.6.2'.4'.6' azobenzène X qui n'était pas connu.

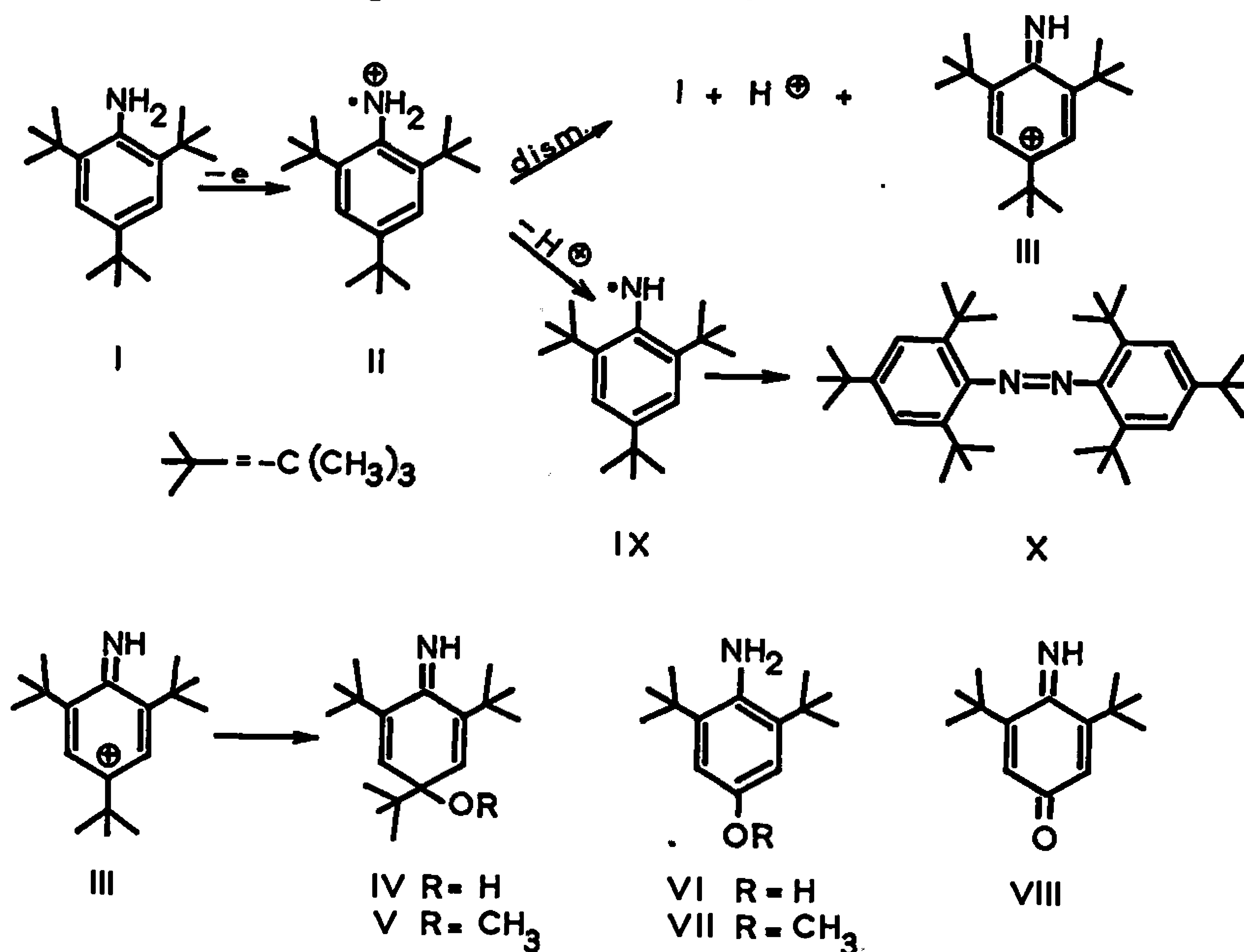
Nous avons montré antérieurement ([1]) que l'oxydation électrochimique de la tritertiobutyl-2.4.6 aniline I dans de l'acétonitrile contenant des traces d'eau et en présence de magnésie conduisait à la quinone-imine VIII vraisemblablement par l'intermédiaire de l'aminophénol VI. Ce dernier devait provenir d'une attaque nucléophile de l'eau sur le cation III, issu lui-même de la dismutation du cation radical II formé primitivement à l'électrode. Dans l'espoir de remplacer l'attaque nucléophile de l'eau par celle du méthanol et de pouvoir s'arrêter à un stade intermédiaire de l'oxydation, ainsi que pour avoir la possibilité d'opérer en milieu fortement basique ([1]), nous avons prolongé cette étude par celle de l'oxydation de l'amine I dans du méthanol contenant $LiClO_4$ 10^{-1} M comme électrolyte indifférent.

Dans ce milieu, l'oxydation de I, à une électrode tournante à disque de platine poli ([2]), se traduit par une courbe voltampérométrique présentant une vague de diffusion monoélectronique dont le potentiel de demi-vague E_m est de 0,230 V par rapport au système de référence $Ag/AgNO_3$ 10^{-2} M fonctionnant dans le méthanol ([3]). Le résultat d'une oxydation effectuée sur une électrode de grande surface à un potentiel contrôlé voisin de E_m, et en présence de magnésie ([1]), dépend essentiellement du rapport des concentrations en amine I et en eau. Dans les milieux riches en eau (concentration en amine 5.10^{-3} M, concentration en eau supérieure ou égale à 5.10^{-3} M), on note le départ de *quatre* électrons par molécule d'amine (coulométrie) et l'on isole aisément, avec un rendement quantitatif, la quinone-imine VIII. Les phénomènes sont donc semblables à ceux qu'on observe au cours d'une électrolyse effectuée dans l'acétonitrile légèrement hydraté ([1]).

En revanche, si le rapport des concentrations en eau et en amine est diminué, on constate que le résultat de la coulométrie s'abaisse pour se fixer aux environs de *deux* électrons par molécule d'amine. Simultanément, une chromatographie sur silice permet d'isoler, à côté de la quinone-imine VIII, des quantités croissantes de méthoxy-4 ditertiobutyl-2.6

aniline VII, qui peut même constituer l'unique produit isolable (Rdt 85 %) après des oxydations conduites dans des milieux convenablement déshydratés (eau non dosable par la méthode de Karl Fischer).

Cette anisidine ditertiobutylée VII, $C_{15}H_{25}NO$, F_{inst} 85 et 96°, n'était pas connue. Sa structure a été établie à l'aide de son analyse centésimale, de son spectre infrarouge (KBr, $\nu_{NH_2} = 3\,440$ et $3\,510\ cm^{-1}$, $\nu_{OCH_3} = 2\,825\ cm^{-1}$ et $\nu_{COC} = 1060\ cm^{-1}$), de son spectre ultraviolet [éthanol, λ_{max} mμ (log ε) : 243 (3,88) et 302 (3,55)] et de son spectre de R. M. N. [$CDCl_3$, référence interne $Si(CH_3)_4$] où l'on note les 18 protons des groupes tertiobutyles à $\delta = 1{,}45 . 10^{-6}$, trois protons de groupe méthoxyle à $\delta = 3{,}75 . 10^{-6}$,



deux protons de groupe amino à $\delta = 3{,}85 . 10^{-6}$ et deux protons aromatiques à $\delta = 6{,}82 . 10^{-6}$. Nous l'avons d'ailleurs préparée de manière indépendante par méthylation de l'aminophénol VI que nous avions obtenu précédemment [1].

L'obtention de l'anisidine VII au terme de cette oxydation est surprenante. Ce composé est en effet plus aisément oxydable que l'amine I puisque son potentiel de demi-vague dans le même milieu méthanolique est de 0,030 V [4]. Il ne peut donc pas constituer le produit directement issu de l'oxydation de l'amine I mais doit provenir plutôt d'une transformation ultérieure de celui-ci intervenant au cours du traitement de la solution électrolysée. De fait, un tel intermédiaire susceptible de fournir l'anisidine VII par chromatographie peut être isolé; l'extraction de la solution d'électrolyse par un mélange d'eau et d'éther permet en effet de séparer une phase organique qui conduit, par traitement à l'acide perchlorique aqueux, au sel, instable, d'une base qu'on libère ensuite

immédiatement par action d'une solution de carbonate, et qui est la méthoxy-4 tritertiobutyl-2.4.6 cyclohexadiène-2.5 imine V, $C_{19}H_{33}NO$, F_{inst} 43°. Celle-ci peut être obtenue avec un rendement de 85 % à condition d'effectuer l'électrolyse en milieu convenablement déshydraté. Ainsi que nous avons pu le vérifier, elle conduit bien, quantitativement, à l'anisidine VII par chromatographie sur silice. Elle a été identifiée par son analyse centésimale, son spectre infrarouge (CCl_4, $\nu_{NH} = 3\,345\ cm^{-1}$ et, KBr, $\nu_{C=N} = 1570\ cm^{-1}$, $\nu_{OCH_3} = 2\,820\ cm^{-1}$), son spectre ultraviolet [éthanol, λ_{max} mμ (log ε) : 238 (4,08)] et son spectre de R. M. N. [$CDCl_3$, $Si(CH_3)_4$] qui permet de distinguer neuf protons d'un groupe tertiobutyle à $\delta = 0{,}90.10^{-6}$, 18 protons de deux groupes tertiobutyles à $\delta = 1{,}35.10^{-6}$, les trois protons du groupe méthoxyle à $\delta = 3{,}10.10^{-6}$, deux protons éthyléniques à $\delta = 6{,}15.10^{-6}$ et un proton de groupe imino à $\delta = 9{,}80.10^{-6}$. On remarque, en outre, l'analogie existante entre les propriétés de ce composé et celles du dérivé cétonique correspondant, la méthoxy-4 tritertiobutyl-2.4.6 cyclohexadiène-2.5 one, qui fut précédemment obtenue par oxydation du tritertiobutyl-2.4.6 phénol à l'aide du brome ([5]) et qui se transforme également avec facilité en méthoxy-4 ditertiobutyl-2.6 phénol ([6]).

Si l'imine V est suffisamment stable pour être conservée, il n'en est pas de même du perchlorate qui permet de l'isoler. Celui-ci se transforme en effet lentement, par conservation à température ambiante, en perchlorate de l'anisidine VII. La dissolution à froid dans un solvant polaire, tel que le méthanol, ou encore le chauffage dans un solvant non polaire, le tétrachlorure de carbone par exemple, rendent cette transformation instantanée et lorsqu'elle a été réalisée au sein de ce dernier solvant, on peut alors constater la présence dans la solution, à l'aide de la R. M. N., d'isobutène et d'alcool tertiobutylique ([7]).

L'isolement de l'imine méthoxylée V, après une électrolyse effectuée au sein du méthanol convenablement déshydraté, confirme, au moins en partie, le mécanisme que nous avions proposé antérieurement ([1]) pour l'oxydation de l'amine I dans de l'acétonitrile contenant des traces d'eau. On conçoit en effet que, dans ce dernier cas, l'imino-quinol IV, qui doit se former de manière analogue, soit moins stable que son dérivé méthylé V et qu'il se transforme spontanément au sein de la solution en aminophénol VI. Ce dernier étant lui-même oxydable dans ces conditions, l'oxydation se poursuit jusqu'à la quinone-imine VIII et met alors en jeu quatre électrons au total.

Si l'oxydation de l'amine I est menée dans un milieu plus basique que le précédent, tel qu'une solution de soude 10^{-2} M dans le méthanol, il semble qu'une déprotonation du cation radical II en radical neutre IX puisse intervenir à côté de la dismutation que nous avons admise. Dans ce cas, on isole en effet par chromatographie, en plus de l'anisidine VII (Rdt 30 %), de l'hexatertiobutyl-2.4.6.2'.4'.6' azobenzène X (Rdt 40 %). On peut

penser que ce dernier composé résulte de l'oxydation de l'hydrazoïque correspondant, issu lui-même d'une dimérisation du radical neutre IX.

Le composé azoïque X, $C_{36}H_{58}N_2$, cristaux orangés, F_{inst} 239°, n'était pas connu. Son analyse centésimale, la détermination de sa masse moléculaire par spectrométrie de masse, son spectre infrarouge [KBr, $\nu_{N=N} = 1420$ et $1585\ cm^{-1}$ (8)], son spectre ultraviolet [éther, λ_{max} mμ (log ε) : 307 (4,26) et 465 (2,77)], voisin de celui de l'azobenzène, ainsi que son spectre de R. M. N. [C_6D_6, Si $(CH_3)_4$] où l'on reconnaît quatre protons aromatiques à $\delta = 6{,}97.10^{-6}$, 36 protons des quatre groupes tertiobutyles en ortho à $\delta = 1{,}23.10^{-6}$ et 18 des deux autres tertiobutyles en para à $\delta = 1{,}10.10^{-6}$, confirment sa structure.

Ce dérivé azoïque a résisté jusqu'à ce jour aux divers essais d'hydrogénation effectués à l'aide des réducteurs classiques. La raison en est vraisemblablement l'importance de l'encombrement stérique au niveau du groupe azo. De ce fait, l'obtention du dérivé hydrazoïque correspondant et la vérification du mécanisme de formation de X proposée plus haut n'ont pu jusqu'à présent être menées à bien.

(*) Séance du 29 mai 1967.

(1) G. Cauquis, G. Fauvelot et J. Rigaudy, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1758.

(2) *Voir* le détail de l'appareillage dans G. Cauquis, J. Badoz-Lambling et J.-P. Billon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1433.

(3) F. K. V. Koch, *J. Chem. Soc.*, 1928, p. 269.

(4) L'oxydation de l'anisidine VII effectuée à 0,3 V environ dans les mêmes conditions que celle de l'amine I fournit, après perte de deux électrons par molécule, la quinone-imine VIII avec un rendement de 85 %.

(5) E. Müller, K. Ley et W. Kiedaisch, *Ber.*, 87, 1954, p. 1605. De façon similaire, l'amine I s'oxyde par le brome dans le méthanol, en présence de magnésie jouant le rôle de tampon, en imine V, qui peut être isolée avec un rendement de 58 % par l'intermédiaire de son perchlorate.

(6) E. Müller et K. Ley, *Chem. Ber.*, 88, 1955, p. 601.

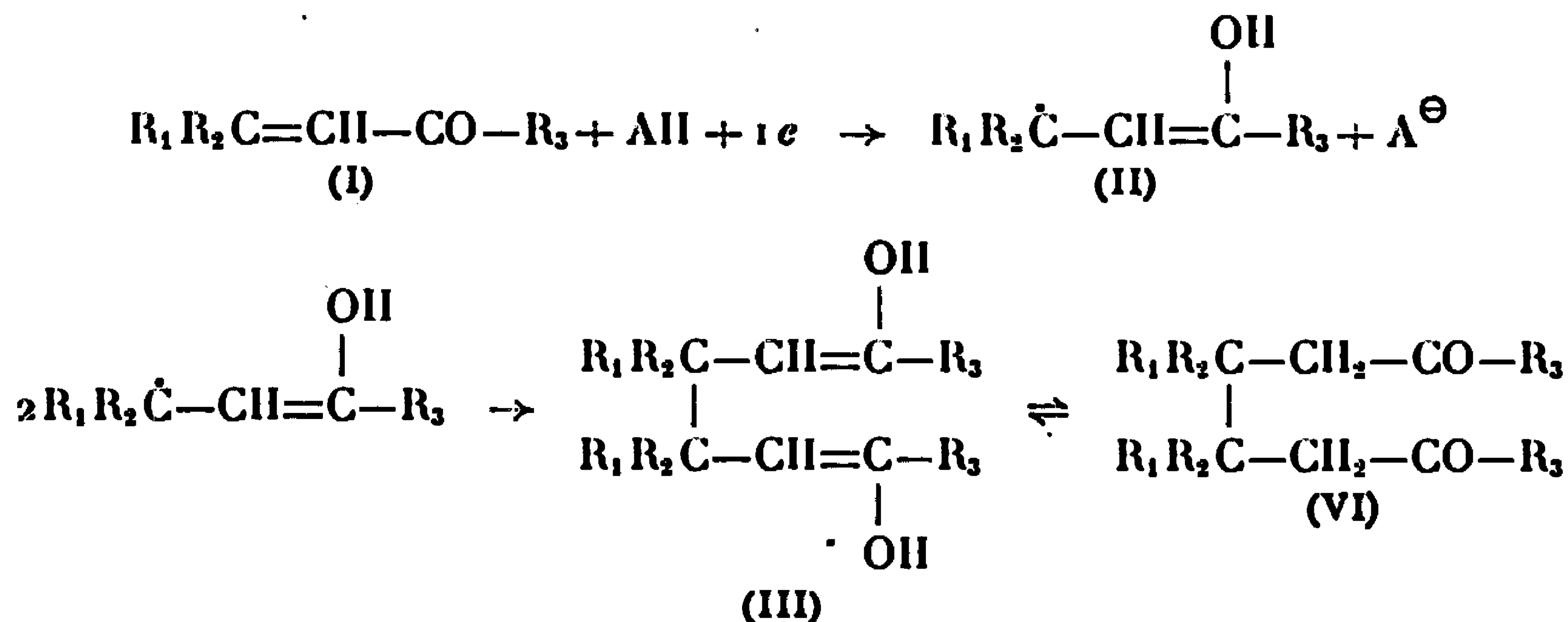
(7) L'obtention d'alcool tertiobutylique qui suppose la présence d'eau s'explique par le fait que le perchlorate de l'imine V, relativement hygroscopique, ne peut être obtenu parfaitement anhydre.

(8) P. Bassignana et C. Cogrossi, *Tetrahedron*, 20, 1964, p. 2361.

(Laboratoire de Chimie organique de l'École Supérieure de Physique et de Chimie industrielles de Paris, 10, rue Vauquelin, Paris, 5e, et Laboratoire de Chimie organique physique 2 du Centre d'Études nucléaires de Grenoble, Isère.)

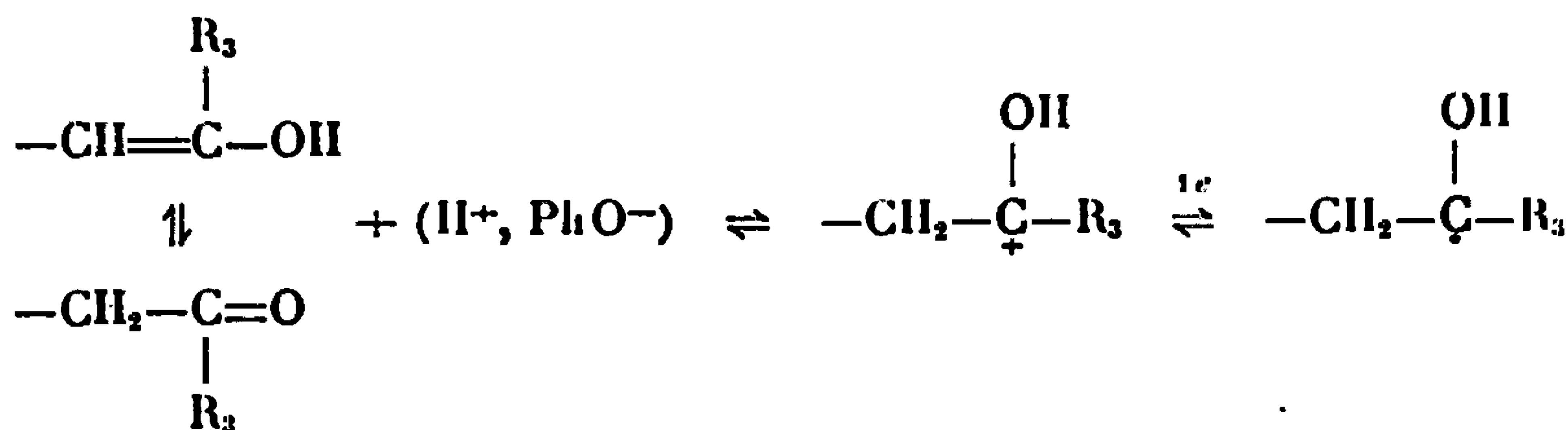
CHIMIE ORGANIQUE. — *Les ε-dicétones symétriques; préparation et réduction électrochimiques.* Note (*) de M. **Jacques Simonet**, transmise par M. Georges Champetier.

La réduction polarographique des cétones α, β-éthyléniques a été effectuée en milieux aqueux [([1]), ([2]), ([3])] et anhydre faiblement protique. La réduction à potentiel fixé conduit, quelle que soit la nature du milieu, presque exclusivement à des ε-dicétones :



La dicétone (IV), quelquefois instable, peut se cycliser pour conduire au cétol ou à ses produits de déshydratation.

La dimérisation spécifique du radical (II) en une dicétone (ou un diénol) avait été prévue ([4]). Effectivement, la réduction polarographique des cétones α, β-éthyléniques (*fig.* 1) en milieu anhydre protique, met en évidence l'existence d'une vague fortement cinétique à — 2,7 V (mécanisme E. C. E.), analogue à la vague observée pour une cétone saturée dans les mêmes conditions opératoires. Cette vague traduirait donc la réduction des dimères (III) ou (IV) :



Ainsi, en raison de son caractère cétonique saturé, la réduction polarographique de l'ε-dicétone (IV) ne devrait être possible qu'en milieu protique, selon une vague à 2 $\mathcal{F}$, à un potentiel voisin de — 2,7 V.

L'expérience montre qu'il n'en est rien. Des courbes de polarisation sont observées, en milieu aprotique et en milieu protique (*fig.* 2). Il est possible cependant de remarquer leur grande similitude avec celles déjà obtenues [([4]), ([5])] avec les cétones α, β-éthyléniques aliphatiques et aromatiques.

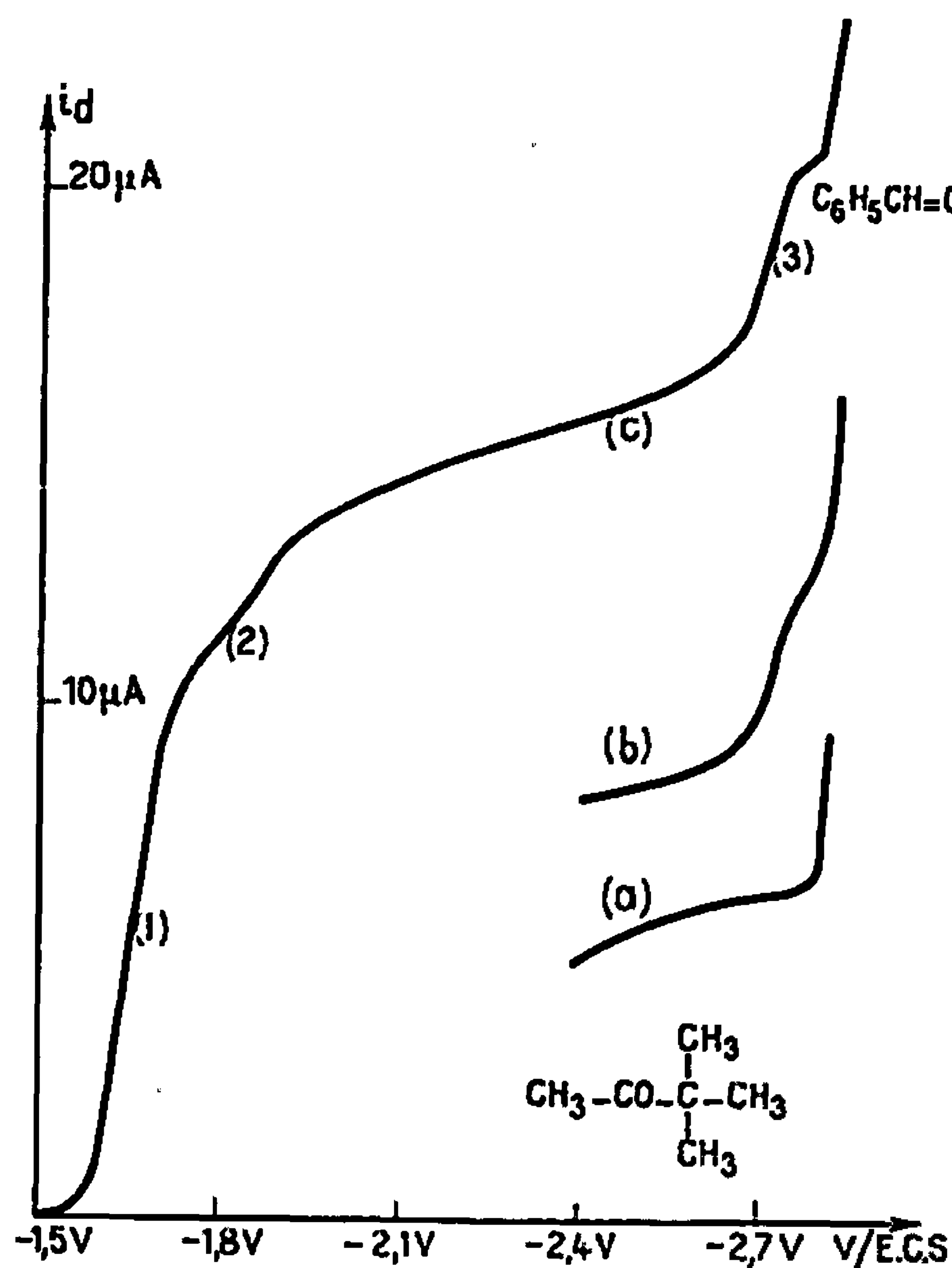


Fig. 1.

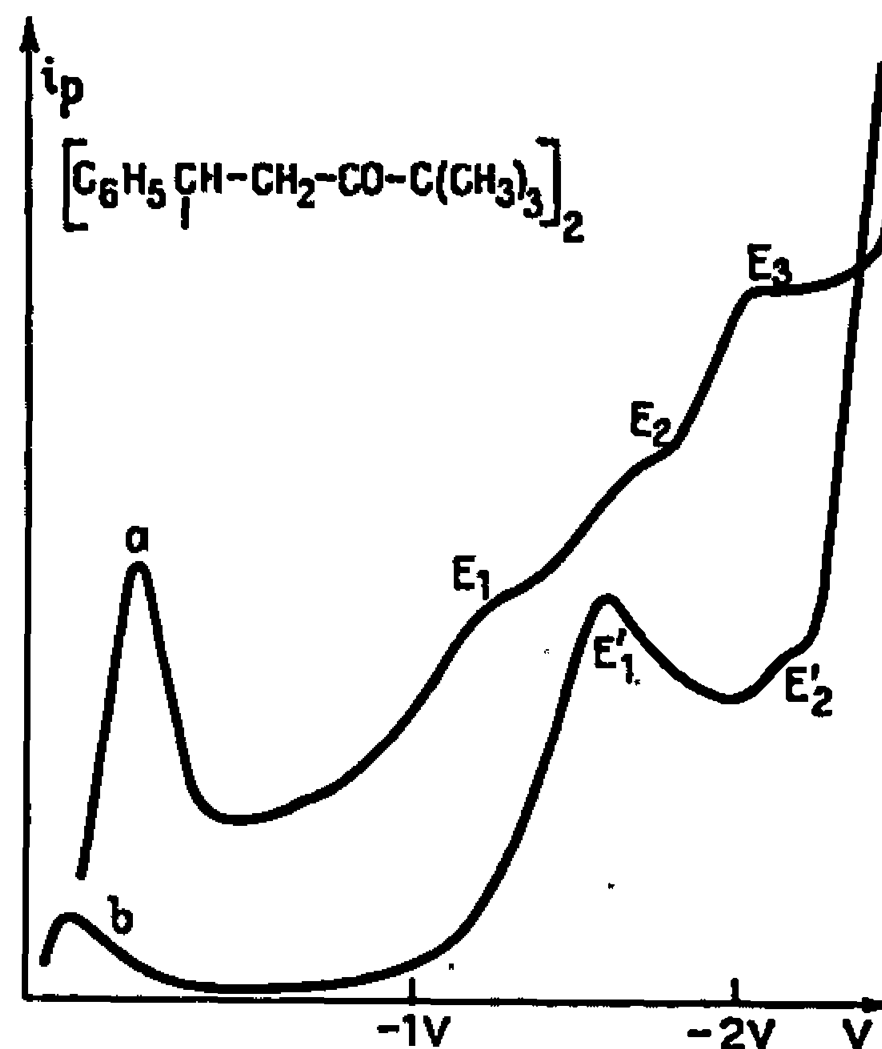


Fig. 2.

Fig. 1. — Réduction dans le diméthylformamide anhydre de la pinacoline et de la tertiobutylstyryleétone ($c = 4.10^{-3}$ M).

(*a*) Pinacoline en milieu aprotique (m = o);
(*b*) Pinacoline en milieu protique ($m = 6$);
(*c*) Tertiobutylstyryleétone en milieu protique (m = 6).

On désigne par *m* le rapport molaire [phénol]/[cétone] dans la solution.

Fig. 2. — Réduction (oscillopolarographie) de la tétraméthyl-2.2.9.9 diphényl-5.6 décanedione-3.8 (méso, F 214°C).

(*a*) en milieu aprotique (m = o);
(*b*) en milieu protique ($m = 3$).

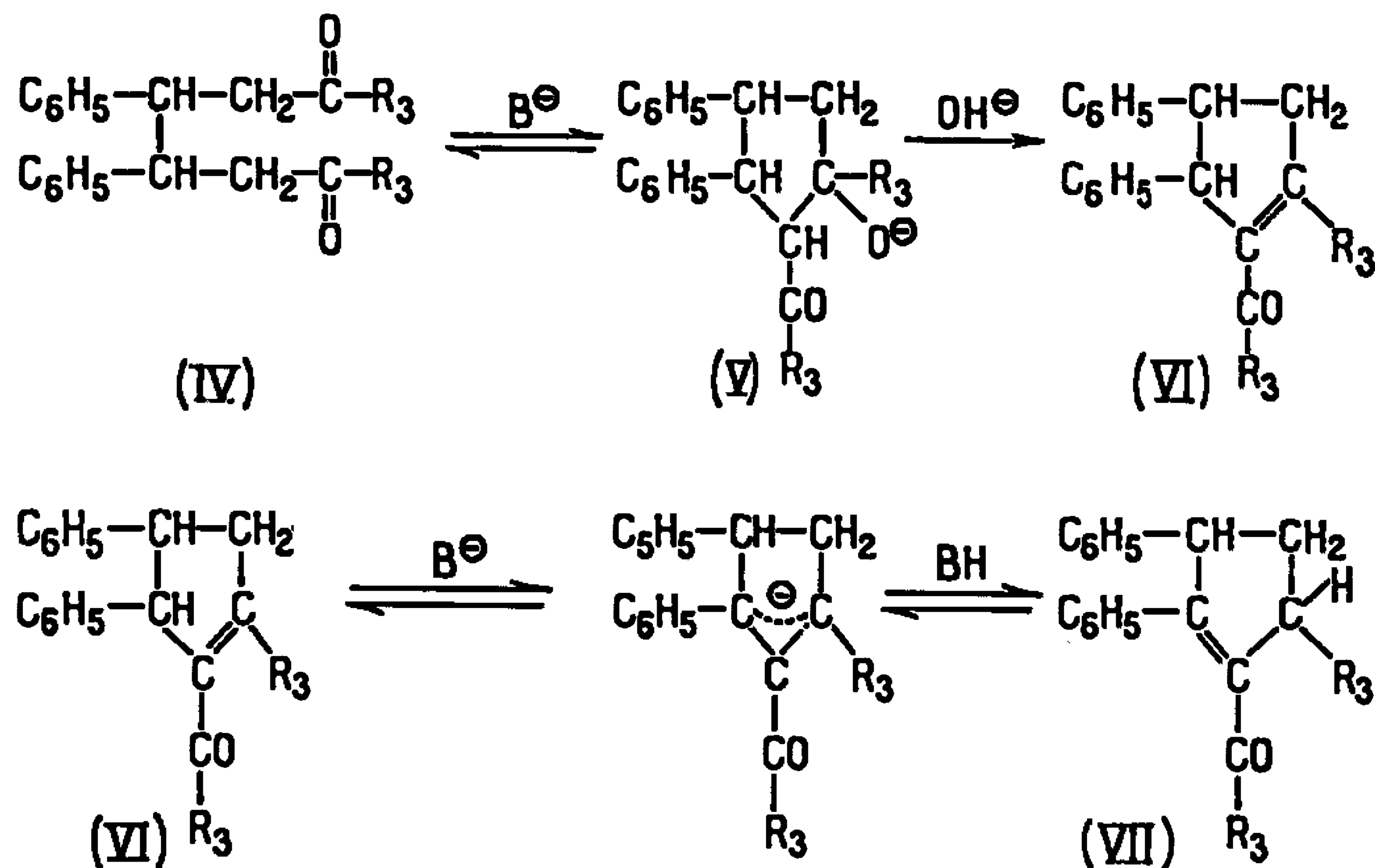
Les potentiels sont comptés par rapport à la couche de mercure, constituant l'anode; vitesse de balayage : 1 V/s.

a. Réduction en solvant aprotique. — Dans le cas où $R_1 = C_6H_5$ et $R_2 = H$, les trois stades de réduction observés (oscillopolarographie, courbes I/V) (*fig.* 2, courbe *a*) rappellent immédiatement les résultats acquis lors de la réduction, dans les mêmes conditions ([5]) des cétones du type



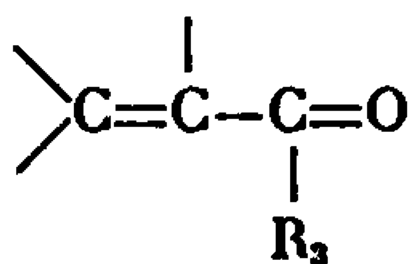
$$C_6H_5{-}CH{=}CR'{-}CO{-}R$$

Les potentiels des « pics » E_1, E_2 et E_3 en sont très proches, sinon identiques. Seul, le caractère très irréversible des stades de réduction peut être retenu comme différence fondamentale. Ainsi, les courbes de polarisation peuvent traduire la cyclisation de la dicétone (IV), suivie d'une isomérisation dans le milieu très basique entourant l'électrode.



La forme (VII) représente la délocalisation maximale du système conjugué et permet d'expliquer, du fait de son caractère plus électro-réductible, les courbes I/V obtenues.

b. Réduction en solvant protique. — Le milieu protique limite considérablement la formation des carbanions. La réaction d'isomérisation (VI) ⇌ (VII) n'est donc pratiquement plus possible. La courbe de polarisation ainsi obtenue (*fig.* 2, courbe *b*) en est la preuve. Les deux stades de réduction observés s'identifient également à ceux déjà décrits pour le groupement aliphatique [4] :



en milieu protique. La conjugaison de ce système avec le noyau aromatique a totalement disparu. De tels résultats ont été observés avec un grand nombre d'ε-dicétones quelle que soit la nature du diastéréoisomère (méso ou racémique). Dans les deux cas, la dicétone est très facilement régénérée de la solution électrolysée : cette réaction de cyclisation et isomérisation n'a donc lieu qu'au niveau de la surface de l'électrode, rendu très basique par l'existence des carbanions. Ces constatations sont intéressantes, car elles nous permettent de remarquer que lors de la réduction de la cétone (I), seul est présent, à l'électrode après dimérisation, le diénol (III), pour subir une nouvelle réduction. On écartera la possibilité de la présence de la

dicétone qui pourrait ainsi perturber, de façon complexe les courbes de polarisation. Il faudra donc considérer la zone de diffusion comme un milieu très énolisant. Un tel résultat, bien en accord avec Zuman (6), constitue une preuve sérieuse dans ce sens.

(*) Séance du 3 mai 1967.

(1) R. PASTERNAK, *Helv. Chim. Acta*, 31, 1948, p. 753.
(2) J. SIMONET, Travaux non publiés.
(3) YU. V. VODZINSKII et I. A. KORSHUNOV, *Z. Fiz. Khim.*, 27, 1953, p. 1152.
(4) J. SIMONET, *Thèse Docteur-Ingénieur*, Clermont, 1965.
(5) J. SIMONET, *Comptes rendus*, 238, 1966, p. 1546.
(6) P. ZUMAN et MICHL, *Nature*, 192, 1961, p. 655.

(Laboratoire de Chimie organique V,
Faculté des Sciences, E. N. S. C.,
71, boulevard Côte-Blatin, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)

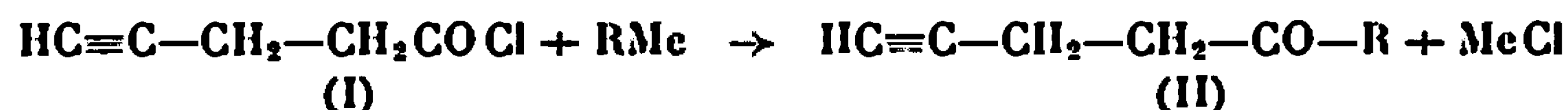
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la synthèse de cétones γ-acétyléniques.* Note (*) de MM. **René Gelin** et **Jean-Claude Hablot**, présentée par M. Georges Champetier.

Le chlorure de pentyne-4 oyle permet de préparer des cétones γ-acétyléniques par action d'organozinciques ou d'organocadmiens. La réaction de Friedel et Crafts donne une cétone γ-acétylénique ou son produit de cyclisation furannique.

La transformation des chlorures d'acides en cétones sous l'action des organozinciques est connue depuis Freund ([1]). Les composés organozinciques symétriques ou mixtes permirent à Blaise ([2]) de préparer un grand nombre de cétones, mais depuis 1936 on préfère les organocadmiens ([3]) sans influence sur la cétone formée. Quelques cétones éthyléniques ont été obtenues par action d'organocadmiens sur des chlorures d'acides éthyléniques ([4]).

Le chlorure de pentyne-4 oyle-1 réagit normalement avec les organozinciques ou les organocadmiens pour donner des cétones γ-acétyléniques (II). Les rendements sont généralement meilleurs avec les organocadmiens. La diminution du rendement avec les organozinciques peut être due à l'action catalytique du chlorure de zinc formé sur des réactions secondaires de condensation ou de polymérisation.

Nous avons ainsi préparé l'hexyne-1 one-5 et l'heptyne-1 one-5 à l'aide des organozinciques, l'octyne-1 one-5, la nonyne-1 one-5 et la propargylacétophénone à l'aide des organocadmiens.



$$\underset{\text{(I)}}{HC{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_2COCl} + RMe \rightarrow \underset{\text{(II)}}{HC{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_2{-}CO{-}R} + MeCl$$

(II *a*) $R = CH_3$, (II *b*) $R = C_2H_5$, (II *c*) $R = C_3H_7$, (II *d*) $R = C_4H_9$, (II *e*) $R = C_6H_5$

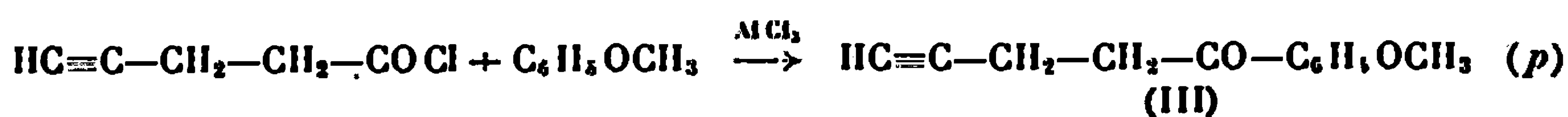
L'hexyne-1 one-5 (II *a*) a déjà été préparée par divers auteurs ([5]), l'heptyne-1 one-5 (II *b*) par Bohlmann et coll. ([6]), la phényl-1 pentyne-4 one-1 (II *e*), par Schulte et coll. ([7]), par d'autres voies.

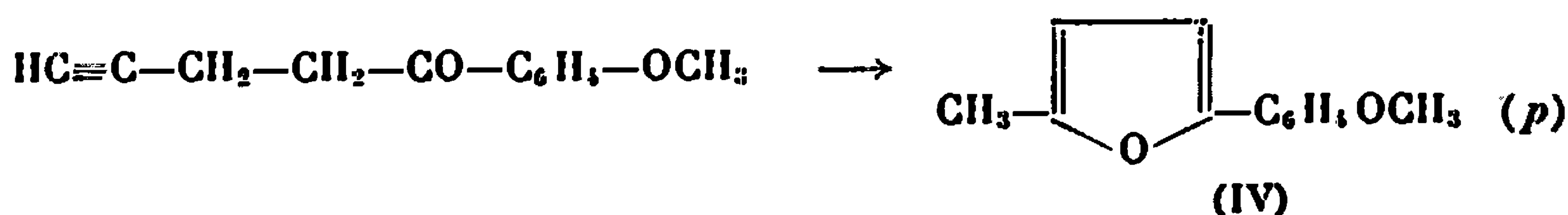
L'acylation de composés aromatiques par des chlorures d'acides insaturés conduit à des réactions complexes par suite de l'addition des hydrocarbures aromatiques sur les doubles (ou triples liaisons). En outre les chlorures d'acides s'additionnent sur les triples liaisons dans les conditions de la réaction de Friedel et Crafts, ce qui dans le cas du chlorure de pentynoyle conduit à une polymérisation.

L'acylation par le chlorure de pentyne-4 oyle ne nous a donné des résultats acceptables que dans le cas de l'anisol.

En opérant à — 80° on obtient la *p*-méthoxyphényl-1 pentyne-4 one-1 (III). A — 5° on isole seulement le produit de cyclisation de (III) qui est le *p*-méthoxyphényl-2 méthyl-5 furanne (IV) déjà décrit par Wilds

et Johnson [8] qui l'obtiennent par une autre voie. Cette cyclisation en milieu acide de cétones γ-acétyléniques avait été signalée par Colonge et Gelin [10]. A température plus élevée il ne se forme que des goudrons.





Pour la synthèse de l'hexyne-1 one-5 le diméthylzinc est préparé par action de l'iodure de méthyle sur le couple zinc-cuivre, dans l'acétate d'éthyle. La réaction avec le chlorure d'acide a lieu sous azote à 0° environ.

L'heptyne-1 one-5 est obtenue par action du diéthylzinc préparé suivant Noller [9]. La réaction avec le chlorure d'acide a lieu à 0° sous azote.

(II *a*) *Hexyne*-1 *one*-5 : Rdt 20 %; semicarbazone F 135°,5 [Litt. [5], 135-136°].

(II *b*) *Heptyne*-1 *one*-5 : Rdt 25 %; DNPH, F 128° [Litt. [6], 128°].

L'octyne-1 one-5, la nonyne-1 one-5 et la phényl-1 pentyne-4 one-1 sont obtenues par condensation d'un organocadmien sur le chlorure d'acide.

Les organocadmiens sont préparés par la réaction R—MgCl + $CdCl_2$. La condensation avec le chlorure d'acide est effectuée en milieu benzénique dans les conditions habituelles.

(II *c*) *Octyne*-1 *one*-5 : Rdt 46 %; $É_{12}$ 67°; n_D^{25} 1,4356; d_4^{25} 0,8952. Analyse : $C_8H_{12}O$, calculé %, C 77,37; H 9,14; trouvé %, C 77,55; H 9,44.

DNPH, F 97°. Analyse : $C_{14}H_{16}O_4N_4$, calculé %, C 55,25; H 5,30; N 18,41; trouvé %, C 55,38; H 5,51; N 18,33.

(II *d*) *Nonyne*-1 *one*-5 : Rdt 54 %; $É_{12}$ 82°; n_D^{25} 1,439; d_4^{25} 0,8839. Analyse : $C_9H_{14}O$, calculé %, C 78,21; H 10,21; trouvé %, C 77,99; H 10,16.

DNPH, F 60°. Analyse : $C_{15}H_{18}O_4N_4$, calculé %, N 17,60; trouvé %, N 17,76.

(II *e*) *Phényl*-1 *pentyne*-4 *one*-1 : Rdt 35 % ; F 66° (éthanol) [Litt. [7], 65-66°].

DNPH, F 177° [Litt. [7], 160°]. Analyse : $C_{17}H_{14}O_4N_4$, calculé %, C 60,35; H 4,17; N 16,56; trouvé %, C 60,34; H 4,31; N 16,98.

La réaction de Friedel et Crafts est effectuée dans le sulfure de carbone (0,1 mole des réactifs, 20 g d'$AlCl_3$ pour 300 ml de CS_2).

(III) *p-méthoxyphényl-1 pentyne-4 one-1* : Rdt 30 %; $É_1$ 130-140°; F 84-85° (éthanol). Analyse : $C_{12}H_{12}O_2$, calculé %, C 76,57; H 6,43; trouvé %, C 76,52; H 6,40.

Le spectre d'absorption infrarouge montre dans ce composé [comme dans les cétones γ-acétyléniques (II *a*, *b*, *c*, *d*, *e*)] une bande étroite et intense à 3 320 cm^{-1} [ν (≡C—H)] et une bande faible à 2125 cm^{-1} [ν (C≡C—)].

(IV) *p-méthoxyphényl-2 méthyl-5 furanne* : Rdt 25 %; $É_1$ 120-125°; F 46° [Litt. (8), F 45,5-46°].

Ce composé ne donne pas de dinitrophénylhydrazone et son spectre infrarouge ne contient plus les bandes à 3 320 et 2125 cm^{-1}, mais une bande intense à 1500 cm^{-1} [ν (C=C)].

Wilds et Johnson (8) signalent que ce composé mis en solution dans l'acide sulfurique donne une coloration brune qui devient jaune par dilution. Le composé (III) mis en solution à froid dans H_2SO_4 ne donne pas de coloration mais en chauffant légèrement on développe une coloration brune, et par dilution on observe une coloration jaune caractéristique comme avec (IV).

(*) Séance du 29 mai 1967.

(1) A. F. Freund, *Ann. Chem.*, 118, 1861, p. 3.
(2) E. E. Blaise, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (4), 9, 1911, p. 1.
(3) H. Gilman, R. E. Fothergill et H. H. Parker, *Rec. Trav. Chim.*, 48, p. 751.
(4) M. Langlais, A. Buzas, G. Soussan et P. Fréon, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2920.
(5) T. E. Gardner et W. H. Perkin, *Chem. Soc.*, 91, 1907, p. 851; J. Colonge et R. Gelin, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1186.
(6) F. Bohlmann, H. J. Mannhardt et H. G. Viehe, *Chem. Ber.*, 88, 1955, p. 361.
(7) K. E. Schulte, J. Reisch et A. Mock, *Arch. Pharm.*, 295, 1962, p. 627.
(8) A. L. Wilds et T. L. Johnson, *J. Amer. Soc.*, 67, 1945, p. 286.
(9) *Synth. Org.*, Masson, Paris, 1949, p. 295.
(10) J. Colonge et R. Gelin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1954, p. 208.

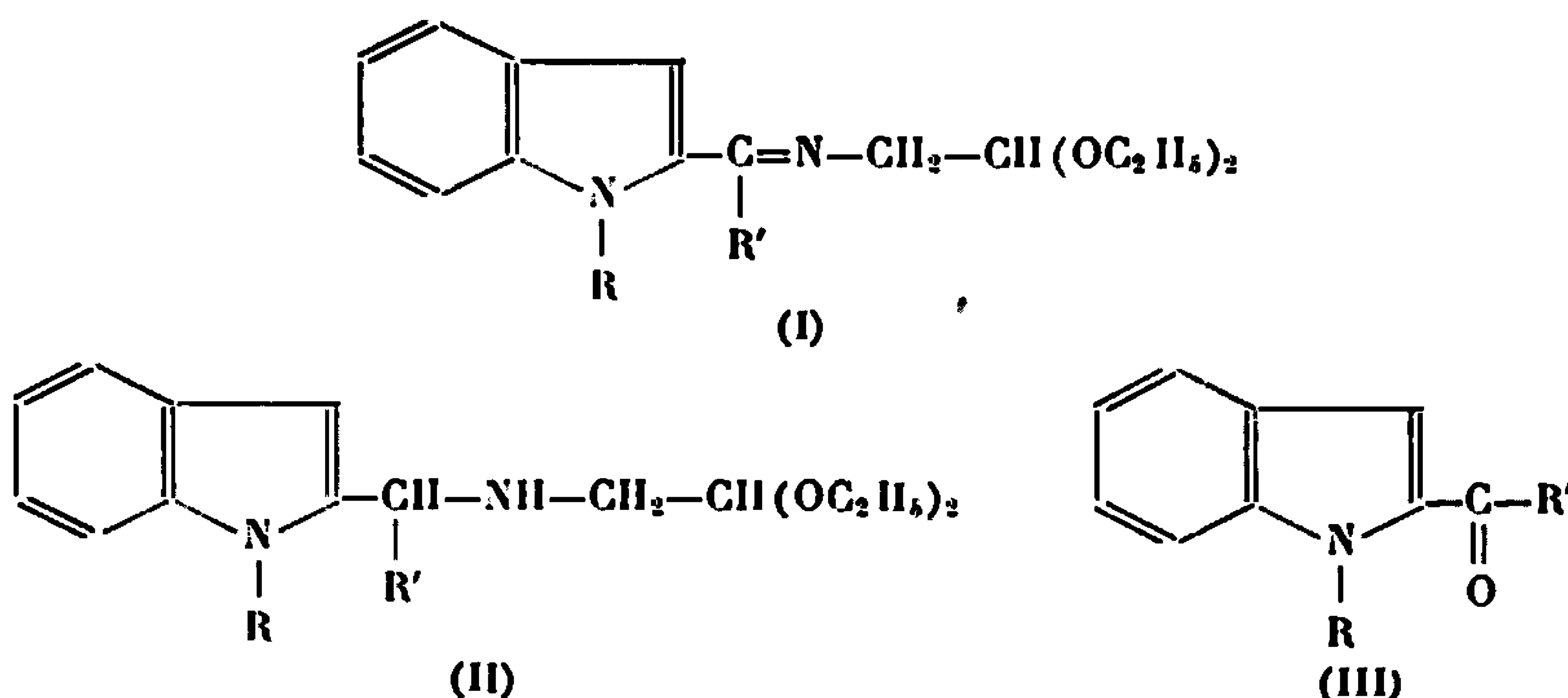
(Institut National des Sciences appliquées de Lyon,
Laboratoire de Chimie organique,
20, avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de β-carbolines à partir d'aminoacétals.* Note (*) de Mme Francine Chastrette, présentée par M. Henri Normant.

Nous présentons une méthode permettant d'obtenir directement des β-carbolines, par cyclisation de méthylène aminoacétals. Quelques dérivés sont décrits.

Parmi les nombreuses méthodes de synthèse des carbolines, on peut distinguer les méthodes de fermeture du cycle pyrrolique (extension de la synthèse des indoles) et les méthodes de fermeture du cycle pyridinique, à partir d'un noyau indolique déjà formé ([1]). La grande majorité de ces dernières utilise des indoles substitués en 3, plus faciles d'accès en général, qui sont cyclisés en 2. Or la position 3 de l'indole étant la plus réactive, nous nous sommes attachés à préparer des dérivés de l'indole substitués en 2 qui se cycliseraient en 3. Il existe déjà de telles synthèses de carbolines, mais elles sont limitées à des cas particuliers : synthèse d'une benzocarboline, la sempervirine, par Stevens ([2]), synthèse très largement étudiée d'oxo-1 dihydro-1.2 β-carbolines à partir d'amidoacétals par Kermack, Perkin et Robinson ([3]). Cependant les oxodihydrocarbolines sont difficiles à réduire et l'on obtient les carbolines correspondantes avec de faibles rendements.

Nous avons entrepris d'étudier la cyclisation d'aminoacétals de forme (I) et (II) qui seraient susceptibles de donner directement des dihydro-1.2 β-carbolines ou des carbolines entièrement aromatiques. Malgré l'analogie avec la synthèse des isoquinoléines, aucune réaction de ce genre n'avait été tentée dans la série de l'indole.

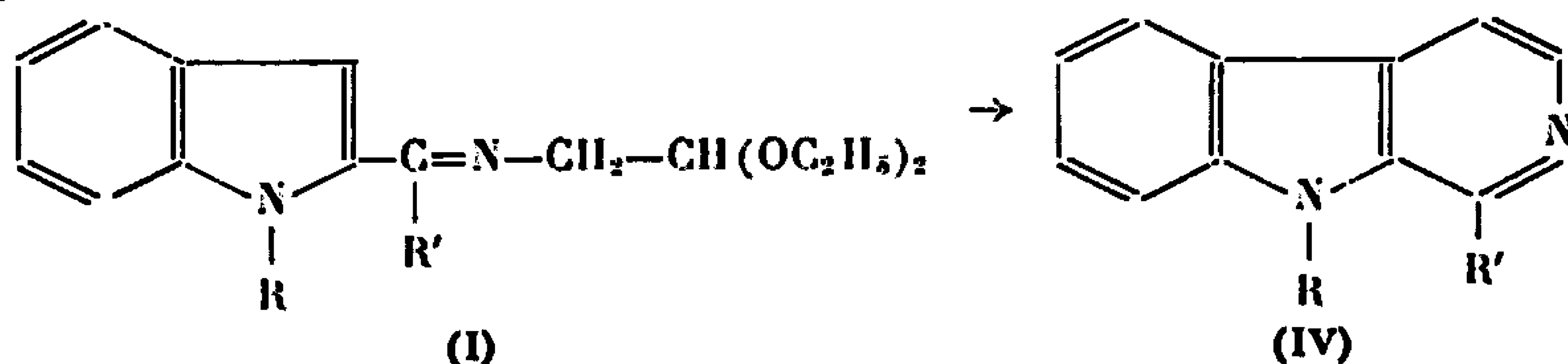


Pour faire la synthèse des dérivés (I) et (II) nous sommes partis d'indoles substitués (III). Le N-méthyl acétyl-2 indole (III) ($R = R' = CH_3$) préparé selon ([5]) se condense assez difficilement avec le diéthylaminoacétal. Un chauffage à reflux dans le xylène ou le toluène avec extraction azéotropique de l'eau formée n'a pas donné plus de 15 % de rendement.

Avec le chlorure de zinc comme catalyseur on obtient 60 % de rendement, et l'on récupère 20 % du produit de départ. Le méthylène aminoacétal obtenu (III) ($R = R' = CH_3$) est une huile. $É_{0,05}$ 135°, n_{20}^{D} 1,5720. Analyse : calculé %, C 70,80; H 8,39; N 9,71; trouvé %, C 71,07; H 8,53; N 10,46.

La réduction de l'acétal précédent par l'hydrure double de lithium et d'aluminium dans l'éther donne l'acétal (II) ($R = R' = CH_3$) avec 70 à 80 % de rendement. $É_{0,02}$ 65-70°. n_{20}^{D} 1,5390. Analyse : calculé %, C 70,31; H 9,02; N 9,65; trouvé %, C 69,74; H 8,73; N 9,59.

Cyclisation. — La cyclisation des méthylaminoacétals (II), analogue à la synthèse des isoquinoléines à partir des benzylaminoacétals par BF_3 (6) ne s'est pourtant pas faite, malgré divers essais avec différents solvants et plusieurs autres réactifs de cyclisation. Pour la cyclisation des méthylène aminoacétals (I), nous avons essayé sans succès les divers agents utilisés dans la synthèse des isoquinoléines par la méthode de Pommeranz-Fritsch [(7), (8)] ou dans son application à d'autres séries [(9), (10)], ainsi que BF_3. C'est alors que nous avons utilisé un des réactifs employés par Perkin et Robinson (3) pour la synthèse des oxodihydro β-carbolines : l'éthanol saturé de gaz chlorhydrique, à 45°. Ce réactif nous a permis d'isoler le produit attendu (IV *a*) ($R = R' = CH_3$) avec un bon rendement, supérieur à la moyenne de ceux de la synthèse de Pommeranz-Fritsch qui ne donne 50 % d'isoquinoléines que dans les meilleurs cas. Nous travaillons actuellement à l'extension de ces résultats à des cas analogues.



(I) (IV)

Mode opératoire : On chauffe 10 g d'acétal (I) ($R = R' = CH_3$) pendant 15 mn à 45° avec 100 ml d'éthanol fraîchement saturé de gaz chlorhydrique. Après repos plusieurs jours au réfrigérateur, on ajoute avec précaution environ 100 ml d'ammoniaque à 10 % de façon que le pH reste acide. On essore le précipité formé, on le triture avec assez d'ammoniaque à 10 % pour que le milieu soit franchement alcalin. On essore et recristallise dans le cyclohexane. Rdt 53 %. F (séché à l'air) 88-95°; F (anhydre) 100-102°. Après plusieurs recristallisations et séchage sous vide on obtient des aiguilles blanches, F 104-105°. Analyse : calculé %, C 79,56; H 6,16; N 14,28; trouvé %, C 79,46; H 6,20; N 14,23. Le point de fusion de ce produit est identique à celui de la diméthyl-1.9 β-carboline ou ind. N-méthylharmane (11) : F (séché à l'air) 95°; F (anhydre) 102-103°. Son spectre ultraviolet est identique au spectre décrit (12) du même

produit. Nous avons établi son spectre infrarouge. Le tableau ci-dessous résume les valeurs observées en ultraviolet et en infrarouge, ainsi que pour les produits décrits plus bas.

La réduction de la diméthyl-1.9 β-carboline par le sodium dans le *n*-butanol à reflux donne la tétrahydro-1.2.3.4 diméthyl-1.9 β-carboline (V) correspondante, F (éther de pétrole) 111-112°. Analyse : calculé %, C 77,96; H 8,05; N 13,99; trouvé %, C 77,93; H 8,20; N 14,07. Le spectre ultraviolet de ce produit est très analogue à celui de la méthyl-1 tétrahydro-1.2.3.4 β-carboline ou tétrahydroharmane [13].

La position 1 très réactive de la diméthyl-1.9 β-carboline peut être oxydée par l'oxyde de sélénium dans le xylène à 135°. On obtient 45 % d'un aldéhyde non encore décrit (IV *b*) (R = CH_3, R' = CHO). F (benzène) 130°, poudre jaune. Analyse : calculé %, C 74,27; H 4,79; N 13,33; trouvé %, C 73,98; H 5,60; N 13,25.

La structure de cet aldéhyde est confirmée par son oxydation en acide correspondant (IV *c*) (R = CH_3, R = COOH), par l'oxyde d'argent à froid. F (eau) 146-147° avec décarboxylation. Analyse : calculé %, C 69,01; H 4,46; N 12,38; trouvé %, C 69,45; H 5,08; N 12,44. Cet acide, qui n'avait pas encore été décrit, se décarboxyle facilement en méthyl-9 β-carboline ou ind. N-méthyl norharmane déjà décrit [3], F 109°, (IV *d*) (R = CH_3, R' = H).

Carboline.	Infrarouge (nujol) (cm^{-1}). ν_{NH}	$\nu_{C=O}$	ν_{noyau}	Ultraviolet (éthanol). λ (Å).	log ε.
(IV *a*) (R = CH_3, R' = CH_3)	–	–	1619	2 375	4,58
	–	–	1560	2 420	4,59
	–	–	–	2 890	4,29
	–	–	–	3 435	3,73
	–	–	–	3 580	3,74
(IV *b*) (R = CH_3, R' = CHO)	–	–	–	2 230	4,46
	–	1685	1620	2 620	4,18
	–	–	1575	2 900	4,22
	–	–	1535	3 610	3,43
(IV *c*) (R = CH_3, R' = COOH)	–	–	1620	2 200	4,42
	–	–	1590	2 610	4,45
	–	1655	1575	2 900	4,05
	–	–	1510	3 075	4,04
(V)	3 305	–	1613	2 275	4,54
	–	–	1600	2 850	3,85
	–	–	1560	–	–

(*) Séance du 5 juin 1967.

(1) A. R. Katritzky, *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Academic Press, 3, 1964, p. 79-207; R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, John Wiley and Son, 7, 1961, p. 237-343.

(2) T. S. Stevens, *Recent Work on Naturally Occurring Nitrogen Heterocyclic Compounds* [*Chem. Soc.* (London), Spec. Publ. n° 3, 1955, p. 19].

([3]) W. H. Perkin et R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 115, 1919, p. 933; W. O. Kermack, W. H. Perkin et R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 119, 1921, p. 1602.
([4]) R. H. F. Manske, W. H. Perkin et R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 1927, p. 1.
([5]) O. Diels et A. Köllisch, *Chem. Ber.*, 44, 1911, p. 263.
([6]) N. Vinot, *Annales de Chimie*, 13, n° 3, 1958, p. 461-495.
([7]) *Organic Reactions*, John Wiley and Son, 6, 1951, p. 191.
([8]) E. Schlittler et J. Müller, *Helv. Chim. Acta*, 31, 1948, p. 914.
([9]) W. Hertz et S. Tocker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6355.
([10]) W. Hertz et Lin-Tsai, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 5122.
([11]) E. Späth et E. Lederer, *Chem. Ber.*, 63, 1930, p. 2102.
([12]) G. G. Doig, J. D. London et P. Mc Closkey, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 3912.
([13]) A. P. Gray, E. E. Spinner et C. J. Cavallito, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 2796.

(*Laboratoire de Travaux pratiques de Chimie organique,*
Bâtiment F, 9, *quai Saint-Bernard, Paris,* 5e.)

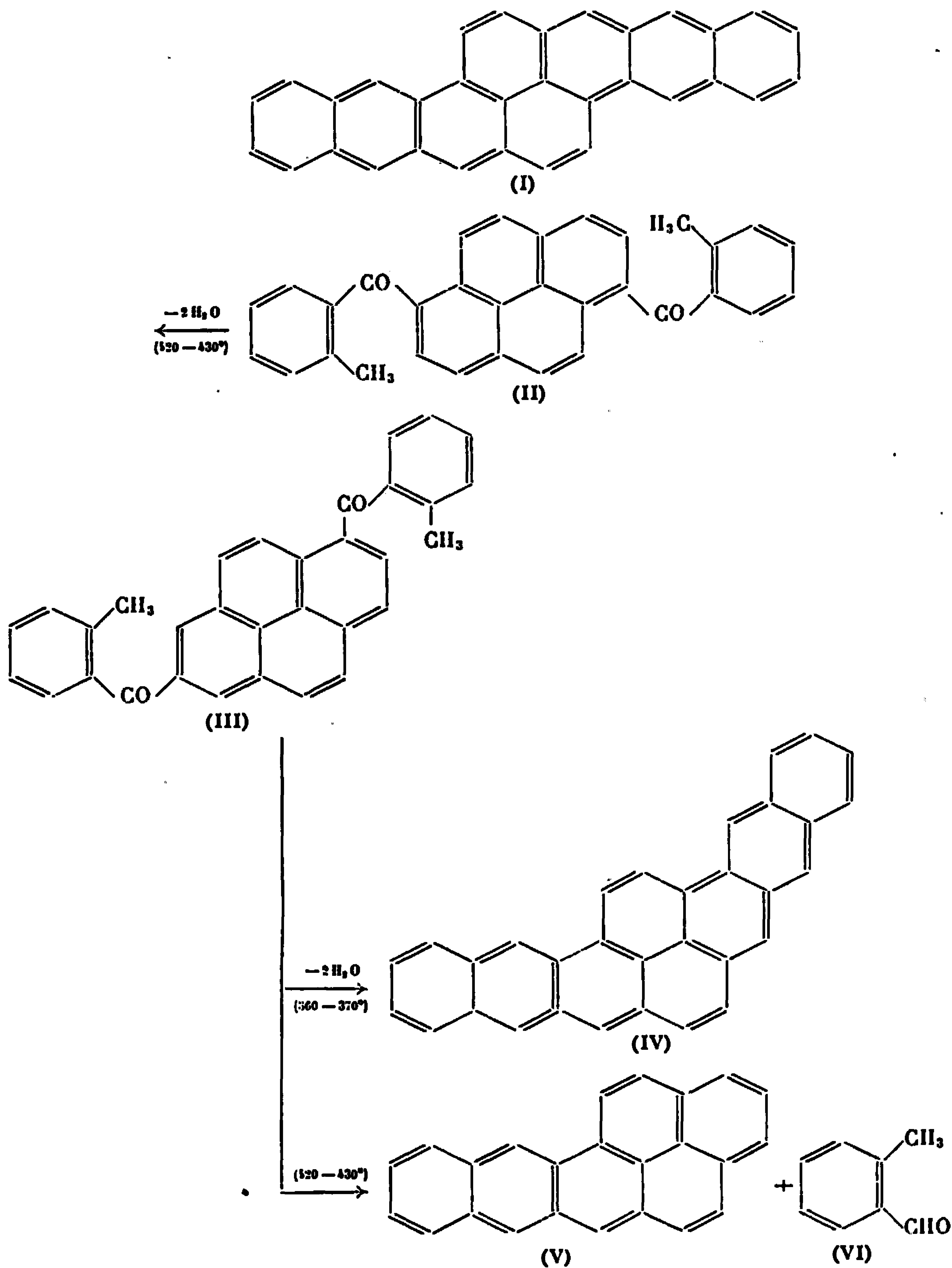
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle synthèse du dinaphto* (2.3-*a* : 2'.3'-*h*) *pyrène et du dinaphto* (2.3-*a* : 2'.3'-*i*) *pyrène, et sur une réaction d'Elbs anormale.* Note (*) de MM. **Nguyen P. Buu-Hoï, Jean-Pierre Hoeffinger** et **Pierre Jacquignon**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Le dinaphto(2.3-*a* : 2'.3'-*h*)pyrène a été préparé par une double cyclodéshydratation d'Elbs effectuée sur le di(*o*-toluoyl)-3.8 pyrène; à partir du di(*o*-toluoyl)-3.10 pyrène isomère, on obtient, selon la température de pyrolyse, soit un mélange d'aldéhyde o-toluique et de naphto(2.3-*a*)pyrène, soit, en très faibles quantités, le dinaphto(2.3-*a* : 2'.3'-*i*)pyrène attendu.

Lacassagne, Zajdela et l'un de nous ([1]) ont montré que le dibenzo (*a*, *h*) pyrène et le dibenzo (*a*, *i*) pyrène sont des hydrocarbures plus cancérogènes que le benzo (*a*) pyrène; d'autre part, le naphto (2.3-*a*) pyrène, qui possède dans sa molécule un enchaînement tétracyclique linéaire, est moins actif que le benzo (*a*) pyrène ([2]), et, d'une manière générale, les hydrocarbures de type naphtacénique sont peu cancérogènes, ou pas du tout ([3]). Il était alors, intéressant d'étudier les propriétés du dinaphto (2.3-*a* : 2'.3'-*h*) pyrène (I) et du dinaphto (2.3-*a* : 2'.3'-*i*) pyrène (IV), hydrocarbures étroitement apparentés au dibenzo (*a*, *h*) pyrène et au dibenzo (*a*, *i*) pyrène respectivement, mais dont la molécule comporte dans l'un et l'autre cas, deux enchaînements naphtacéniques.

Nous avons ainsi été amenés à examiner les méthodes concevables pour la synthèse des deux hydrocarbures (I) et (IV), et nous décrivons dans la présente Note les résultats intéressants obtenus en ce qui concerne l'application de la réaction d'Elbs à de telles synthèses. Dans le cas de l'isomère (I), la cétone de départ la plus commode à préparer est le *di* (*o-toluoyl*)-3.8 *pyrène* (II); dans celui de l'isomère (IV), c'est le *di* (*o-toluoyl*)-3.10 *pyrène* (III). Ces deux dicétones ont été synthétisées de la façon suivante à partir du pyrène : Dans une solution de 20 g de pyrène et 40 g de chlorure d'aluminium dans du tétrachloréthane (200 cm³), on ajoute, à la température ordinaire et sous agitation, 28 g de chlorure d'*o*-toluoyle, et, après 5 h, on décompose le mélange réactionnel avec de l'acide chlorhydrique dilué; après entraînement du solvant à la vapeur d'eau, on obtient un solide qu'on reprend par l'acide acétique bouillant (300 cm³), ce qui permet d'isoler, d'une part la dicétone (II) insoluble, et d'autre part, la dicétone (III) soluble, qui cristallise du filtrat acétique refroidi. Après recristallisation dans le xylène, on aboutit ainsi à 7 g de la *dicétone* (II), laquelle se présente sous forme de paillettes brillantes jaune pâle, F 254°, donnant avec l'acide sulfurique une halochromie écarlate ($C_{32}H_{22}O_2$, calculé %, C 87,64 et H 5,06; trouvé %, C 87,84 et H 5,29); la *dicétone* (III), plus abondante (16 g), constitue également des paillettes jaune pâle, F 169°, se dissolvant dans l'acide sulfurique avec une coloration rouge ($C_{32}H_{22}O_2$,

calculé %, C 87,64 et H 5,06; trouvé %, C 87,60 et H 5,24). Des eaux mères de la préparation de la dicétone (III), on retire un peu d'(*o-toluoyl*)-3 *pyrène*, F 140° ([4]); l'emploi du sulfure de carbone comme solvant dans la réaction de Friedel et Crafts précédente ([3]) s'est révélé moins avantageux [Rdt 7,8 g du composé (II), mais 11,5 g seulement de son isomère (III) et moins pratique], et il en est de même avec le chlorure de méthylène et le nitrobenzène.



Lorsqu'on chauffe le di (*o*-toluoyl)-3.8 pyrène à 420-430° sous la pression ordinaire pendant 45 mn, une double cyclodéshydratation d'Elbs se produit, et le produit non volatil de cette réaction, lavé à l'*o*-dichlorobenzène puis au benzène, sublimé sous vide, et enfin recristallisé plusieurs fois dans le trichlorobenzène, fournit le *dinaphto* (2.3-*a* : 2'.3'-*h*) *pyrène* sous forme de paillettes bleu indigo, F 460°, donnant une halochromie brun jaune avec l'acide sulfurique; cet hydrocarbure avait été synthétisé par Clar ([6]) d'une manière plus laborieuse à partir du pyrène et de l'anhydride phtalique. Les rendements que nous avons enregistrés sont, en ce qui concerne notre méthode, de l'ordre de 5 % en hydrocarbure (I) pur; signalons également l'obtention de *traces* d'aldéhyde *o*-toluique parmi les produits volatils de la pyrolyse.

Quant au di (*o*-toluoyl)-3.10 pyrène, des pyrolyses pratiquées dans les mêmes conditions que ci-dessus ne nous ont fourni que des produits anormaux de réaction : d'une part, une huile volatile $É_{15}$ 80°, que nous avons pu identifier à l'*aldéhyde o-toluique* (VI) par ses propriétés et par les caractéristiques de sa *semi-carbazone* (paillettes incolores, F 212°; $C_9H_{11}ON_3$, calculé %, N 23,71; trouvé %, N 23,70); d'autre part, un résidu solide, qui, recristallisé dans l'α-méthylnaphtalène, fournit des prismes orangé, F 270°, donnant une halochromie brun rouge avec l'acide sulfurique ($C_{24}H_{14}$, calculé %, C 95,33 et H 4,67; trouvé %, C 95,18 et H 4,61), et que nous avons identifié avec le *naphto* (2.3-*a*) *pyrène* (V) ([7]). Ainsi, dans les conditions expérimentales précédentes, la pyrolyse de la dicétone (III) est accompagnée d'une fission de l'un des deux groupements o-toluoyle. Pour aboutir au produit normal de la réaction, c'est-à-dire au *dinaphto* (2.3-*a* : 2'.3'-*i*) *pyrène* (IV), il nous a fallu abaisser la température de la pyrolyse à 360-370° : dans ce cas, nous avons obtenu, avec des rendements très faibles (2 %), l'hydrocarbure (IV) cherché, cristallisant de l'α-méthylnaphtalène en paillettes jaune, F 420°, donnant avec l'acide sulfurique une halochromie brun virant au vert, puis au bleu. Ce composé avait été obtenu par Clar ([6]) par une méthode analogue à celle qui lui a servi pour la préparation de l'hydrocarbure isomère (I).

En conclusion, on peut dire que si la réaction d'Elbs peut servir à la synthèse aussi bien de l'hydrocarbure (I) que de son isomère (IV), il s'avère qu'elle est plus facile à réaliser dans le premier cas, la pyrolyse de la dicétone (III), de structure moins symétrique que celle de la dicétone (II), s'accompagnant, aux températures élevées, d'une rupture de la molécule, avec formation d'aldéhyde *o*-toluique; dans la pyrolyse de la dicétone (II), ce mode de rupture, bien que décelable, ne se produit que dans d'infimes proportions.

(*) Séance du 5 juin 1967.

([1]) A. Lacassagne, N. P. Buu-Hoï et F. Zajdela, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 95.
([2]) A. Lacassagne, N. P. Buu-Hoï et F. Zajdela, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3547.

(3) *Voir*, par exemple, A. et B. PULLMAN, *Cancérisation par les substances chimiques et structure moléculaire*, Masson, Paris, 1955; N. P. BUU-HOÏ, *Cancer Research*, 24, 1964, p. 1511.

(4) J. W. COOK et C. L. HEWETT, *J. chem. Soc.*, 1933, p. 403.

(5) *Cf.* H. VOLLMANN, H. BECKER, M. CORELL et H. STREECK, *Liebig's Ann. der Chem.*, 531, 1937, p. 1.

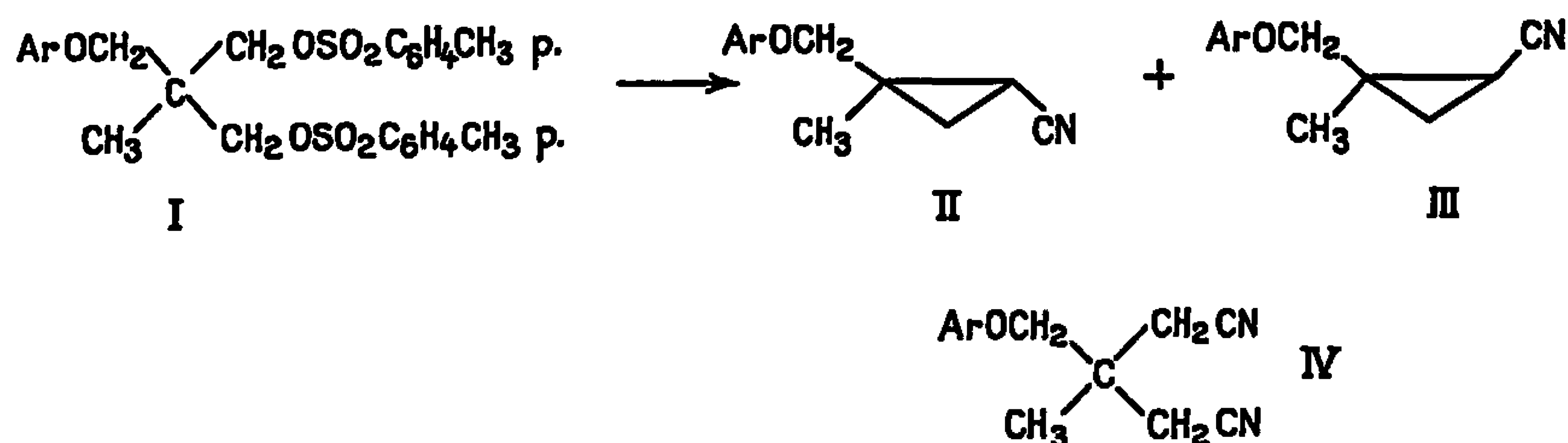
(6) E. CLAR, *J. chem. Soc.*, 1949, p. 2013.

(7) *Cf.* N. P. BUU-HOÏ, D. LAVIT, P. JACQUIGNON et O. CHALVET, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 77, 1958, p. 462.

(*Institut de Chimie des Substances naturelles du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Effet de solvants sur la réaction de bistosylates à structure néopentylique avec le cyanure de sodium.* Note (*) de Mmes JACQUELINE SEYDEN-PENNE, MARIE-CLAUDE ROUX-SCHMITT et CHRISTIANE GIBERT, présentée par M. Henri Normant.

Nous avons montré [1] que la réaction des bistosylates des aryloxyméthyl-2 méthyl-2 propanediols-1.3 (I) avec le cyanure de sodium conduisait à un mélange de cyclopropanecarbonitriles stéréoisomères (II et III) en proportions correspondant à leur équilibre thermodynamique, accompagnés de glutaronitrile (IV).



Nous étudierons ici l'influence du milieu sur le temps de la réaction et la proportion des différents composés obtenus. Nous étendrons ce travail à la réaction du bistosylate du phényl-2 méthyl-2 propanediol-1.3 avec le cyanure de sodium dans les mêmes conditions.

1. IDENTIFICATION ET DOSAGE DES PRODUITS OBTENUS. — L'identification des composés (II), (III) et (IV) ($Ar = C_6H_5$) est déjà décrite [1].

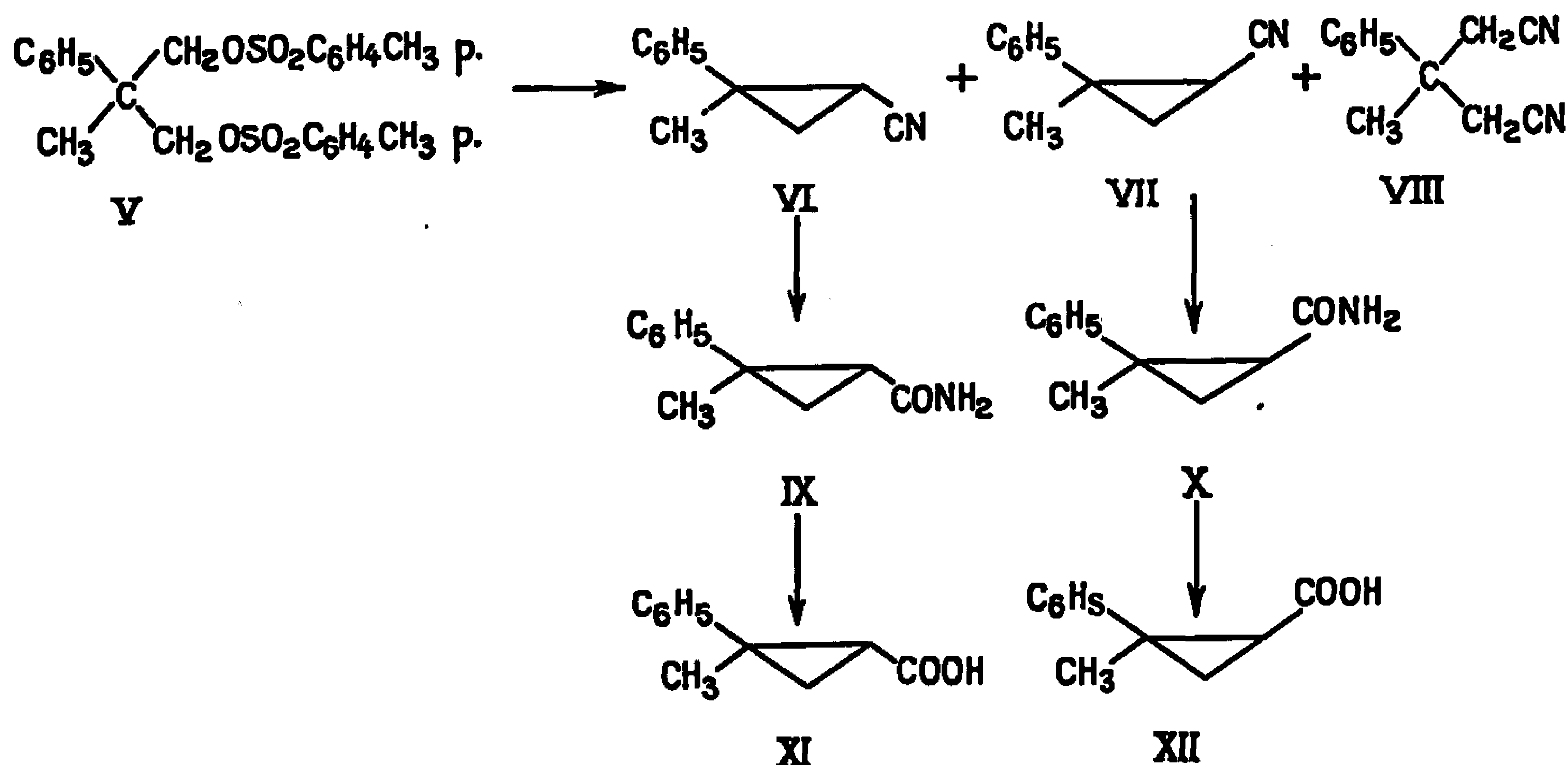
Le temps de réaction est déterminé par Résonance Magnétique Nucléaire (R. M. N.) : lorsque le spectre du produit brut de la réaction, effectué dans la pyridine (tétraméthylsilane étalon interne, appareil « Varian A 60 »), ne présente plus de signal à $\tau = 5{,}70$ ($\underline{CH_2}OSO_2$) et 7,8 ($C_6H_4\underline{CH_3}$), celle-ci est considérée comme terminée. Les proportions molaires de (II), (III) et (IV) ($Ar = C_6H_5$) sont obtenues par intégration des signaux $\tau = 6{,}25$ ($C_6H_5O\underline{CH_2}$) de (III), $\tau = 5{,}97$ ($C_6H_5O\underline{CH_2}$) de (II) et $\tau = 7{,}12$ ($\underline{CH_2}CN$) de (IV).

Le rapport molaire glutaronitrile/cyclopropanecarbonitriles est constant tout au long de la réaction.

La réaction du bistosylate du phényl-2 méthyl-2 propanediol-1.3 (V) avec NaCN conduit également au mélange de cyclopropanecarbonitriles (VI) et (VII) et au glutaronitrile (VIII). Ceux-ci sont séparés par chromatographie préparative en phase vapeur sur colonne « Carbowax 20 M » à 10 % [12] et sont également caractérisés par R. M. N.

Le nitrile (VI), en présence de soude et d'eau oxygénée à froid ou de potasse hydroalcoolique au reflux, conduit à l'amide (IX) qui, par action de la potasse dans l'éthylèneglycol, donne l'acide (XI) identique à l'acide phényl-2 méthyl-2 cyclopropanecarboxylique F 52°,5 de Smejkal et Farkas ([2]).

Le nitrile (VII) (25 % du mélange de cyclopropanecarbonitriles par intégration du chromatogramme analytique) est traité par la soude et l'eau oxygénée : il se forme alors l'amide (X) pur qui est transformé en acide (XII) par le nitrite de butyle dans le diméthylformamide ([3]) — identique à l'acide F 102° des auteurs tchèques (superposition des spectres de R. M. N., point de fusion mélangé) ([13]).



Les spectres de R. M. N. de ces dérivés sont en accord avec leur structure (déplacement chimique des méthyles, effets de solvants) ([4]) et sont portés dans le tableau I.

Tableau I.

	τ(CH₃).			$\Delta^{CCl_4}_{C_6H_6}$	$\Delta^{CCl_4}_{C_5H_5N}$
	CCl_4.	C_6H_6.	C_5H_5N.	[τ(C_6H_6) — τ(CCl_4)].	τ(C_5H_5N) — τ(CCl_4)]
(VI).......	8,39	8,66	8,48	+0,27	+0,09
(VII).......	8,62	9,14	8,72	+0,52	+0,10
(IX).......	8,49 (*)	8,41	8,26	—0,08	—0,23
(X)........	8,59 (*)	8,84	8,67	+0,25	+0,08
(XI).......	8,41	8,49	8,29	+0,08	—0,12
(XII)......	8,58	9,23	8,60	+0,65	+0,02

(*) Mesuré dans $CDCl_3$.

Le temps de réaction et la proportion de (VI + VII) et de (VIII) sont déterminés comme précédemment par R. M. N. dans la pyridine. Le tosylate (V) est caractérisé par deux signaux τ = 5,57 ($\underline{CH_2}OSO_2$) et τ = 7,8 ($C_6H_4\underline{CH_3}$), les cyclopropanecarbonitriles par les singulets à τ = 8,47 ($\underline{CH_3}$

cis du CN) et $\tau = 8{,}8$ ($\underline{CH_3}$ *trans* du CN), le glutaronitrile par le signal à $\tau = 6{,}8$ ($\underline{CH_2}CN$).

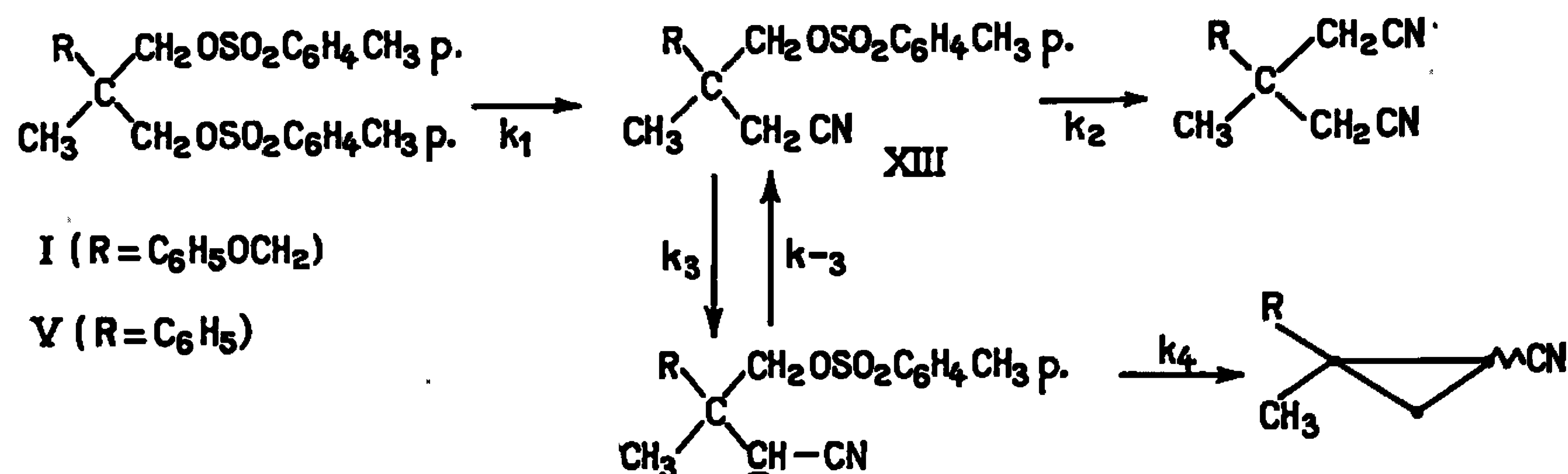
2. RÉSULTATS (*voir* tableau II). — Dans l'éthanol et le propanol, les tosylates (I ; Ar = C_6H_5) et (V) sont inattaqués. Dans l'éthylèneglycol, préconisé par Nelson et coll. ([5]) pour la synthèse du diméthyl-2.2 cyclopropanecarbonitrile, on n'observe pas de réaction à une température inférieure à 120°. A température plus élevée, on obtient des mélanges que nous n'avons pas pu analyser. Nous avons donc employé le diméthylsulfoxyde (D. M. S. O.) et le diméthylformamide (D. M. F.) dans lesquels Sugihara et coll. ([6]) avaient déjà obtenu des cyclopropanes et l'hexaméthylphosphotriamide (H. M. P. T.) où Caubère ([7]) a aisément cyclisé le chloro-4 butyronitrile en cyclopropanecarbonitrile. Dans le tableau II sont portés les résultats pour (I; Ar = C_6H_5) et (V) successivement.

TABLEAU II.

Tosylate.	Solvant.	Rapport molaire NaCN/I ou (V).	Temps de réaction (h.).	% de (IV) ou de (VIII) (moles).
(I).... (Ar = C_6H_5)	H.M.P.T.	2	35 (*)	16
		4	15	18
		6	15	17
	D.M.S.O.	2	30	23
		4	24	30
		6	20	33
	D.M.F.	4	30	29
(V)....	H.M.P.T.	4	3	$<$ 2 (**)
	D.M.S.O.	4	25	21
	D.M.F.	4	55	13

(*) Réaction non terminée.
(**) Indécelable ni par R.M.N. ni par chromatographie en phase vapeur.

Le mécanisme de la réaction peut s'écrire ainsi ([1]) puisqu'il semble qu'une γ élimination soit de type ElCB ([8]) :



En comparant dans chaque solvant la proportion de glutaronitrile formé et la structure du produit de départ, on voit que la présence d'un phényle en β du site réactionnel favorise, comme prévu ([9]), le processus comprenant la formation intermédiaire d'un carbanion.

Le diméthylsulfoxyde augmente la proportion de substitution nucléophile bimoléculaire (k_2) et ce d'autant plus que la concentration en ions CN^- augmente : du fait de sa constante diélectrique élevée le cyanure de sodium y est fortement dissocié et la concentration en ions cyanures croît avec celle du sel.

Dans le H. M. P. T., on note une accélération globale de la réaction : on sait que les substitutions nucléophiles bimoléculaires y sont plus rapides ([11]). La proportion de cyclopropanecarbonitrile y est plus élevée pour $R = C_6H_5OCH_2$ que dans les autres milieux, tandis qu'on n'obtient plus de glutaronitrile à partir du tosylate (V). Ce solvant facilite les réactions carbanioniques ([10]) : k_{-3} y est nul tandis que k_3 y augmente ainsi que le rapport k_3/k_3 surtout pour $R = C_6H_5$.

(*) Séance du 29 mai 1967.

([1]) J. Seyden-Penne et T. Strzalko, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 645 et références citées.

([2]) J. Smejkal et J. Farkas, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 28, 1963, p. 1557; J. Smejkal, J. Jonas et J. Farkas, *Ibid.*, 25, 1960, p. 1746.

([3]) Z. Kricsfalussy et A. Bruylants, *Bull. Soc. chim. Belges*, 73, 1964, p. 96; 74, 1965, p. 17.

([4]) J. Seyden-Penne, T. Strzalko et M. Plat, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 4597; 1966, p. 3611; M. Plat, J. Seyden-Penne et T. Strzalko, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967 (sous presse).

([5]) E. R. Nelson, M. Maienthal, L. A. Lane et A. A. Benderly, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 3467.

([6]) J. M. Sugihara, D. L. Schmidt, V. D. Calbi et S. M. Dorrence, *J. org. Chem.*, 28, 1963, p. 1406.

([7]) P. Caubère, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1293.

([8]) R. Baker et M. J. Spillett, *Chem. Commun.*, 1966, p. 757.

([9]) D. J. Cram, *Fundamentals of Carbanion Chemistry*, Academic Press, New-York, 1965, p. 23 et 63.

([10]) T. Cuvigny et H. Normant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1872.

([11]) J. J. Delpuech, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 2111; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1624.

([12]) Les collaborateurs de la firme Aérograph nous ont aidés pour ces séparations.

([13]) Le Professeur Smejkal nous a envoyé un échantillon de cet acide.

(*Institut de Pharmacologie, Faculté de Médecine de Paris, C.N.R.S., 21, rue de l'École-de-Médecine, Paris, 6e.*)

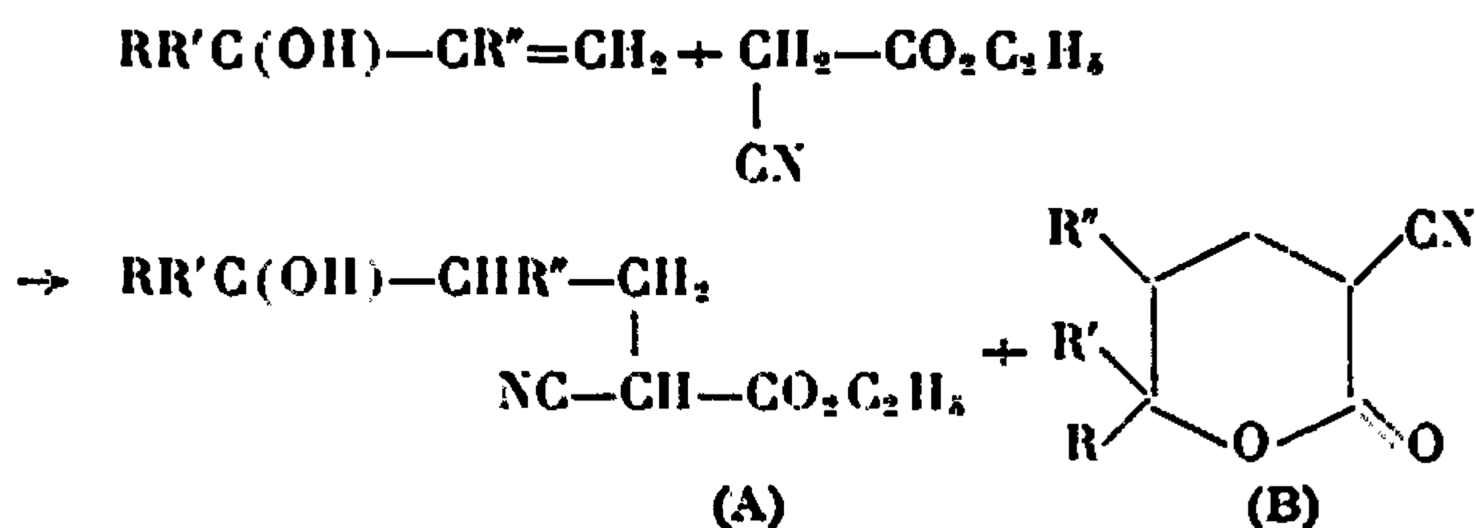
CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition radicalaire d'esters sur les alcools éthyléniques.* Note (*) de MM. **Jean-Marie Surzur** et **Pierre Teissier**, présentée par M. Henri Normant.

Les réactions d'addition radicalaire d'esters sur les alcools éthyléniques et plus particulièrement sur les alcools α,β-éthyléniques sont effectuées avec des rendements satisfaisants, ce qui peut constituer une méthode simple de préparation de lactones, ou d'α-cyanolactones lorsque l'ester choisi est le cyanacétate d'éthyle. L'addition radicalaire sur les acétates d'alcools α, β-éthyléniques peut conduire à une migration 1.2 du groupement acétoxy.

Les réactions d'addition radicalaire sur les composés éthyléniques porteurs de divers groupements fonctionnels, ont été beaucoup moins étudiées que les réactions d'addition sur les hydrocarbures éthyléniques. En ce qui concerne en particulier les alcools éthyléniques (ou leurs éthers ou esters), et à l'exception de l'alcool allylique lui-même, fréquemment cité, il ne semble pas que des études systématiques des réactions d'addition radicalaire aient été effectuées [*cf.*, par exemple, (1) pour une remarque analogue]. A l'occasion de travaux effectués conjointement dans ce laboratoire, nous avons été amenés à étudier plus particulièrement la possibilité d'addition radicalaire du cyanacétate d'éthyle (2) sur ces alcools.

Les initiateurs employés (0,015 à 0,02 mole), peroxyde de benzoyle (Bz_2O_2) ou peroxyde de tertiobutyle ($t\text{-}Bu_2O_2$), ont été ajoutés graduellement en 3 à 6 h, en même temps que l'alcool éthylénique (0,1 mole) au cyanacétate d'éthyle (2 moles) maintenu à 115° (Bz_2O_2) ou 150° ($t\text{-}Bu_2O_2$).

Dans le cas des alcools α, β-éthyléniques ne portant pas de substituants en β [(I) à (V)] la réaction peut se schématiser



Les produits de réaction sont obtenus, soit sous forme de δ-hydroxy α-cyanoesters A, soit sous forme d'un mélange de A et d'α-cyano δ-lactones B. Il a été possible dans la plupart des cas d'obtenir les α-cyano δ-lactones B, sous forme cristallisée, soit directement à partir du mélange, soit par saponification à température ambiante dans la potasse éthanolique aqueuse des hydroxy esters A. Les constantes physiques des produits A et B lorsqu'ils ont été isolés à l'état pur et identifiés par leurs analyses élémentaires, leurs spectres infrarouge et de R. M. N. sont reproduits dans le tableau. Dans tous les cas le mélange de produits obtenus a été identifié

sous forme de lactones correspondantes obtenues par saponification dans la potasse éthanolique aqueuse à l'ébullition puis distillation.

Les alcools ω-éthyléniques tels que (VI) et (VII) conduisent dans les mêmes conditions aux ω-hydroxy α-cyano esters correspondants.

Les alcools allyliques portant un substituant en β subissent à la fois l'addition sur le carbone α et le carbone β. C'est ainsi que le butène-2 ol-1 (VIII) conduit à un mélange de deux α-cyano lactones respectivement α-cyano β-éthyl γ-butyrolactone, B', (70 %) et α-cyano β-méthyl δ-valérolactone, B, (30 %).

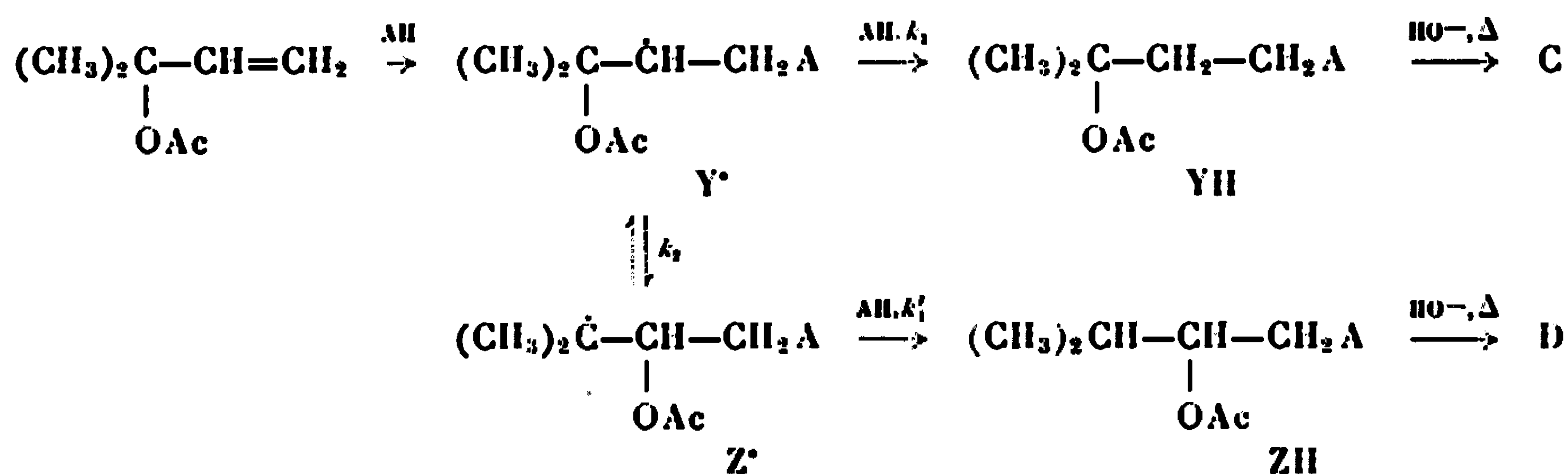
Les différents résultats obtenus ont été rassemblés dans le tableau suivant :

	Alcool de départ : $RR'C(OH)—(CH_2)_n—CR''=CH_2$.	Rdt (%) (initiateur)	(produit obtenu).	Constantes physiques. A.	B.
(I)	$n = 0$, $R = R' = CH_3$........	73(Bz_2O_2)	(A)	$É_{0,06}$ 111°	F 65°
	$R'' = H$................	55(t-Bu_2O_2)	(A)	n_D^{20} 1,4516	
(II)	$n = 0$, $R = R'$ $R'' = CH_3$......	38(Bz_2O_2)	(A + B)	–	92-93°
(III)	$n = 0$, $R = CH_3$.............	39(Bz_2O_2)	(A + B)	–	76°,5
	$R' = R'' = H$...........	60(t-Bu_2O_2)	(A + B)	–	
(IV)	$n = 0$, R $R' = R'' = H$.........	37(Bz_2O_2)	(A)	$É_{0,15}$ 125°	
		48(t-Bu_2O_2)	(A)	n_D^{18} 1,4568	
(V)	$n = 0$, $R = R' = H$...........	50(Bz_2O_2)	(A + B)	–	
	$R'' = CH_3$.............	72(t-Bu_2O_2)	(A + B)	–	
(VI)	$n = 1$, $R = R' = R'' = H$.......	51(t-Bu_2O_2)	(A)	$É_{0,09}$ 124°	
				n_D^{20} 1,4519	
(VII)	$n = 2$, $R = R' = R'' = H$......	42(t-Bu_2O_2)	(A)	$É_{0,12}$ 136°	
				n_D^{20} 1,4532	
(VIII)	$CH_2OH—CH=CH—CH_3$.....	43(Bz_2O_2)	(B + B')	–	
		55(t-Bu_2O_2)	(B + B')	–	

Les additions du cyanacétate d'éthyle sur les alcools éthyléniques se font donc avec des rendements généralement satisfaisants, sans qu'il soit besoin de protéger le groupement hydroxyle au préalable. On notera toutefois, que dans le cas des alcools primaires et secondaires, le peroxyde de tertiobutyle est nettement préférable au peroxyde de benzoyle, ce qui peut être attribué à l'oxydation de ces alcools par le peroxyde de benzoyle ([3]).

Nous avons observé également que les esters simples tel que l'acétate d'éthyle, s'additionnaient aisément sur les alcools éthyléniques en présence de peroxydes. C'est ainsi qu'avec le méthyl-3 butène-1 ol-3 (I), on obtient en opérant plus lentement et avec un excès d'ester plus élevé que précédemment, un rendement global de 62 % en produit d'addition, mélange d'hydroxy-5 méthyl-5 hexanoate d'éthyle (60 %) et d'acétoxy-5 méthyl-2 hexanol-2 (40 %). Ces produits ont été facilement séparés après saponification sous forme de δ, δ-diméthyl δ-valérolactone et de méthyl-2 hexane diol-2.5, identiques à des échantillons authentiques. Ces résultats sont en accord avec la double possibilité d'addition radicalaire de l'acétate d'éthyle déjà mise en évidence ([4]).

Enfin, nous avons étudié l'action du cyanacétate d'éthyle sur les dérivés des alcools éthyléniques. Dans les conditions habituelles, l'acétate du méthyl-3 butène-1 ol-3 (I) conduit à un rendement en produit d'addition qui n'est plus que 24 % De plus, le produit obtenu, s'il répond à la formule brute attendue $C_{12}H_{19}O_4N$ s'est révélé par chromatographie de partage gaz liquide être un mélange de deux produits YH (70 %) et ZH (30 %). Ces deux produits n'ont pu être parfaitement séparés, mais la saponification à chaud du mélange suivie de distillation, conduit à deux isomères qui ont pu être séparés et identifiés comme étant respectivement la δ, δ-diméthyl δ-valérolactone, C, (70 %) et la γ-isopropyl γ-butyrolactone, D, (30 %), ce qui ne peut s'expliquer que par le schéma réactionnel suivant ($AH{=}NC{-}CH_2{-}CO_2H_5$, $Ac{=}COCH_3$) faisant intervenir une migration 1.2 du groupement acétoxy.



De telles migrations 1.2 ont été déjà mises en évidence dans le cas d'halogènes ([5]). Mais bien qu'envisagées dans le cas de groupements acétoxy ([6]), elles semblent avoit été rejetées *a priori*, selon l'hypothèse que la réaction de transfert d'hydrogène (k_1) devait être beaucoup plus rapide que la réaction de transposition (k_2). Bien que la réaction de transposition décrite ici soit facilitée, puisqu'elle fait intervenir le passage d'un radical secondaire Y• vers un radical tertiaire Z• plus stable, et que les réactions ([6]) soient très différentes par ailleurs, nos résultats montrent que la possibilité de migration 1.2 d'un groupement acétoxy ne peut être rejetée *a priori*. De plus, si le schéma réactionnel proposé est exact, on devrait observer une proportion de produit transposé plus grande, si l'on diminue la vitesse de transfert d'hydrogène (k_1) en utilisant un agent de transfert d'hydrogène moins bon que le cyanacétate. Nous avons effectivement vérifié incidemment cette hypothèse lors d'un essai de cyclisation radicalaire de l'acétate de l'alcool (I), dans des conditions déjà décrites ([7]) (haute dilution dans le cyclohexane). Si nous n'avons pu mettre en évidence la formation de δ, δ-diméthyl δ-valérolactone attendue, nous avons obtenu par contre, avec un rendement de 53 %, un produit de formule brute $C_{13}H_{24}O_2$ ($\text{É}_{0,5}$ 78-82, n_D^{25} 1,4504) résultant de l'addition radicalaire du cyclohexane sur la double liaison. De telles réactions d'addition radicalaire du cyclohexane ont déjà été décrites dans d'autres cas ([8]). Mais la

chromatographie de partage gaz liquide et l'étude des spectres du produit obtenu, ont montré que celui-ci était constitué en majeure partie (95 %) du produit de transposition ZH (A = cyclohexyle), identifié après saponification au cyclohexyl-1 méthyl-3 butanol-2 ($\acute{E}_{0,18}$ 73°, n_D^{20} 1,4560, dinitro-35 benzoate, F 103°) préparé par ailleurs par action du magnésien du bromométhyl cyclohexane sur l'isobutyraldéhyde.

(*) Séance du 5 juin 1967.

(1) S. Dolezal, *Collec. Czeck. chem. commun.*, 30, 1965, (8), p. 2638 et réf. citées.

(2) H. Kosche et O. Rosenthal, Henkel Co., Brit. Pat., 79, 2486 (*Chem. Abstr.*, 52, 1958, p. 19957).

(3) W. H. Urry, F. W. Stacey, E. S. Huyser et O. O. Juveland, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 450.

(4) J. C. Allen, J. I. G. Cadogan et D. H. Hey, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 1918.

(5) F. R. Mayo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 3964.

(6) J. G. Martin, J. W. Taylor et E. H. Drew, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 129.

(7) M. Julia, J. M. Surzur et L. Katz, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1109.

(8) J. I. G. Cadogan, D. H. Hey et S. H. Ong. *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 1939.

(Département de Chimie organique,
Faculté des Sciences de Marseille, Saint-Jérôme,
traverse de la Barasse, Marseille, 13e, Bouches-du-Rhône.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Méthode d'étude de l'équilibre d'isomérisation des α-cétols, par chromatographie en phase gazeuse.* Note (*) de M[me] GENEVIÈVE GUILLOT et M. PAUL RUMPF, transmise par M. Henri Normant.

Reprenant des exemples déjà connus, les auteurs ont mis au point une méthode de dosage d'α-cétols isomères en équilibre, par chromatographie en phase gazeuse de leurs éthers triméthylsilyliques, en vue d'une étude de l'isomérisation d'α-cétols polyhydroxylés.

Langenbeck ([1]) a montré que le benzoylcarbinol et plus généralement les α-cétols sont des catalyseurs très actifs de la formation d'oses à partir du formaldéhyde en milieu alcalin. Pour expliquer le mécanisme de la catalyse, il nous a paru nécessaire, non seulement de déterminer les produits intermédiaires qui interviennent dans cette suite de réactions et tout particulièrement les produits d'addition du formaldéhyde au benzoylcarbinol, mais aussi d'étudier leurs équilibres d'isomérisation. Le premier composé formé est certainement l'α, β-dihydroxypropiophénone, isomérisable en phényl-1 dihydroxy-1.3 propanone.

Nous avons estimé que la meilleure méthode pour suivre l'évolution des réactions serait la chromatographie en phase gazeuse. Cependant, comme les α-cétols s'isomérisent dans les colonnes, nous avons eu recours aux éthers triméthylsilyliques de leurs fonctions alcool; ce procédé mis au point par Sweeley ([2]) pour les oses, lui a permis, même dans ce cas, d'effectuer un dosage indirect sur des dérivés qui sont à la fois stables et volatils. Nous avons tenu à vérifier tout d'abord, à l'aide d'échantillons témoins de cétols simples, susceptibles d'être préparés à l'état pur, que, dans nos conditions expérimentales, la silylation n'isomérise pas ces composés et que les aires des pics fournis par les isomères sont bien proportionnelles aux concentrations. Pour cela, nous avons préparé plusieurs mélanges de cétols que nous avons silylés, puis chromatographiés; nous avons également préparé des mélanges analogues d'éthers triméthylsilyliques que nous avons chromatographiés.

D'autre part, nous avons voulu éprouver la valeur de la méthode en reprenant l'examen de deux isomérisations très comparables à celles qui nous intéressent particulièrement et qui sont déjà connues.

M[me] Felkin et M[lle] Verrier ([3]) avaient étudié l'équilibre d'isomérisation qui s'établit entre l'α-hydroxypropiophénone et la phényl-1 hydroxy-1 propanone-2, en présence de tertiobutoxyde d'aluminium dans le toluène à 150°, en dosant le pourcentage de chaque isomère par spectrophotométrie dans l'infrarouge. Nous avons préparé le cétol dont le carbonyle est conjugué avec le noyau benzénique et nous l'avons isomérisé dans les

mêmes conditions. Puis nous avons dosé les deux constituants du mélange par chromatographie en phase gazeuse : il ne renferme plus que 45 % d'α-hydroxypropiophénone. Les auteurs cités indiquent 42 % du même composé. Aux erreurs expérimentales près, ces résultats sont identiques.

Nous avons repris également l'exemple signalé par Temnikova et Afanasieva ([4]) qui ont isomérisé l'α-hydroxybutyrophénone et la phényl-1 hydroxy-1 butanone-2 dans la potasse alcoolique à la température ambiante, conditions voisines de celles qu'avait réalisées Langenbeck ([1]). Nous avons isomérisé les deux cétols à 35° pendant 4 jours dans une solution aqueuse renfermant 60 % de méthanol et la quantité de potasse nécessaire pour élever le pH à environ 12,2. Nous avons obtenu le même état d'équilibre à partir de chacun des deux isomères : 60 % de cétol non conjugué et 40 % de cétol conjugué.

Or Temnikova et Afanasieva indiquent, au contraire, que le mélange en équilibre contient 35 à 40 % de cétol non conjugué.

Pour vérifier notre résultat, nous avons enregistré le spectre de résonance magnétique nucléaire d'un mélange en équilibre. Dans ce spectre on peut distinguer les méthylènes situés en α, soit par rapport à l'hydroxyle ($\varphi-CO-CHOH-\underline{CH_2}-CH_3$), soit par rapport au carbonyle ($\varphi-CHOH-CO-\underline{CH_2}-CH_3$). L'intégration des pics nous a permis de confirmer la présence de 60 % de composé non conjugué.

Le désaccord avec les auteurs russes ([4]) pourrait s'expliquer par la méthode qu'ils utilisent pour préparer l'α-hydroxybutyrophénone. En effet, l'hydrolyse alcaline de la butyrophénone bromée ne permet d'obtenir que le mélange des deux isomères en équilibre. En raison des difficultés de séparation, ce fait a pu fausser leur résultat déterminé à partir des réfractions moléculaires des mélanges en équilibre et des produits purifiés.

Contrairement à ce qu'on pouvait attendre des données de la littérature, le remplacement du méthyle par un éthyle ne modifie pas sensiblement l'équilibre. Nous nous proposons de voir maintenant si l'introduction de fonctions alcool supplémentaires exerce ou non une influence importante sur la position de cet équilibre.

1. *Préparation*. — La préparation des α-cétols a été mise au point par Mme Felkin et Mlle Verrier ([5]). Nous avons suivi leurs indications en faisant agir sur un composé magnésien une cyanhydrine préalablement bloquée par le dihydropyranne.

Par action de l'éther tétrahydropyrannique de la cyanhydrine de l'aldéhyde propionique sur une solution éthérée de bromure de phénylmagnésium, traitement et hydrolyse acide de l'iminoacétal intermédiaire, on isole la *phényl-1 hydroxy-2 butanone-1*. $É_{14}$ 132-133°. [$É_{12}$ 131°,5-132°,5 ([4])].

D'une manière parallèle, par action de l'éther tétrahydropyrannique de la cyanhydrine de benzaldéhyde sur le bromure d'éthylmagnésium, on isole la *phényl-1 hydroxy-1 butanone-2*. $É_{14}$ 135° [$É_{10}$ 125°,5-126°,5 ([4])].

2. *Chromatographie.* — La méthode de silylation utilisée est celle de Birkofer et coll. ([6]), car c'est la seule qui permette d'opérer en milieu neutre, donc d'éviter tout risque d'isomérisation.

Une millimole de cétol est additionnée à 1,25 millimole de N-triméthyl-silylacétamide. Après quelques minutes d'agitation, le réactif se dissout, puis l'acétamide libéré précipite. On filtre rapidement, on lave le précipité à l'éther anhydre. On injecte directement ces solutions dans le chromatographe. L'appareil utilisé a été l' « Aerograph Hy Fi 3 » modèle 1200. Les conditions expérimentales ont été mises au point en collaboration avec M. J. E. Fauvet : colonne de « Chromosorb W », 60/80, traité à l'hexaméthyl-disilazane et imprégné de SE 52 à 4 %; longueur de la colonne, 2 m; diamètre, 1/8 de pouce (environ 3,33 mm); température d'utilisation, 130°; température d'injection, 210°; température de détection, 220°; débit d'azote, 27 cm^3/mn.

(*) Séance du 5 juin 1967.

([1]) W. LANGENBECK, *Angewandte Chemie*, 61, 1949, p. 186.
([2]) C. C. SWEELEY, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 47, 1965, p. 1477.
([3]) I. ELPHIMOFF-FELKIN et M. VERRIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1052.
([4]) T. I. TEMNIKOVA et E. F. AFANASIEVA, *Zh. Obshch. Khim.*, 11, 1941, p. 70.
([5]) I. ELPHIMOFF-FELKIN et M. VERRIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1047.
([6]) L. BIRKOFER, A. RITTER et H. DICKOPP, *Chem. Ber.*, 96, 1963, p. 1473; L. BIRKOFER, A. RITTER et F. BENTZ, *Chem. Ber.*, 97, 1963, p. 2196.

(Centre d'Études et de Recherches de Chimie organique appliquée, C. N. R. S., 2, rue Henry-Dunant, Thiais, Val-de-Marne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude des produits de pyrolyse de l'hydroxyde d'α-propyl* N-*diméthylpipéridinium*. Note (*) de MM. **Charles Glacet** et **Bruno Hasiak**, transmise par M. Henri Normant.

On a identifié les produits de décomposition thermique de l'hydroxyde d'α-propyl N-diméthylpipéridinium et effectué l'analyse chromatographique du mélange.

Trois publications antérieures à 1900 [(1) à (3)] traitent de la pyrolyse de l'hydroxyde de propyl-2 diméthyl-1.1 pipéridinium préparé à partir de *d*-conicine. Mugdan (3) s'est rendu compte que la « diméthylconicine » obtenue était un mélange dans lequel il identifie l'α-propyl N-méthyl-pipéridine, le diméthylamino-5 octène-1 et le diméthylamino-1 octène-5. Mugdan reconnaît que la position de la fonction éthylénique de cette dernière amine n'est pas établie avec certitude; en fait il s'agit surtout de diméthylamino-1 octène-4.

Nous avons isolé, avec un rendement de 90 %, les produits de décomposition thermique de l'hydroxyde d'α-propyl N-diméthylpipéridinium; ils contiennent les quatre substances qu'on pouvait attendre de cette réaction, compte tenu du fait que les réactifs nucléophiles donnent difficilement des produits de substitution par ouverture du cycle pipéridinium (4). La rupture du cycle s'effectue bien de préférence du côté du carbone en α le plus négatif, donc le plus substitué; on pouvait craindre que le radical propyle masque l'hydrogène équatorial en β qui est le plus réactif (4), les résultats montrent que cette hypothèse n'est pas vérifiée.

Nous indiquons ci-après la composition de la phase organique obtenue par pyrolyse de l'hydroxyde d'α-propyl N-diméthylpipéridinium; elle est déduite de la comparaison des chromatogrammes du produit de pyrolyse d'une part et, d'autre part de mélanges préparés à partir de constituants de structures certaines. Les chromatographies ont été effectuées sur colonne

α-propyl N-diméthylpipéridinium hydroxyde (cycle pipéridine, $\overset{+}{N}(CH_3)_2\,\overset{-}{OH}$, substituant C_3H_7) $\xrightarrow{80\ \%}$

		A (%).	B (%).
$CH_2=CH-(CH_2)_2-CH(N(CH_3)_2)-C_3H_7$	(I)..	24,5	23
α-propyl N-méthylpipéridine ($N-CH_3$, C_3H_7)	(II)...	8,7	8,2
(?) $C_3H_7-CH=CH-(CH_2)_3-N(CH_3)_2$	(III).	52	53,5
(?) $C_2H_5-CH=CH-(CH_2)_4-N(CH_3)_2$	(IV)..	14,8	15,3

capillaire de 100 m (phase fixe : polypropylène-glycol). La précision du dosage est de 0,5 % en valeur absolue, elle est supérieure aux écarts de composition des mélanges obtenus au cours de pyrolyses différentes (A et B).

Le diméthylamino-5 octanol-1 ([5]) est obtenu à peu près quantitativement par hydrogénation sur nickel de Raney du diméthylamino-5 octène-7 ol-1. Il est cyclisé en chlorure de diméthyl-1.1 propyl-2 pipéridinium ([5]); en présence de soude le rendement atteint 80 %. L'oxyde d'argent permet de passer du sel à la base ammonium quaternaire qui est décomposée à 130°.

Nous avons rectifié à quatre reprises les produits de pyrolyse à l'aide d'une colonne dont l'efficacité est d'environ 33 plateaux théoriques. Il n'a pas été possible d'isoler les corps purs; les points d'ébullition des constituants du mélange s'étalent sur 12°. En tête on obtient un mélange riche en (I), en queue (γ) qui est constitué de deux isomères.

Par chromatographie en phase vapeur sur colonne de 1,20 m garnie de tri-(ω-hydroxyamyl) amine ([6]) on élue (I) puis (γ) et (II) mal séparés; nous en avons profité pour isoler le diméthylamino-5 octène-1 par chromatographie préparative. Sa structure est établie par son spectre infrarouge et par son hydrogénation en diméthylamino-4 octane.

Après élimination de (I) des fractions de tête de distillation, il reste (II) souillé d'un peu de (γ). Ce mélange nous a fourni le picrate de N-méthyl conicine ([5]). Le pic de (II) en chromatographie ne se dédouble pas par addition de N-méthyl conicine.

Les fractions de queue de distillation contiennent uniquement le mélange (γ) appauvri en diméthylamino-1 octène-5. Le dosage d'azote vérifie bien la formule $C_{10}H_{21}N$. L'hydrogénation conduit à l'octyldiméthylamine. Le spectre Raman ($1672\ cm^{-1}$) indique la présence de fonctions éthyléniques bisecondaires *trans*. Une fraction très riche en diméthylamino-1 octène-4 nous a donné le picrate de cette amine presque pur. Enfin le chromatogramme de (γ) sur colonne capillaire présente deux pics; l'un est renforcé et non dédoublé par addition de diméthylamino-1 octène-5 à (γ), l'autre évolue de la même façon par addition de diméthylamino-1 octène-4.

Les picrates que nous avons utilisés pour authentifier les amines par l'épreuve du mélange ont parfois des points de fusion voisins; ils sont assez stables pour qu'on puisse observer la fusion en tube capillaire.

Diméthylamino-5 octène-7 ol-1, $C_{10}H_{21}NO$. — Au magnésien préparé à partir de 0,6 mole de chlorure d'allyle on ajoute, à 20-25°, 0,4 mole de diméthylaminotétrahydropyranne et agite 2 h à 20-25°. Après le traitement habituel on isole 55,8 g (81,5 %) d'aminoalcool. $É_{11}$ 127°; $n_D^{19,5}$ 1,4677, $d_4^{19,5}$ 0,900. R. M. 52,88 (calculé 53,37). N % : calculé, 8,18; trouvé, 8,26 (protométrie). Indice d'hydrogène : calculé, 130,9; trouvé, 131,5. Spectre

infrarouge : 907 cm^{-1} TF, 992 cm^{-1} F et leur fréquence de combinaison à 1815-1820 cm^{-1} tf; 1638 cm^{-1} TF.

Diméthylamino-5 octène-1, $C_{10}H_{21}N$: $É_{40}$ 86-87°; n_D^{21} 1,4357, d_4^{21} 0,788. R. M. 52,13 (calculé, 51,85). N % : calculé, 9,02; trouvé, 8,98 Indice d'hydrogène : calculé, 144,4; trouvé, 146,6. Spectre infrarouge : 907 cm^{-1} TF, 993 cm^{-1} F et leur fréquence de combinaison à 1820 cm^{-1} tf; 1642 cm^{-1} F. Picrate de l'alcool : F 56-56°,5. Acide picrique % : calculé, 59,60; trouvé, 59,44.

Diméthylamino-4 octane, $C_{10}H_{23}N$. — Le produit d'hydrogénation du diméthylamino-5 octène-1 est identique (chromatographie, picrate, chloroaurate) au diméthylamino-4 octane obtenu par réaction d'Hofmann. L'octanol-4 [7] préparé (Rdt 80 %) par condensation du bromure de butylmagnésium et de l'aldéhyde butyrique est estérifié par PBr_3 (Rdt 90%) en bromo-4 octane bien connu [8]. On laisse réagir pendant 17 jours à 100° une solution de 0,2 mole de bromo-4 octane et 0,4 mole de diméthylamine dans 200 cm^3 de benzène. On isole finalement le diméthylamino-4 octane avec un rendement de 90 % pour un coefficient de transformation du dérivé halogéné de 84 %.

$É_{40}$ 89°; $n_D^{22,5}$ 1,4252, $d_4^{22,5}$ 0,775. R. M. 51,9 (calculé 52,3). N % : calculé, 8,90; trouvé, 8,85. Chloroaurate : de l'eau, F 74,5-75°,5. Au % : calculé, 39,65; trouvé, 39,59. Picrate : de l'alcool isopropylique, F 56,5-57°. Acide picrique % : calculé, 59,29; trouvé, 59,53.

Diméthylamino-1 octène-4, $C_{10}H_{21}N$. — L'octène-4 ol-1 [9] a été transformé en bromo-1 octène-4 [10] qui fournit 87 % de diméthylamino-1 octène-4 après 36 h de réaction à 20° avec 2 moles de diméthylamine en solution benzénique. $É_{40}$ 97,5-98°; n_D^{22} 1,4354, d_4^{22} 0,775. R. M. 52,30 (calculé 51,85). N % : calculé, 9,02; trouvé, 8,98. La raie éthylénique n'apparaît pas en infrarouge. Picrate : de l'alcool à froid, F 66,5-67°. Acide picrique % : calculé, 59,60; trouvé, 59,92. L'hydrogénation de l'amine éthylénique conduit au diméthylamino-1 octane dont le picrate fond à 71-71°,5 [11].

Diméthylamino-1 octène-5, $C_{10}H_{21}N$. — Le bromo-1 heptène-4 [12] est transformé en organomagnésien auquel on ajoute une molécule de trioxyméthylène. On abandonne une nuit, ajoute du benzène et distille de l'éther jusqu'à ce que la température d'ébullition atteigne 72°; on porte à reflux en agitant pendant 8 h 30 mn, décompose le complexe magnésien et ajoute de l'éthanol à la solution éthérée pour limiter la formation de formal aux dépens de l'alcool éthylénique. On obtient 67 % d'octène-5 ol-1 que Ficini [13] a préparé par une autre méthode. PBr_3 transforme cet alcool en bromo-1 octène-5 [14] avec un rendement de 62 %. Par réaction d'Hofmann, on obtient (90 %) le diméthylamino-1 octène-5. $É_{10}$ 95°; n_D^{22} 1,4362, d_4^{22} 0,778. R. M. 52,20 (calculé 51,85). N % : calculé, 9,02;

trouvé 8,97. Picrate : de l'alcool absolu, F 63°,5. Acide picrique % : calculé, 59,60; trouvé, 60,08.

(*) Séance du 5 juin 1967.

(1) A. W. Hofmann, *Chem. Ber.*, 14, 1881, p. 708.
(2) A. Ladenburg, M. Mugdan et O. Brzostovicz, *Ann. Chem.*, 279, 1894, p. 356.
(3) M. Mugdan, *Ann. Chem.*, 298, 1897, p. 141.
(4) B. Tchoubar et M. Verrier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 2151.
(5) A. Gaumeton et C. Glacet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1501.
(6) C. Glacet et J. C. Couturier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 2101.
(7) M. Tuot, *Comptes rendus*, 202, 1941, p. 1339.
(8) M. Tuot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1946, p. 366.
(9) O. Riobé, *Ann. Chim.*, [12], 4, 1949, p. 602.
(10) L. Crombie, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 2997.
(11) H. T. Clarke, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103, 1913, p. 1698.
(12) C. Glacet et A. Gaumeton, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1956, p. 1425.
(13) J. Ficini, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1956, p. 123.
(14) M. Kita, *J. Org. Chem.*, 22, 1957, p. 436.

(*Laboratoire de Chimie organique I, Faculté des Sciences,*
B. P. n° 36, *Lille-Distribution, Nord.*)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mobilité des cations dans les échangeurs organiques.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Menin** et **Tivadar Kikindai**, transmise par M. Paul Pascal.

On a étudié les conductivités équivalentes des ions H^+ et Mg^{++} dans la résine Dowex 50 X 2; dans les deux cas la conductivité du cation dans la résine varie avec sa concentration dans la solution externe. Un coefficient de diffusion du cation à l'intérieur des grains a été calculé.

Nous avons voulu déterminer les mobilités des ions H^+ et Mg^{++} à l'intérieur d'une résine échangeuse de cations la Dowex 50 X 2 (100-200 mesh; 2 % de divinylbenzène).

Wyllie a établi une relation entre la conductivité spécifique d'un lit de résine K_L et celle de la solution extérieure K_S en faisant intervenir la conductivité spécifique de la résine K_R [(1), (2)] :

$$\frac{K_L}{K_S} = a\gamma + \frac{bd\gamma}{1-\gamma e} + c \qquad \text{avec} \quad \gamma = \frac{K_R}{e K_R + d K_S},$$

a, *b*, *c*, *d*, *e*, sont des constantes déterminées à partir de la courbe expérimentale de K_L en fonction de K_S.

Nous avons donc étudié expérimentalement la variation de K_L en fonction de K_S pour les formes H^+ et Mg^{++} de la résine mises respectivement dans des solutions aqueuses d'acide nitrique et de nitrate de magnésium à différentes concentrations (*fig.* 1 *a* et 1 *b*) afin de pouvoir déterminer les valeurs de K_R.

Pour déterminer K_L la résine est mise dans le corps d'une seringue entre deux disques de platine de même section (300 mm²) percés de 180 trous très fins (représentant à peine 1 mm²) pour permettre l'écoulement de liquide. La constante de cellule est ainsi bien définie par la section de la seringue et la position variable du piston. Celui-ci est muni d'une coupelle pouvant recevoir un poids. La résine est mise en équilibre avec la solution en faisant passer lentement au travers du lit un litre de celle-ci. Les mesures ont été faites à 30°C.

On mesure d'autre part K_S à la même température.

Lorsqu'on fait croître K_S, K_L augmente également mais moins rapidement que K_S. Si pour les faibles concentrations C_S de la solution on a $K_L > K_S$, il arrive un moment, où quand C_S augmente, $K_L = K_S$. On voit alors que $K_L = K_S = K_R$: c'est le point d'équiconductivité.

Pour connaître l'influence éventuelle de la polarité du solvant de la solution nous avons effectué des mesures identiques aux précédentes pour la résine en état H^+ et des solutions « eau + méthanol » d'acide. De même pour connaître l'influence éventuelle d'une pression sur les grains, nous

avons effectué une mesure dans le cas de Mg^{++} en ajoutant un poids P = 500 g sur le piston de la seringue.

Nous avons constaté : 1° que dans la région des points d'équiconductivité, pour une concentration donnée, K_L semble passer par un maximum

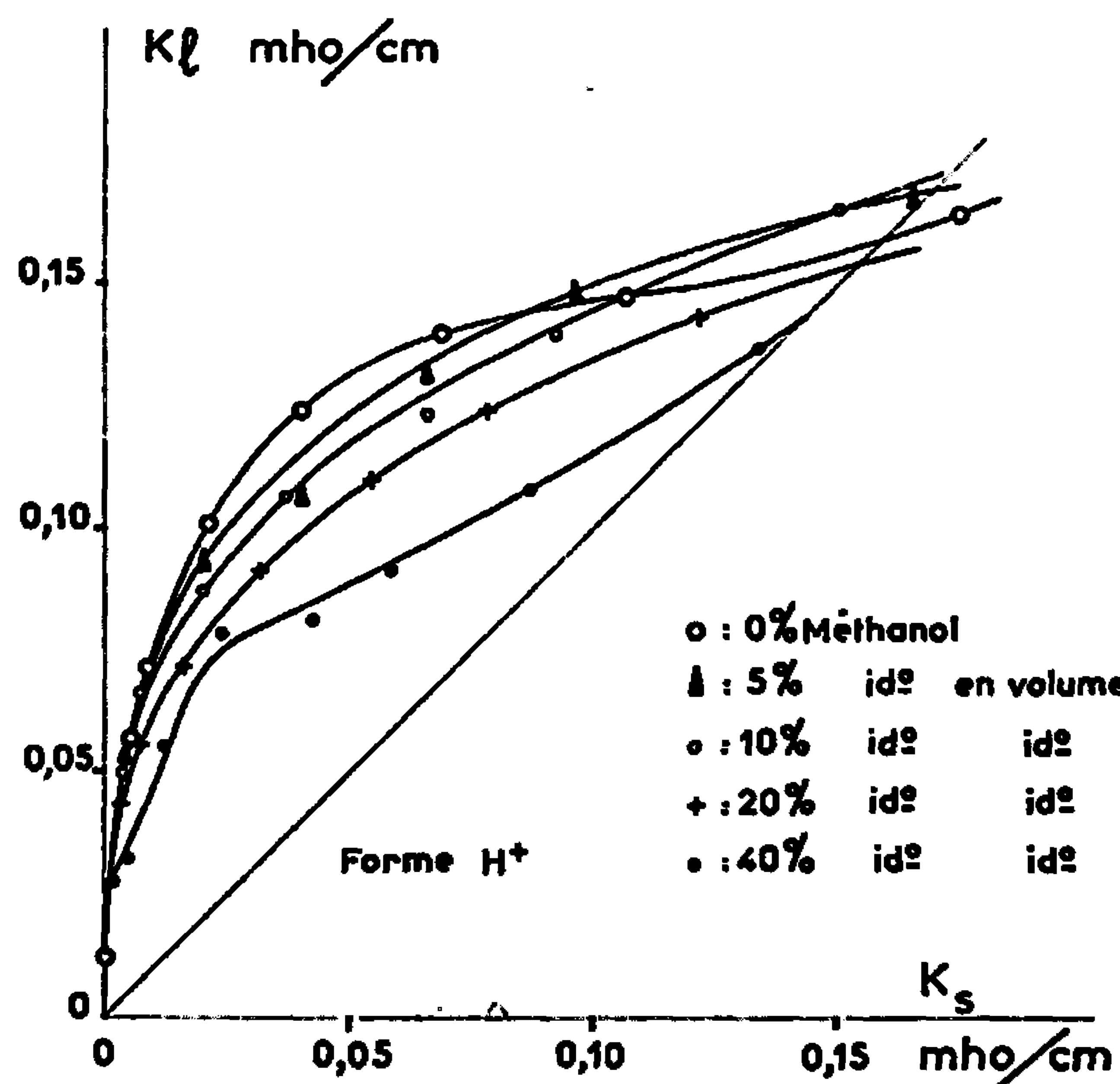


Fig. 1 *a*.

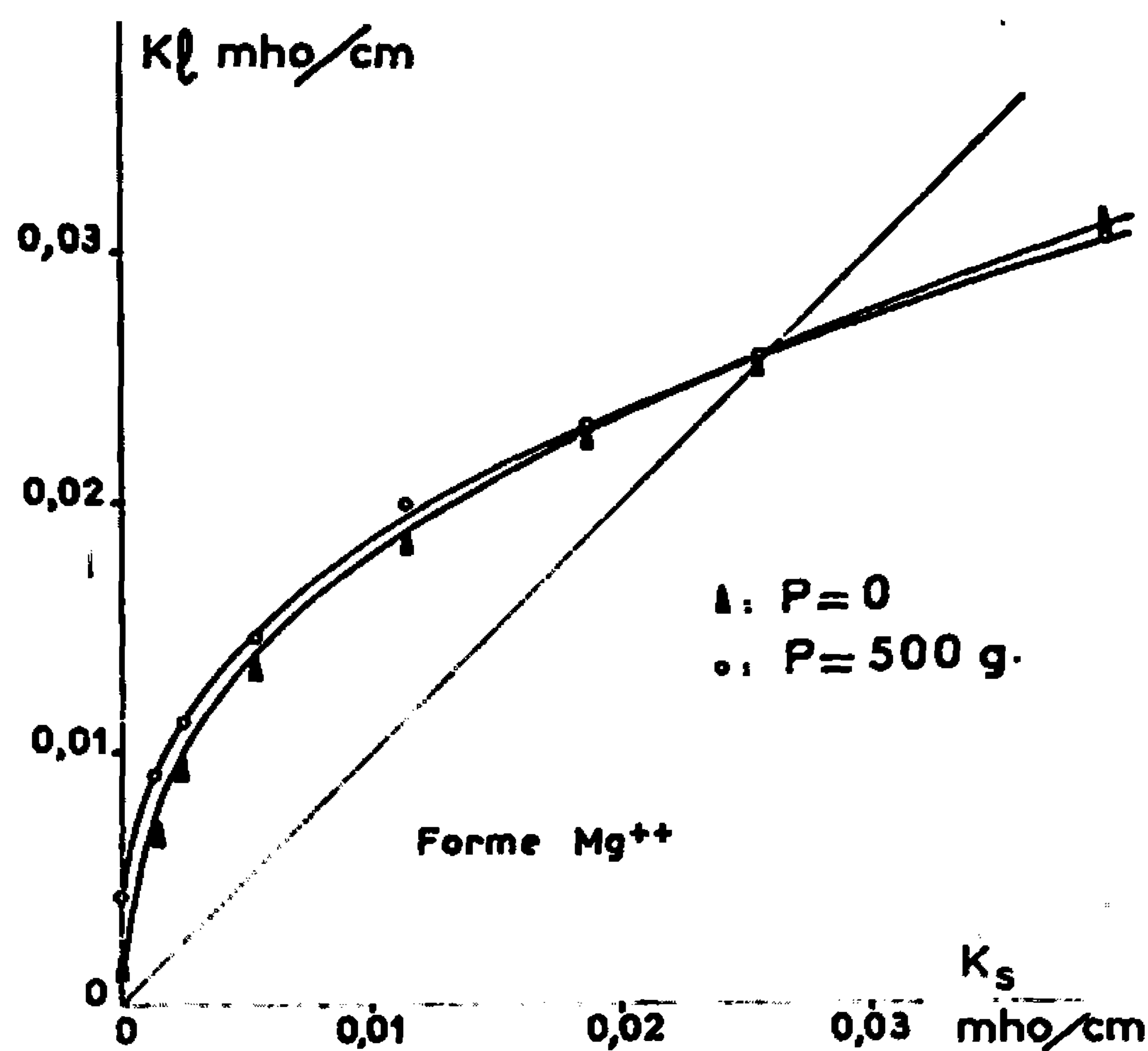


Fig. 1 *b*.

pour une certaine composition du solvant. Quand la proportion de méthanol augmente, le gonflement de la résine diminue (le méthanol étant moins polaire que l'eau), or il a été montré ([2]) que, toutes choses égales d'ailleurs, la mobilité des ions dans un échangeur passe par un maximum pour un certain état de gonflement;

2° qu'aux faibles concentrations de la solution, l'influence d'une pression sur les grains est grande car le contact de ceux-ci joue un rôle

prépondérant. Cette influence s'inverse systématiquement au point d'équi-conductivité. Ceci peut s'expliquer en remarquant que la pression diminue la fraction de volume occupée dans le lit par la solution externe : si $K_S < K_R$, K_L s'en trouve augmentée; si $K_S > K_R$, c'est le contraire.

Nous avons calculé pour les solutions aqueuses les valeurs de la conductivité spécifique K_R par la relation de Wyllie, pour chaque mesure, puis

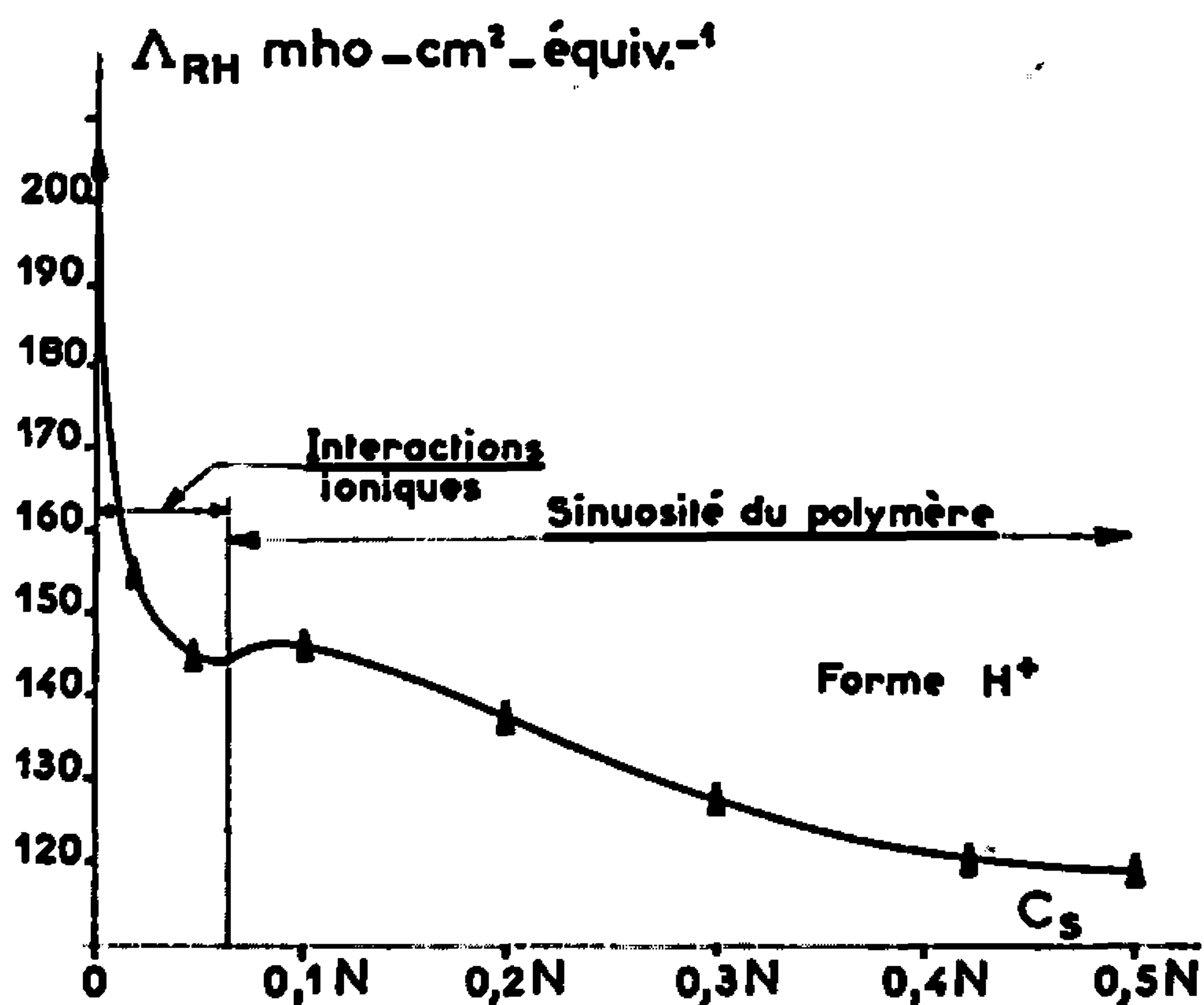


Fig. 2 *a*.

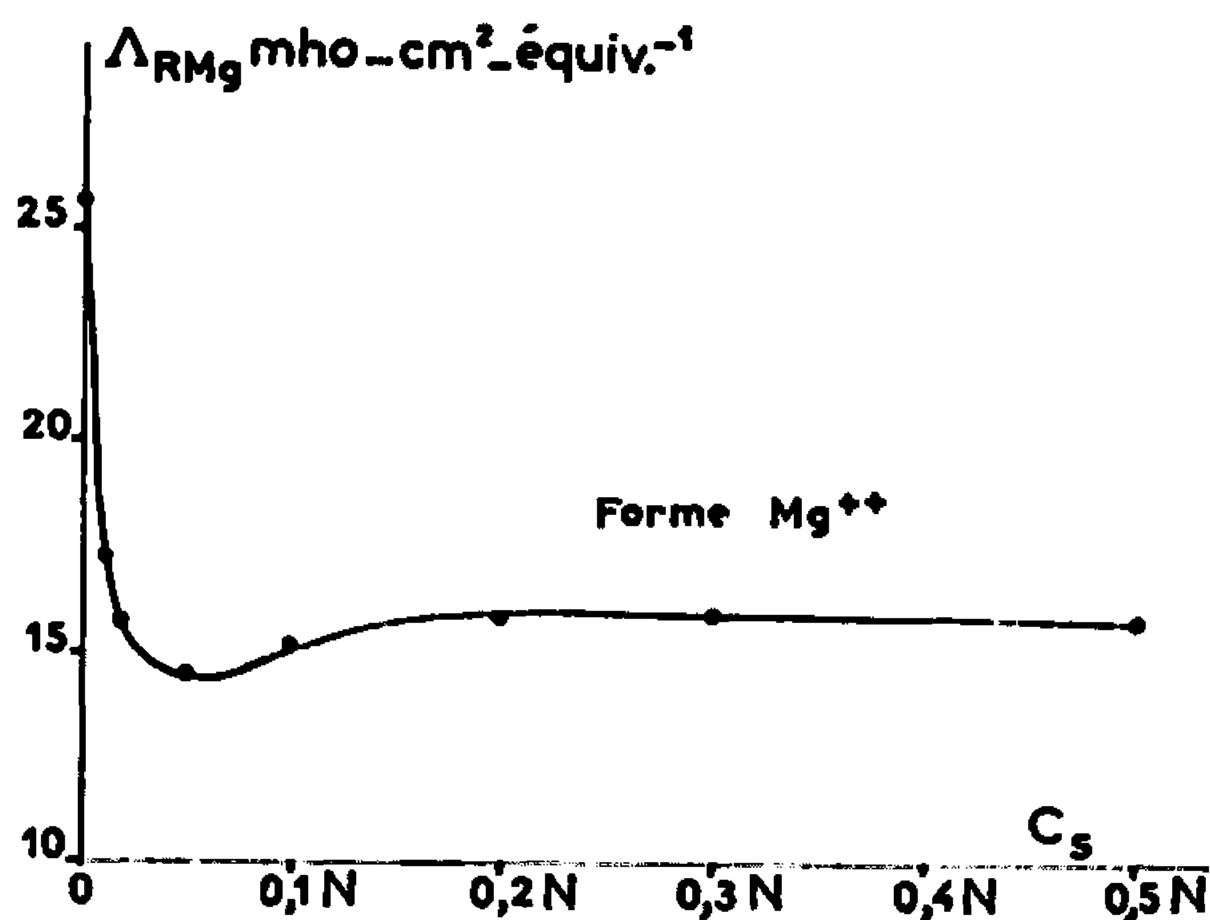


Fig. 2 *b*.

la conductivité équivalente $\Lambda_R = K_R/C_R$ en prenant pour C_R concentration du cation dans la résine le nombre de milliéquivalents de cations par centimètre cube d'échangeur pour l'état de gonflement correspondant à la mesure. Pour $K_S = 0$ nous avons utilisé, pour calculer Λ_R^0, la formule de Meares (⁵) :

$$\Lambda_R^0 = \Lambda_S^0 \left(\frac{1 - V_R}{1 + V_R} \right)^2.$$

Λ_S^0, conductivité équivalente limite du cation en solution;

V_R, fraction de volume occupé par le polymère dans le grain à son maximum de gonflement, c'est-à-dire dans l'eau.

On a ici pour RH, $V_R = 0{,}152$ et pour RMg, $V_R = 0{,}208$.

Nous avons porté Λ_R en fonction de C_s (*fig.* 2 *a* et 2 *b*).

Les résultats obtenus montrent que les mobilités des ions dans la résine sont moindres qu'en solution aqueuse : 2 à 3 fois moindre pour H^+ (Λ^0 en solution = 377,8), et 4 fois moindre pour Mg^{++} (Λ^0 en solution = 59,32). On voit que l'échangeur accentue la différence de mobilité entre deux ions.

Les variations de Λ_R ne sont pas en contradiction avec l'hypothèse de Jakubovic ([3]) qui suppose pour les ions migrants deux facteurs de gêne variant en sens inverse : les interactions ioniques pour les forts gonflements et la sinuosité du polymère pour les faibles gonflements. Il est à remarquer que la position du minimum est à peu près la même pour les deux ions. D'autre part l'existence d'un potentiel électrocinétique entre la solution de gonflement et les parois du réseau provoque un transport de solvant appelé « conductivité électroosmotique » qui accroît la mobilité électrique des cations. Cette conductivité est considérable dans les résines très gonflées (C_s faible) et contribue sans doute fortement à la chute brutale de Λ_R observée.

A partir des valeurs obtenues pour Λ_R nous avons calculé le coefficient de diffusion D_R des ions H^+ et Mg^{++} dans la résine. Spiegler et Coryell ([5]) ayant montré que dans un échangeur diffusion et électromigration relèvent du même mécanisme, la loi de Nernst-Einstein :

$$D_R = \frac{RT\Lambda_R}{zF^2},$$

est donc applicable (R, constante des gaz parfaits; T, température absolue; z, charge; F, Faraday).

On obtient

$$(D_R)_{H^+} = 5{,}53.10^{-5}\ \text{cm2/s},$$
$$(D_R)_{Mg^{++}} = 3.45.10^{-6}\ \text{cm/s}.$$

Cette dernière valeur est un peu plus forte que celle donnée par Helfferich ([6]) mais les Λ_R devraient être diminuées de la part électroosmotique absente dans le phénomène de diffusion. Ceci montre encore l'importance de l'électroosmose dans les résines très gonflées.

(*) Séance du 5 juin 1967.

([1]) M. C. Sauer, P. F. Southwick, K. S. Spiegler et M. R. J. Wyllie, *Ind. eng. Chem*, 47, 1955, p. 2187.

([2]) K. S. Spiegler, R. L. Yoest et M. R. J. Wyllie, *Discuss. Faraday, Soc.*, 21, 1956, p. 174.

([3]) A. O. Jakubovic, G. J. Hills et J. A. Kitchener, *Trans. Faraday, Soc.*, 55, 1959, p. 1570-1579.

([4]) P. Meares, *J. Polymer Sc.*, 20, 1956, p. 507-514.

([5]) K. S. Spiegler et C. D. Coryell, *J. Phys. Chem.*, 56, 1952, p. 106.

([6]) F. Helfferich, *Ion Exchange*, 1962, p. 305.

(*Laboratoire de Chimie nucléaire appliquée,*
École Centrale des Arts et Manufactures,
1, *rue Montgolfier. Paris,* 3^e
et *Département des Radioéléments, C.E.N., Saclay, Essonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'étude d'un procédé d'étalonnage du système d'électrodes verre-calomel en milieu hydroorganique.* Note (*) de M. **Gérard Douhéret** et Mlle **Marie-Colette Rambour**, présentée par M. Paul Pascal.

L'étalonnage au moyen de solutions tampons aqueuses de la chaîne AgCl; Ag || Verre || HCl (*m*, dans eau-SH), Hg_2Cl_2; Hg suppose, en vue de l'interprétation correcte des données fournies par l'appareil de mesure, la connaissance d'un terme δ, représentant la différence entre le potentiel de jonction liquide $\overline{E}_j$ et le logarithme du coefficient d'activité de milieu $_m\gamma_H$ relatif à l'ion hydrogène. Cette variable a été supposée indépendante de la force ionique. Toutefois, sa détermination dans des milieux hydroorganiques variés à différentes forces ioniques n'a pas permis d'établir la généralité de cette hypothèse, et a donc nécessité l'étude d'une extrapolation à molalité nulle en acide chlorhydrique.

Il est habituel d'utiliser la chaîne

(I) AgCl; Ag (solution tampon aqueuse) || Verre || Solution à étudier, (dans eau-SH) Hg_2Cl_2; Hg

lors de mesures protométriques dans des milieux hydroorganiques, voire anhydres, l'étalonnage du système d'électrodes s'opérant au moyen de solutions tampons aqueuses. Malheureusement, cette technique ne permet pas de se rattacher directement à l'échelle d'acidité spécifique du solvant considéré, soit pa_H^* (ou expérimentalement pH*).

Suivant une méthode dérivée de celle développée par Van Uitert et Haas [1], on a pu accéder, par la mesure de f. é. m. de la chaîne (I) pour des solutions d'acide chlorhydrique de diverses molalités, dans les solvants mixtes examinés, à la connaissance de δ. Ce terme représente la conjonction des deux facteurs inhérents au changement de milieu, potentiel de jonction liquide $\overline{E}_j$ s'instaurant à l'interface solution (X)-électrode au calomel à pont de KCl saturé (aq.) et effet de milieu primaire sur l'ion hydrogène $\log {}_m\gamma_H$. On peut d'autre part écrire les relations

$$(1)\qquad pH - pa_H^* = \delta = \overline{E}_j - \log {}_m\gamma_H = -\log U_H^0,$$

$$(2)\qquad pH - pm_H = \delta' = \overline{E}_j - \log {}_m\gamma_H - \log {}_s\gamma_H = -\log U_H^0 \cdot {}_s\gamma_H = -\log U_H,$$

$\log U_H^0$ et $\log U_H$ sont les termes correctifs définis par Van Uitert et Haas, transposés ici dans l'échelle des molalités, $\log U_H^0$ étant supposé indépendant de la force ionique I, $\log U_H$ en étant au contraire fonction. Le rôle de la nature du soluté n'a pas été évoqué ici; on a cependant admis la dissociation totale de l'acide chlorhydrique dans tous les milieux hydroorganiques étudiés. pH est l'indication fournie par l'appareil de mesure, et pm_H le cologarithme de la molalité en ions hydrogène.

Des mesures ont été tout d'abord effectuées sur des solutions hydrométhanoliques de HCl; le système binaire choisi constitue en effet une référence, les valeurs de δ étant connues à divers pourcentages en poids de méthanol [(2), (3)]. Ces déterminations ont révélé que si, comme on le supposait, δ' était fonction de I, par contre, δ n'était pas rigoureusement

TABLEAU I.

$X^{w}_{CH_3OH}$	17,4.	36,1.	45,8.	55,6.	65,9.	76,6.
δ_0	$-0{,}01$	$+0{,}05_5$	$+0{,}13$	$+0{,}14_5$	$+0{,}13$	$+0{,}03_5$
[Réf. (2)] (*)	$+0{,}01$	$+0{,}06_5$	$+0{,}11_5$	$+0{,}14_5$	$+0{,}15$	$+0{,}05_5$
[Réf. (3)] (*)	$+0{,}01$	$+0{,}05_5$	$+0{,}11_5$	$+0{,}14$	$+0{,}14$	–

(*) Ces valeurs résultent d'une interpolation aux pourcentages considérés.

constant lors de l'évolution de cette variable, la pente $d\delta/d\text{I}$ subissant une double variation, d'une part en fonction de I pour des teneurs X^{w}_{SH} en méthanol élevées, d'autre part en fonction de X^{w}_{SH}. On note en particulier un accroissement considérable de δ aux grandes dilutions. De telles variations, qui semblent ne pas être en accord avec les hypothèses premières, ont été enregistrées dans d'autres milieux [(4), (5)]. Il conviendra, à ce propos, d'étudier l'effet résultant de l'addition d'un halogénure alcalin, destiné à maintenir I constante.

Il a paru logique dans ces conditions de se rapporter à une valeur absolue δ_0, correspondant à une force ionique nulle. Une extrapolation dans ce sens sur la portion sensiblement linéaire de la courbe $\delta = f(\text{I})$ nous a conduits à des résultats offrant une bonne concordance avec les données de la littérature, ainsi qu'en témoigne le tableau I.

Les extrapolations $\delta = f(\text{I})$, ou δ et $\delta' = f(\sqrt{\text{I}})$ ne présentent généralement pas le même caractère de précision. Remarquons aussi que les valeurs δ_0 ainsi obtenues sont très voisines des valeurs δ, correspondant à une force ionique sensiblement égale à 0,01-0,02, utilisées dans une précédente étude (6).

Les mesures conduites de manière analogue dans divers systèmes hydroalcooliques (eau-propanol-1, -propanol-2, -méthyl-2 propanol-2, -éthoxy-2 éthanol-1) ont permis d'aboutir aux mêmes conclusions, les termes $\overline{E}_j$ et $\log_m \gamma_H$ s'équilibrant à $\pm$ 0,1-0,2 unité de pH, jusqu'à une teneur assez grande en constituant organique.

Dans les systèmes eau-diméthylsulfoxyde, réputés pour une structure quasi-aqueuse, et eau-acétonitrile, où le cosolvant ne joue principalement qu'un rôle de dilution, δ reste constant lorsque I varie jusqu'à X^{w}_{SH} élevé (7); dans les mélanges eau-diméthylformamide et eau-éthanediol-1.2, δ varie peu, même aux grandes dilutions.

(*) Séance du 12 juin 1967.

(1) L. G. VAN UITERT et C. G. HAAS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 451.
(2) C. L. DE LIGNY et M. REHBACH, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 79, 1960, p. 727.
(3) R. G. BATES, M. PAABO et R. A. ROBINSON, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 1833.
(4) O. POPOVYCH, *Anal. Chem.*, 36, 1964, p. 878.
(5) R. MAUGER, *Diplôme d'Études supérieures*, Rabat, 1966.
(6) G. DOUHÉRET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1412.
(7) M. MORÉNAS, *Diplôme d'Études supérieures*, Clermont-Ferrand, 1967.

(*Laboratoire de Chimie générale de la Faculté des Sciences, 17 ter, rue Paul-Collomp, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la désintégration de l'iode* 132.

Note (*) de M. GÉRARD ARDISSON, présentée par M. Georges Champetier.

Le schéma de désintégration de ^{132}I doit être modifié pour tenir compte des données nouvelles sur son rayonnement γ. Plusieurs nouveaux niveaux excités de ^{132}Xe sont proposés.

INTRODUCTION. — Un schéma de désintégration de ^{132}I a été proposé récemment par Hamilton ([1]) et par Henck et coll. ([2]). Mais depuis, des mesures du rayonnement γ de ^{132}I à l'aide d'un spectromètre à paires ([3]) ont mis en évidence un grand nombre de transitions nouvelles. La comparaison des intensités dans le spectre obtenu par semi-conducteurs et dans le spectre de conversion interne doit permettre de déterminer le caractère multipolaire d'un grand nombre de ces transitions. Et il nous a paru utile de compléter ces données par des mesures de coïncidence γ-γ.

MESURES DE COÏNCIDENCES. — Les coïncidences γ-γ ont été étudiées en associant un scintillateur, dont la résolution était de 7 % sur ^{137}Cs, à une diode *n-i-p* au germanium, avec un temps de résolution de 80 ns. Les sources étaient de l'iode 132 séparé du tellure 132 et purifié ([4]). Les résultats obtenus avec les γ de 772 et 954 keV confirment ceux de Robinson et coll. ([5]) et Devare et coll. ([6]) et montrent, en outre, que les gammas de 911 et 1035 keV sont en coïncidence avec le gamma de 954 keV.

MESURE DES INTENSITÉS RELATIVES ET ESTIMATION DES COEFFICIENTS DE CONVERSION INTERNE. — Dans des mesures par spectroscopie β en conversion interne ([11]), certaines raies complexes du spectre ont été décomposées grâce à la haute résolution ; c'est le cas des raies de 667,8, 669,7 et 671,5 keV et de 727,3 et 729,2 keV (les intensités sont alors celles des électrons K). Des mesures avec un détecteur au Ge(Li) ([10]) ont permis la décomposition de quelques autres raies complexes mais les intensités (il s'agit des intensités en photons) n'ont pas été indiquées dans la référence ([10]). Il était donc opportun de déterminer avec précision l'intensité relative des composantes de ces pics complexes en les analysant dans des conditions de résolution améliorées grâce à l'emploi d'un préamplificateur à transistors à effet de champ. Le tableau I montre les intensités en photons (col. 2) rapportées au gamma de 667,8 keV, et les compare aux intensités relatives des électrons de conversion [moyenne des valeurs des références ([9]), ([11]), ([12])]. Comme le coefficient de conversion interne α_K du gamma de 667,8 keV a pour valeur $3,65.10^{-3}$ d'après Sliv et Band ([13]), en bon accord avec une mesure de Boyd et Hamilton [$3,59.10^{-3}$ ([12])], la comparaison des valeurs des colonnes 2 et 3 permet de calculer pour chaque gamma le coefficient α_K (col. 4). Les colonnes 5, 6 et 7 rappellent la valeur théorique de α_K pour les transitions de type E_1, E_2 et M_1. La

comparaison des valeurs expérimentales de la colonne 4 à ces valeurs théoriques permet d'identifier les transitions quant à leur caractère multipolaire, sauf pour le gamma de 729,2 keV, pour lequel on observe un grand désaccord. Cette transition pourrait avoir le caractère E_3 (M_2) car les coefficients théoriques α_K ont pour valeur 6,95 dans le cas de E_3, et $10,3.10^{-3}$ dans le cas de M_2. Pour les transitions de 810,2 et 812,3 keV, le fait qu'elles n'aient pas été observées en conversion interne suggère qu'il s'agit de transitions E_1.

TABLEAU I.

Caractère multipolaire des transitions γ de ^{132}Xe.

1	2	3	4	5	6	7	8
Énergie. (keV)	Intensité en photons.	Intensité des électrons K.	$\alpha_{K\,exp}$ ($\times 10^3$) (*).	$\alpha_{K\,théor.}$ ($\times 10^3$) E_1.	E_2.	M_1.	Attribution.
147,3...	0,5 ± 0,25	8,2	60	66	375	255	E_1
262,4...	3,5 ± 0,7	17,5	18,2	13,2	54,5	51	E_1
284,7...	1,5 ± 0,5	4,2	10,2	11	40,5	40	E_1
505,8...	5,4 ± 0,5	11,6	7,8	2,45	7,2	9,2	E_2(M_1)
522,7...	18,3 ± 2,0	35,5	7,1	2,35	7,0	8,4	E_2(M_1)
546,4...	2,4 ± 0,3	–	–	–	–	–	–
621,7...	1,8 ± 0,4	4	8,1	1,57	4,35	5,7	E_2(M_1)
630,4...	13,1 ± 2,0	17	4,7	1,55	4,35	5,7	E_2(M_1)
651,0...	6,7 ± 1,1	7	3,8	1,42	3,95	5,1	E_2(M_1)
667,8...	100	100	3,65	1,35	3,65	4,8	E_2
669,7...	7,8 ± 2,0	7	3,3	1,3	3,6	4,8	E_2
671,5...	5,3 ± 1,0	6	4,1	1,3	3,5	4,8	E_2(M_1)
727,3...	5,8 ± 0,8	3,4	2,1	1,12	2,95	3,9	–
729,2...	1,8 ± 0,4	3,4	6,9	1,1	2,9	3,9	E_3(M_2)
772,6...	86,6 ± 9,0	63	2,6	1,0	2,5	3,4	E_2
778,7...	1,6 ± 0,3	–	–	–	–	–	–
810,2...	3,3 ± 0,5	–	–	–	–	–	E_1
812,4...	6,5 ± 0,6	–	–	–	–	–	–
928,1...	0,5 ± 0,2	–	–	–	–	–	–
954,9...	21,3 ± 2,0	10,9	1,86	0,6	1,52	2,05	M_1(E_2)
1135,7...	3,0 ± 0,6	1,0	1,22	0,48	1,07	1,4	$E_2 M_1$
1290,1...	1,6 ± 0,2	–	–	–	–	–	–
1294,7...	2,3 ± 0,2	–	–	–	–	–	–
1299,0...	0,25 ± 0,1	–	–	–	–	–	–
1399,5...	7,6 ± 0,8	2,0	0,96	0,32	0,69	0,87	$M_1 E_2$

(*) Pour α_K(γ 667,8 keV) = $3,65.10^{-3}$, valeur théorique d'après ([15]).

RECHERCHE DES NIVEAUX EXCITÉS DE ^{132}Xe. — La présence de niveaux excités aux énergies suivantes : 667,8, 1298,4 et 1440,4 keV semble bien établie [([1]), ([7])]. Comme ni le niveau fondamental 0^+ de ^{132}Xe, ni les deux premiers niveaux excités 2^+ de ce noyau pair-pair ne semblent être alimentés par transition β([8]), il a été proposé [([1]), ([8])] sur la base du log *ft* de la transition β vers le premier niveau 4^+ de ^{132}Xe, un caractère 4^+ (ou $^-$) pour le niveau fondamental de ^{132}I. Le spin a été mesuré et trouvé égal

à 4 (⁸). Les niveaux de ^{132}Xe alimentés directement par β ont donc probablement un caractère de 3 à 5^+ ou 2 à 6^-. Dans la première hypothèse ces niveaux ne peuvent donc se désexciter directement vers le fondamental. Ainsi la présence de nombreux gammas ayant une énergie aussi élevée que 2 700 keV suggère que des niveaux de ^{132}Xe de près de 3,4 MeV soient formés dans la désintégration de l'iode.

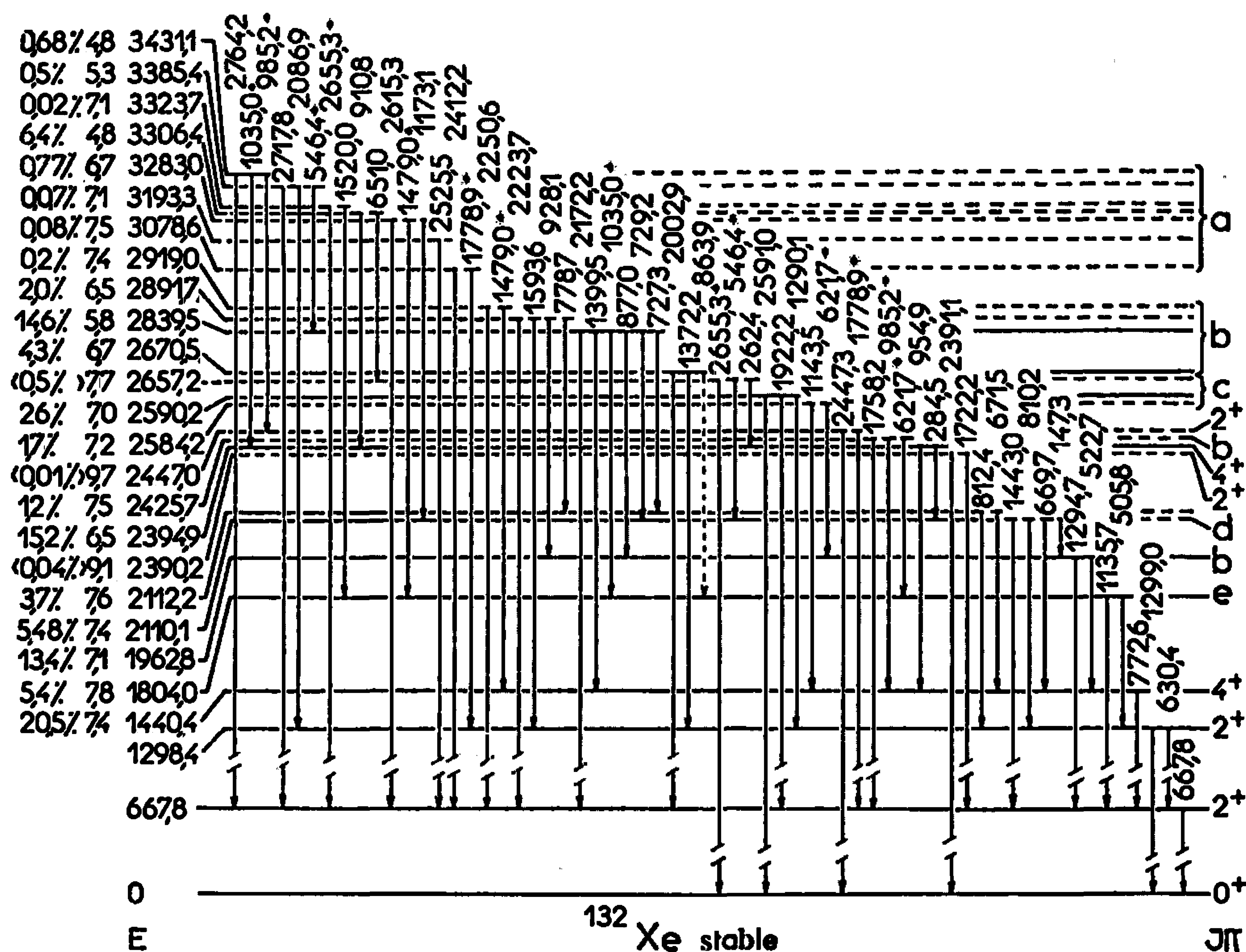


Schéma de désintégration proposé pour ^{132}I.

Les spins et parités des niveaux ont été attribués sur la base des résultats du tableau I. *a* signifie $(3, 4, 5)^{\pm}$; *b* : $(3, 4)^{+}$; *c* : $(2^+, 3^-)$; *d* : $(3, 4, 5)^-$; *e* : $(4^+, 3^+)$.

Les gammas placés plusieurs fois sont marqués •.

Sur la base du bon accord entre l'énergie de plusieurs cascades, il nous apparaît possible de proposer, à titre d'essai, le schéma de désintégration de la figure. Dans ce schéma presque tous les gammas des références (³) et (⁴) ont pu être placés. Les alimentations β^- ont été calculées à partir de la valeur expérimentale 2118 ± 15 keV de l'énergie des bêtas alimentant le niveau 1440 keV (⁹); les log *ft* s'en déduisent à l'aide des tables (¹⁴). Les spins et parités ont été assignés, quand cela était possible, sur la base des multipolarités proposées dans le tableau I. La nature E_1 des gammas de 147, 284,5 et 810 keV, et $E_3(M_2)$ du gamma de 729 keV d'une part, la valeur de log *ft* dans l'hypothèse où le caractère de ^{132}I

est 4^+ d'autre part, suggèrent un caractère 3 à 5^- pour le niveau situé à 2110 keV; on observe généralement ([15]), ([16]), un niveau 3^- à une énergie de cet ordre dans les noyaux pair-pair voisins.

(*) Séance du 12 juin 1967.

(1) J. H. Hamilton, H. W. Boyd et N. R. Johnson, *Nucl. Phys.*, 72, 1965, p. 625.
(2) R. Hencr, L. Stab, P. Siffert et A. Coche, *Nucl. Phys.*, A 93, 1967, p. 597.
(3) C. Ythier, G. Ardisson et M. Lefort, *Comptes rendus*, 264, série B, 1967, p. 84.
(4) G. Ardisson et F. X. Petit, *Comptes rendus*, 263, série B, 1966, p. 1408.
(5) R. L. Robinson, N. R. Johnson et E. Eichler, *Phys. Rev.*, 128, 1962, p. 252.
(6) H. G. Devare, *Nucl. Phys.*, 28, 1961, p. 148.
(7) *Nuclear Data Sheets*, National Academy of Sciences, Washington D. C., fiches NRC 61-2-69 et suiv.
(8) J. E. Sherwood, S. J. Ovenshine et G. W. Parker, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 3, 1958, p. 38.
(9) N. R. Johnson, K. Wilsky, P. G. Hansen et H. L. Nielsen, *Nucl. Phys.*, 72, 1965, p. 617.
(10) J. H. Hamilton, H. K. Carter et E. F. Zoanjar, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, série XI, 11, 1966, p. 775.
(11) J. H. Hamilton, P. F. A. Goudsmit et F. W. Jansen, *Physica*, 29, 1963, p. 885.
(12) H. W. Boyd et J. H. Hamilton, *Nucl. Phys.*, 72, 1965, p. 604.
(13) L. A. Sliv et I. M. Band, *Gamma Rays*, Acad. Sc. U. R. S. S., Moscou, 1961, reproduit dans α, β, γ-*Ray Spectroscopy*, K. Siegbahn éd., North-Holland Publishing Company, Amsterdam, vol. 2, 1965, p. 1640.
(14) A. H. Wapstra, G. J. Nijgh et R. van Lieshout, *Nuclear Spectroscopy Tables*, North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1959.
(15) O. Hansen et O. Nathan, *Nucl. Phys.*, 42, 1963, p. 197.
(16) E. Eichler, *Rev. Mod. Phys.*, 36, 1964, p. 809.

(*Laboratoire de Chimie physique atomique et structurale,*
Faculté des Sciences,
28, *avenue de Valrose, Nice, Alpes-Maritimes.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Sur l'effet promoteur du ditertiobutyl-peroxyde sur les flammes froides des mélanges d'éther éthylique et d'air sous pression réduite.* Note (*) de MM. Christian Vovelle, Ralph Delbourgo et Paul Laffitte, présentée par M. Georges Chaudron.

L'addition de faibles traces de ditertiobutyl-peroxyde (DTBP) aux mélanges d'éther diéthylique et d'air étend considérablement le domaine des flammes froides, et en particulier en dessous du second domaine d'inflammabilité. Celui-ci apparaît dès lors comme un domaine de transition où s'établit la compétition des deux processus — inflammation normale et inflammation froide —. Cette compétition s'accompagne d'une instabilité des flammes.

On sait [1] que le domaine d'inflammabilité des mélanges d'éther éthylique et d'air sous pression réduite présente une gamme complète des phénomènes connus, à savoir flammes normales de premier et de deuxième domaine, flammes froides et flammes de deuxième stade, suivant les conditions de concentration et de pression. On sait aussi plus particulièrement que les domaines normaux [(1) et (2)], tout comme dans le cas des hydrocarbures supérieurs au propane, sont constitués par deux lobes séparés par une encoche caractéristique de flammes instables fortement vibratoires [2].

Il nous a paru intéressant d'étudier l'influence d'un additif générateur de radicaux tel que le ditertiobutyl-peroxyde sur les différentes régions délimitées dans le diagramme d'inflammabilité et sur les différentes flammes observées.

Les expériences ont été effectuées à 60°C dans un tube vertical de 5 cm de diamètre et de 80 cm de longueur, en propagation ascendante sur des mélanges préalablement réalisés d'après les pressions partielles. L'inflammation est provoquée à la partie inférieure du tube entre deux électrodes de tungstène distantes de 10 mm, par un train d'étincelles condensées.

L'additif (DTBP) est introduit par évaporation sous vide. On a comparé les diagrammes des mélanges d'éther et d'air avec ceux (ternaires) d'éther et d'air + 0,57 % de peroxyde (exprimé par rapport au mélange total).

La figure 1 montre l'influence considérable obtenue, particulièrement sur le domaine de flammes froides qui s'étend en concentration jusqu'à 40 % alors que pour les mélanges sans additif le domaine s'arrête à 25 %. L'effet promoteur se manifeste également sur la valeur de la pression critique d'inflammabilité qui se trouve abaissée de 120 à 60 mm dans le cas des mélanges contenant le DTBP.

Outre cette influence déjà très importante un fait significatif réside dans l'extension du domaine des flammes froides vers les concentrations

des flammes normales jusqu'à se raccorder au domaine normal, en dessous du second lobe (deuxième domaine). De cette manière il apparaît que ces mélanges situés en concentration entre 7 et 9 % sont susceptibles de donner l'un ou l'autre des deux mécanismes (inflammation froide ou inflammation « normale » du deuxième domaine) selon les conditions de pression; l'inflammation froide se produisant sous basse pression, entre 90 et 130 mm, l'inflammation normale se situant au-dessus de ces 130 mm (*fig.* 2).

Nous avions déjà signalé que ces mélanges — fortement perturbés par des phénomènes acoustiques — étaient caractérisés par des propa-

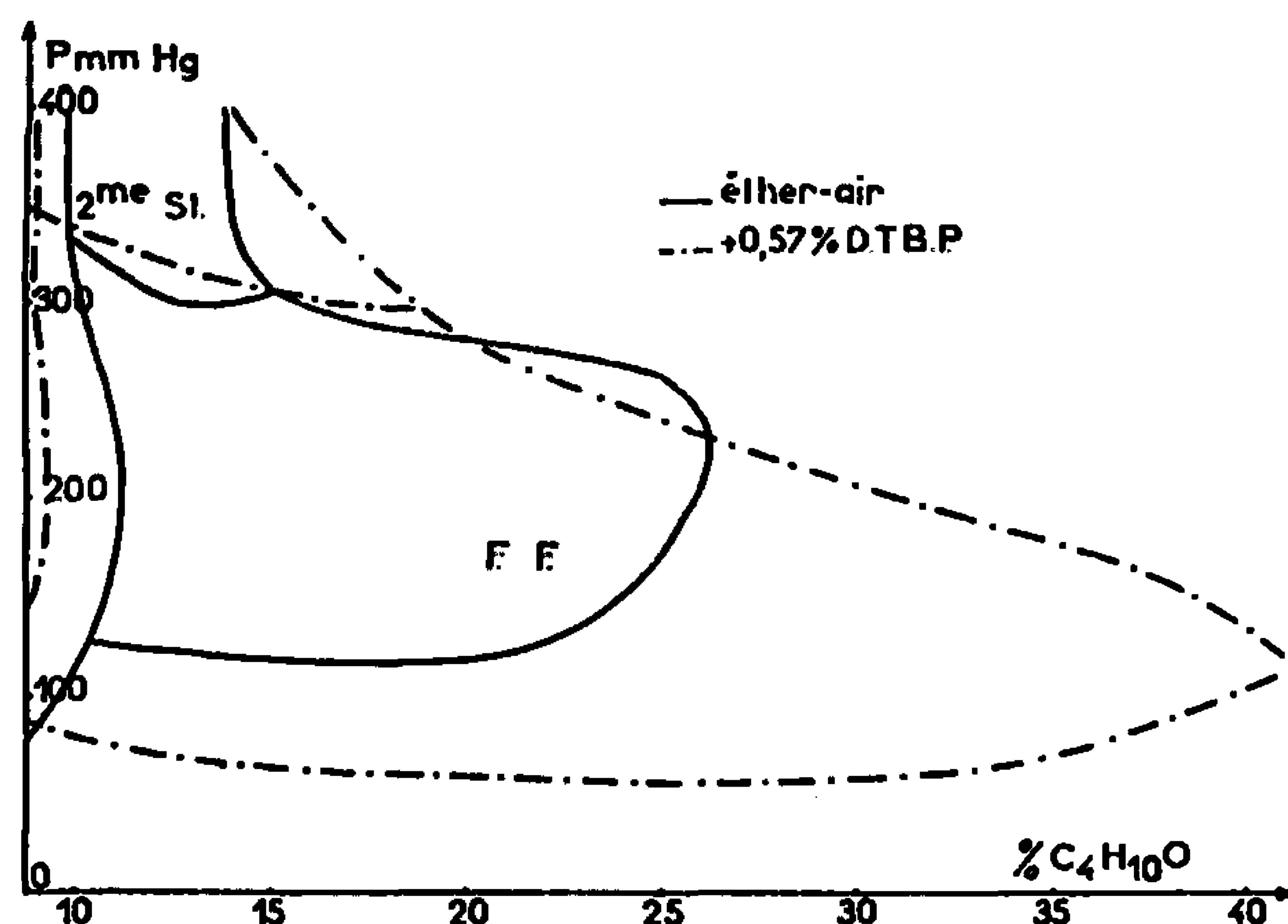


Fig. 1.

gations partielles étendues dans toute une plage de pression en dessous de la pression critique délimitant la courbe à deux lobes. Il apparaît sous l'influence du peroxyde (générateur de radicaux méthyle) que ces propagations partielles sont suivies (ou accompagnées) d'une flamme froide dont la propagation est totale et non influencée par les vibrations de la flamme normale.

La situation « géographique » de ce domaine de flammes froides, la succession des phénomènes observés liée à l'évolution des produits de la combustion analysés par spectrographie infrarouge et dont nous donnerons les résultats dans une prochaine Note, éclaire d'un jour nouveau notre connaissance des seconds domaines d'inflammabilité. S'il demeure certain comme nous l'avions dit ([3]) qu'ils ne sauraient être assimilés aux domaines de flammes froides qui leur fait suite ils apparaissent néanmoins comme une zone de transition et de compétition entre les processus de combustion froide et ceux de combustion normale. Cette compétition s'initie au raccordement des deux lobes, au niveau de l'encoche et se traduit par une insta-

bilité caractéristique de ces flammes conduisant aux phénomènes vibratoires qu'on connaît et à la propagation partielle des flammes.

Nous pensons que les traces de peroxyde ajoutées à ces mélanges ont permis d'exalter l'un des phénomènes (la combustion froide) et de faire déborder la plage des flammes froides au-dessous de celle des flammes de second domaine dans une région où normalement (sans additif) ces phénomènes sont confondus mais perturbent considérablement la propagation de l'onde de combustion. L'additif, par son effet fortement promoteur des flammes froides, interviendrait dans cette région comme un révélateur de cette compétition; le deuxième lobe ne subsiste qu'en tant que régime de transition et lorsque les conditions de concentration et de pression ne permettent pas encore — ou ne permettent plus — à la flamme froide de s'établir et de se propager.

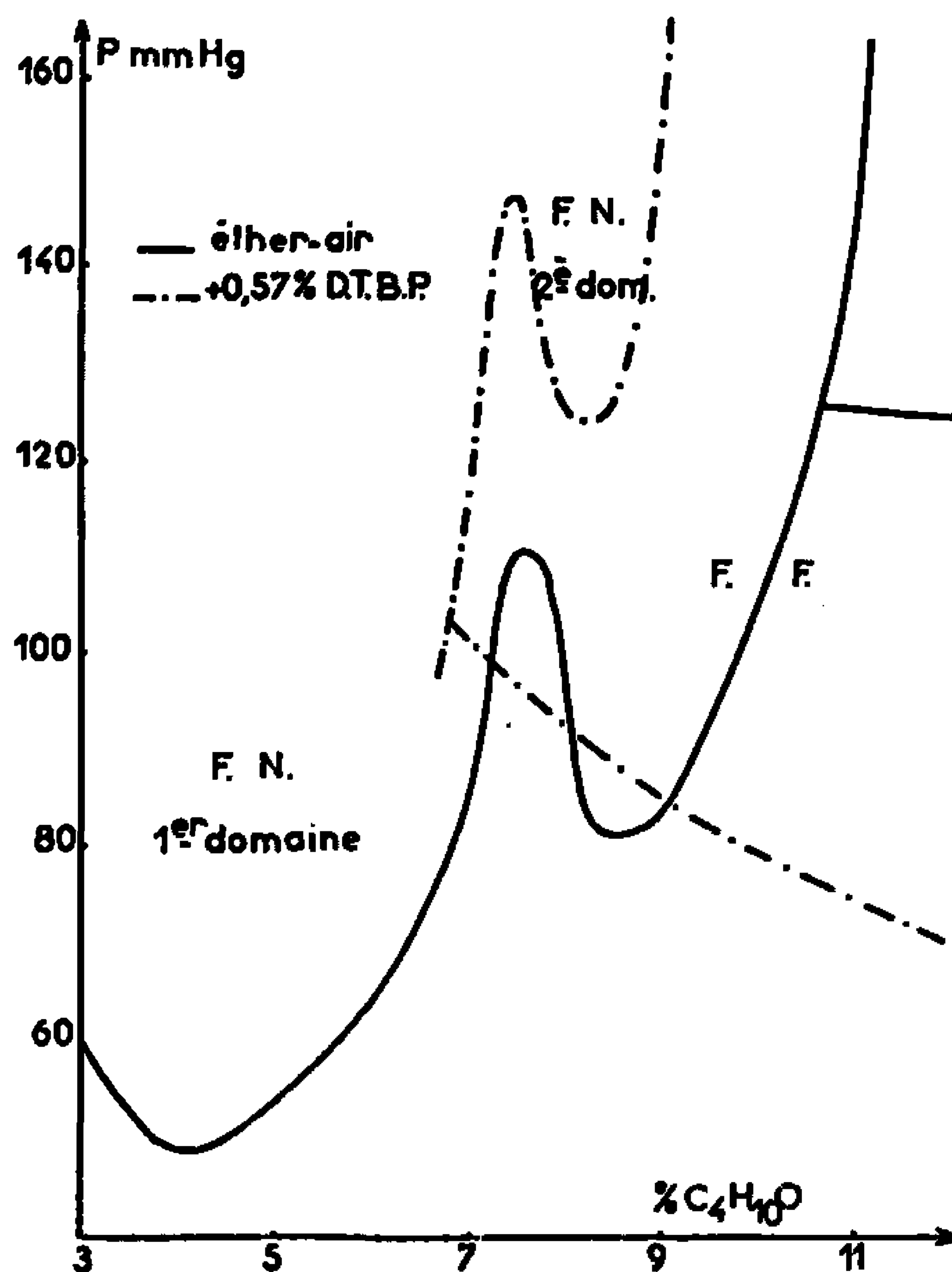


Fig. 2.

(*) Séance du 12 juin 1967.

(1) R. Graziotti et P. Laffitte, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1640.

(2) H. Guénoche, E. Freling et P. Dugleux, *Rev. I. F. P.*, 10, 1955, p. 1209.

(3) R. Delbourgo et P. Laffitte, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1612.

(*Sorbonne, Laboratoire de Chimie générale,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Polarographie et réduction électrochimique de l'(acétyl-2) furanne dans un mélange eau-tétrahydrofuranne en milieu acide.* Note (*) de M. **Claude Caullet**, Mme **Michèle Salaün** et M. **Michel Hébert**, présentée par M. Georges Champetier.

Le comportement électrochimique de l'(acétyl-2) furanne est analogue à celui de l'(acétyl-2) thiophène. La déshydratation du produit issu d'une réduction préparative conduit à la di(α-furyl)-2.2 butanone-1 et au diméthyl-4.8 benzo-[1.2-*b*, 4.5-*b'*] difuranne. Une réduction par l'aluminium en présence de chlorure mercurique conduit au même résultat.

1. Étude polarographique. — En utilisant les mêmes notations et les mêmes conditions expérimentales que pour l'étude de l'(acétyl-2) thiophène ([1]), nous avons observé en milieu acide ($2 < \text{pH} < 6$) une seule vague de réduction. Les $E_{1/2}$ des vagues observées à différents pH ainsi que les résultats de leur analyse logarithmique sont donnés dans le tableau ci-dessous.

pH.	$E_{1/2}$ (V/ECS).	Pente de la droite $E = f\left(\frac{i_l - i}{i}\right)$.
2,33	—1,125	0,060
3,12	—1,160	0,055
4,66	—1,265	0,055
5,06	—1,285	0,065

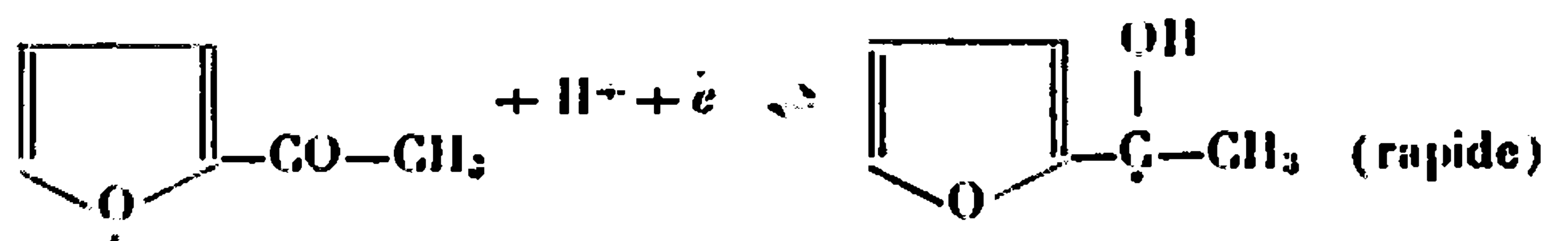
La variation de $E_{1/2}$ en fonction du pH est linéaire : $\Delta(E_{1/2})/\Delta\text{pH} = 0{,}058$. Dans les mêmes conditions de milieu et de pH, les $E_{1/2}$ de l'(acétyl-2) furanne sont inférieurs (0,06 V) à ceux de l'(acétyl-2) thiophène.

En électrolysant à potentiel contrôlé sur cathode de mercure des solutions de pH variés, nous avons déterminé le nombre *n* d'électrons mis en jeu par la réaction électrochimique; les résultats de cette étude sont rassemblés dans le tableau suivant :

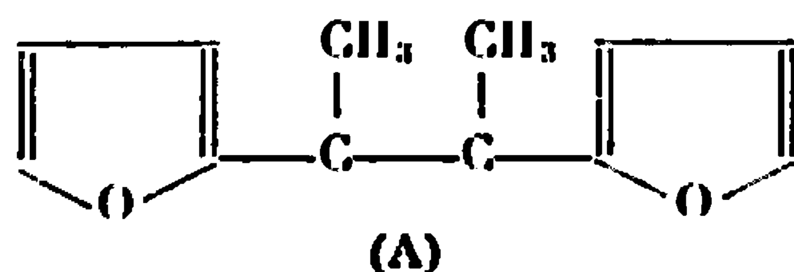
pH.	*n.*		
2,33	0,95	1,02	0,92
3,12	1,04	1,08	0,98
4,66	1,0	1,04	0,93
5,06	0,95	0,96	0,91

L'ensemble de ces résultats, confirmé par l'examen oscillographique des courbes $i = f$ (temps) et par l'étude de l'influence sur i de la hauteur de chute du mercure, montre que l'(acétyl-2) furanne est réduit sur mercure

en milieu acide suivant un mécanisme classique qui met en jeu un électron et un proton :



suivi de la dimérisation du radical avec formation d'un pinacol :



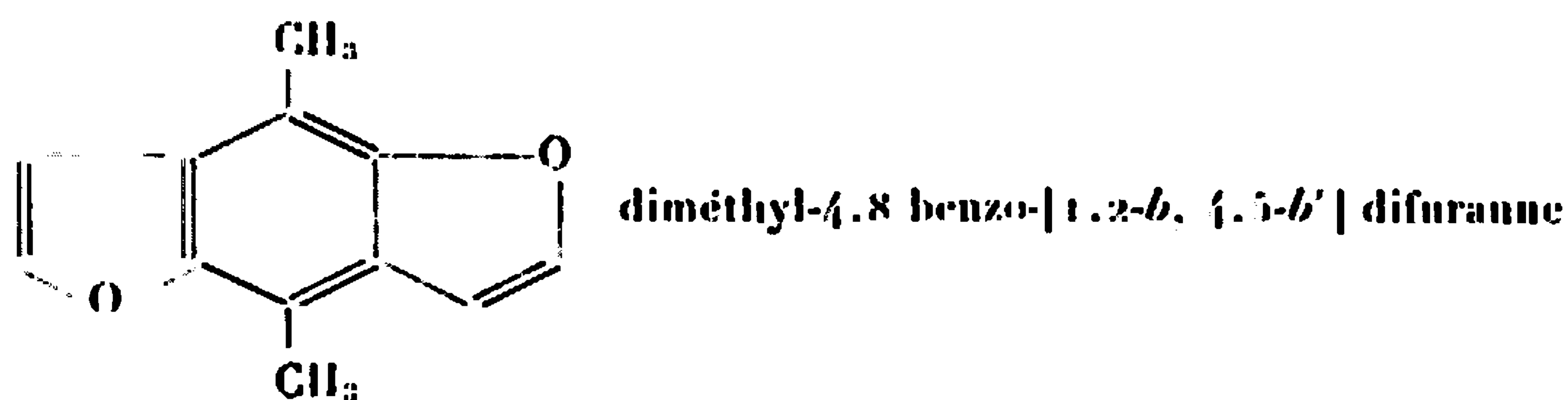
2. Réduction préparative. — La réduction d'une solution d'(acétyl-2) furanne sur cathode de mercure à potentiel contrôlé en milieu acide permet d'obtenir, après évaporation du THF, une huile jaune dont le spectre infrarouge montre une bande OH intense à 3 390 cm^{-1}, mais dont nous n'avons pu isoler les deux formes (méso et *dl*) de A, qui la constituent vraisemblablement.

Après un reflux de quelques heures en présence d'anhydride acétique, cette huile nous permet d'obtenir par distillation sous pression réduite deux produits de déshydratation de A :

— D'une part, la di(α-furyl)-2.2 butanone-3, résultant de la transposition pinacolique, et signalée par J. P. Morizur (²). Nous avons préparé l'oxime de cette cétone (F 135°C, Kofler). Analyse : $C_{12}H_{13}NO_3$, calculé %, C 65,79; H 5,94; N 6,39; trouvé %, C 65,88; H 5,58; N 6,50. Le spectre de R. M. N. (³) de cette oxime comporte deux singulets à $\delta = 1,80$ et $\delta = 1,84$ (CH_3); les trois protons de furanne forment un système ABX, H_3 ($\delta_3 = 6,10$), H_4 ($\delta_4 = 6,32$), H_5 ($\delta_5 = 7,36$), avec $J_{3\text{-}4} = 3$ Hz, $J_{3\text{-}5} = 0,5$ Hz et $J_{4\text{-}5} = 1,5$ Hz; le signal du proton OH est un singulet à $\delta = 8,55$.

— D'autre part, un produit B cristallisé blanc fondant à 140°C (Kofler) après recristallisation dans l'éthanol. La masse molaire de B (cryométrie dans le camphre) et son analyse élémentaire nous amènent à la formule brute $C_{12}H_{10}O_2$ correspondant à une double déshydratation du pinacol A. Analyse : $C_{12}H_{10}O_2$, calculé %, C 77,40; H 5,39; trouvé %, C 77,30; H 5,47.

Par analogie avec les résultats obtenus par réduction de l'(acétyl-2) thiophène (⁴), nous proposons pour B la structure :



Cette structure est parfaitement en accord avec le spectre de R. M. N. de B qui présente un singulet à $\delta = 2,6$ correspondant au groupe méthyle et deux doublets ($J = 2$ Hz) à $\delta = 6,78$ et $\delta = 7,5$ caractérisant les deux protons libres du furanne en positions 2.3. B forme en outre un picrate en aiguilles rouges (F 150°C, Kofler). Analyse : $C_{18}H_{13}N_3O_9$, calculé %, C 52,04; H 3,13; N 10,12; trouvé %, C 51,8; H 3,30; N 10,13.

3. Réduction par voie chimique. — La réduction de l'(acétyl-2) furanne par l'aluminium en présence de chlorure mercurique dans un mélange anhydre de benzène et d'éthanol (reflux 6 h) conduit à une masse gélatineuse qu'on coule sur HCl dilué glacé. Après extraction au benzène, séchage sur $MgSO_4$ et évaporation du benzène, on obtient une huile rouge qu'on porte à reflux en présence d'anhydride acétique. La distillation sous vide permet alors de séparer la di(α-furyl)-2.2 butanone-3 et le diméthyl-4.8 benzo-[1.2-*b*, 4.5-*b'*] difuranne.

Nota. — En procédant de la même manière à partir de l'(acétyl-2) thiophène, l'huile résultant de la réduction laisse déposer des cristaux de di(α-thiényl)-2.3 butanediol-2.3; la déshydratation du résidu conduit à la di(α-thiényl)-2.2 butanone-3 et au diméthyl-4.8-[benzo 1.2-*b*, 4.5-*b'*] dithiophène, produits déjà obtenus par réduction électrochimique (4).

(*) Séance du 12 juin 1967.

(1) C. Caullet, J. M. Bessin et J. C. Bodard, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1848.

(2) J. P. Morizur, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1625.

(3) Tous les spectres de R. M. N. ont été réalisés au laboratoire de R. M. N. de l'I.N.S.C.I.R. sur appareil « Varian A 60 », en solution dans $CDCl_3$. Les déplacements chimiques δ, en parties par million, sont mesurés par rapport au tétraméthylsilane comme étalon interne.

(4) C. Caullet, Mme M. Salaün et M. Hébert, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 228.

(*Laboratoire de Chimie analytique*
de l'Institut National Supérieur de Chimie industrielle de Rouen,
B. P. n° 8, *Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.*)

SPECTROCHIMIE MOLÉCULAIRE. — *Intensités intégrées des bandes de vibration de valence des carbonyles d'azétidinones-2 et d'azétidinediones-2.4 en infrarouge.* Note (*) de M. Christian Fayat, présentée par M. Jean Lecomte.

Les fréquences $\nu_{C=O}$ et les intensités correspondantes des bandes carbonyles des azétidinones-2 militent en faveur de fortes tensions dans les cycles, avec contribution de l'atome d'azote dans la vibration carbonyle. Il existe un couplage entre les deux carbonyles des azétidinediones-2.4; seule la bande antisymétrique intense est facilement visible en infrarouge. Le cas de la diphényl-1.3 urétidinedione est aussi envisagé.

Les composés sont examinés en solution diluée dans le tétrachlorure de carbone où les associations intermoléculaires éventuelles sont rompues (concentrations voisines de 10^{-4} mole/l, épaisseur voisine de 8 mm).

Le spectrographe enregistreur est un modèle « Perkin-Elmer » nº 225 à réseau. La largeur spectrale de fente est voisine de 0,65 cm^{-1}.

Nous avons tenu compte de l'aire sous les « ailes » des bandes [1]; les intensités intégrées sont celles données par la méthode de Wilson et Wells [2].

1º *Azétidinones*-2 [6]. — Les azétidinones-2 (I) possèdent une bande carbonyle vers 1775 cm^{-1}, soit 60 cm^{-1} environ au-dessus de la bande carbonyle de la pyrrolidone-2 (II) et 100 cm^{-1} environ au-dessus de la bande carbonyle de la pipéridone-2 (III).

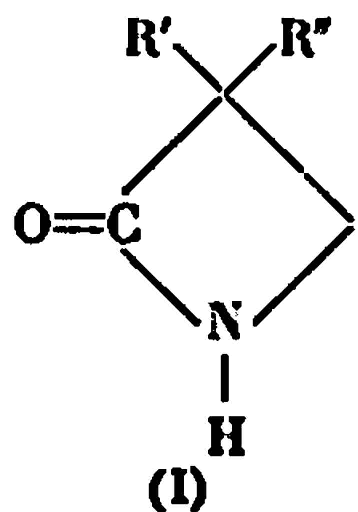
De même, quand on passe des cycles à 4 chaînons aux cycles à 5 et 6 chaînons, l'intensité intégrée de la bande carbonyle diminue, passant de 6,5 à 5,5 et 4,5 unités d'intensité.

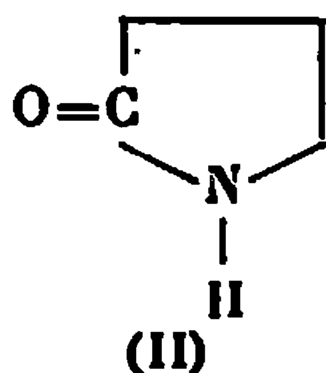
Ces résultats sont en faveur d'une tension décroissante des cycles à 4 aux cycles à 5 et 6 chaînons.

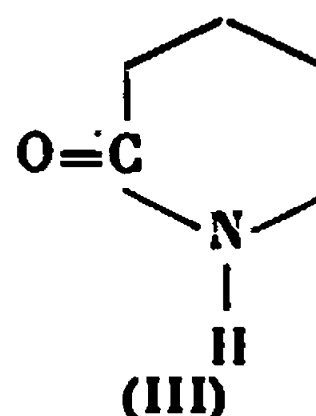
L'exaltation de l'intensité intégrée A, par rapport à l'intensité intégrée des bandes carbonyles dans les cétones cyclaniques [3], peut s'interpréter en envisageant une contribution du doublet de l'atome d'azote qui se délocaliserait dans la vibration, renforçant le poids de la structure mésomère $^{\ominus}O-C=N^{\oplus}-$.

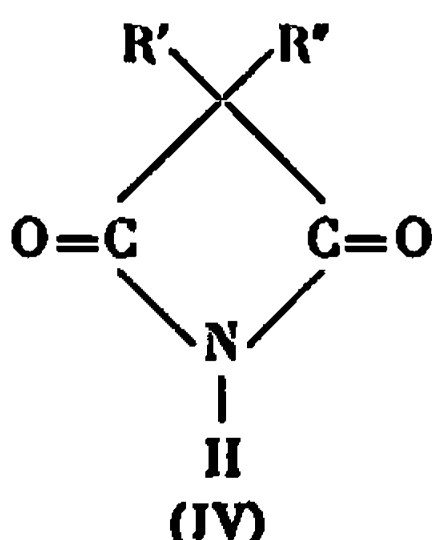
Milite aussi en faveur de cette opinion la formule $A_N = 1,34\ A_0$ [que nous avons établie sur l'hypothèse d'une intervention du doublet de l'hétéroatome N ou O [4] et déjà appliquée aux anhydrides et imides succiniques [5]] entre l'intensité A_N de la bande carbonyle d'hétérocycles azotés en α du groupe carbonyle et l'intensité A_0 de la bande carbonyle des hétérocycles oxygénés correspondants.

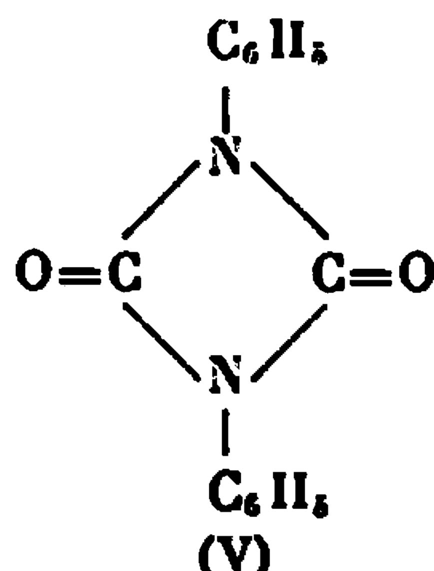
Ainsi, pour le carbonyle du butyrolactame, l'intensité A_N se déduit de celle du carbonyle de la butyrolactone : $A_N = 1,34 \times 4,08 = 5,47$ unités d'intensité, en très bon accord avec la valeur expérimentale : 5,50.











2° *Azétidinediones*-2.4 ([7]). — Contrairement aux succinimides et aux glutarimides, les azétidinediones-2.4 (IV) ne possèdent qu'une seule bande carbonyle intense ν_1 en spectroscopie infrarouge; ce résultat est conforme à l'existence d'un couplage entre les deux carbonyles, seule la vibration antisymétrique doit donner naissance à une bande d'absorption, les deux groupes carbonyles étant pratiquement colinéaires. Le spectre Raman du solide montre deux bandes intenses vers 1820 et 1840 cm^{-1} attribuées à la vibration symétrique ν_2.

Les fréquences comparées des glutarimides (ν_1 voisine de 1715 cm^{-1}), succinimides (ν_1 voisine de 1735 cm^{-1}) et azétidinediones-2.4 (ν_1 vers 1760 cm^{-1}) sont en faveur de tensions croissantes dans les cycles dont la taille diminue.

TABLEAU I.

Composés.	ν.	$(\Delta\nu)_{1/2}$.	ε (*).	A (**).	A (***).
(I) { $R' = C_6H_5$; $R'' = H$ }	1781,5	18,5	1050	6,50	6,95
(I) { $R' = C_6H_{11}$ (*a*) ; $R'' = H$ }	1772,5	17,5	1090	6,50	6,90
(I) $R' = R'' = C_2H_5$	1771,5	14,7	1290	6,30	6,80
(I) { $R' = C_6H_5$; $R'' = CH(CH_3)_2$ }	1772	14,6	1210	5,75	6,35
(I) { $R' = C_6H_5$; $R'' = CH_2C_6H_5$ }	1775,5	15,0	1200	5,90	6,50
(II)	1716	22	760	5,50	–
(III)	1678,5	16	785	4,60	4,55

(*) ε est le coefficient d'extinction moléculaire exprimé en $mole^{-1}.l.cm^{-1}$.

(**) 1 unité d'intensité = 10^4 $mole^{-1}.l.cm^{-2}$.

(***) Méthode de Ramsay ([1]).

(*a*) C_6H_{11} = cyclohexyle.

Les intensités intégrées sont de 5 à 10 % près, les fréquences de 0,5 à 1 cm^{-1} près.

Comme dans les imides ou anhydrides cycliques ([4]), la vibration ν_1 antisymétrique donne lieu à une forte exaltation et à une intensité supé-

rieure à celle observée dans les imides à 5 à 6 chaînons. L'ampleur de l'exaltation peut se concevoir par la stabilisation alternative des structures mésomères :



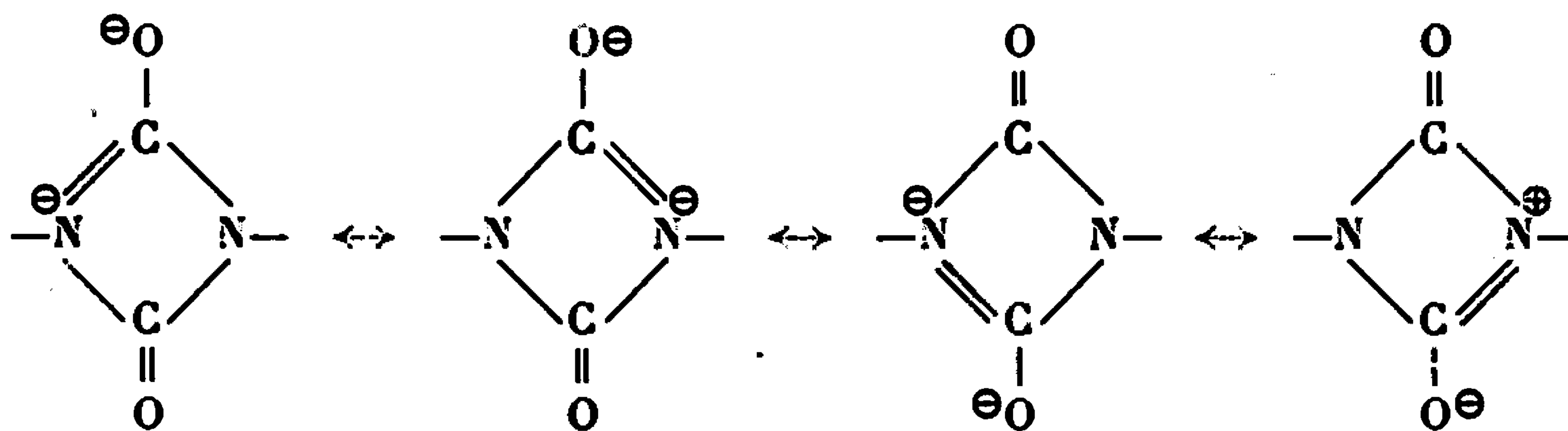
La valeur élevée de l'intensité de la bande ν_1 est en faveur d'une structure sensiblement plane du groupe CO—N—CO et donc aussi du cycle tout entier.

TABLEAU II.

Composés.	ν_1.	ν_2 (Raman).	$(\Delta\nu_1)_{1/2}$.	ε_1 (*).	A_1 (*).	A_1 (**).
(IV) R′ = R″ = $CH(CH_3)_2$ . . .	1760,5 (^{a})	Vers 1820 et 1840 (^{b})	12,8	3 000	12	–
(IV) R′ = R″ = $(CH_2)_2CH_3$ . . .	1761	–	8	4 050	10,6	11,6
(V)	1783	–	8,9	3 250	10,3	10,5

(^{a}) Vers 1740 en solide.
(^{b}) En solide.
Les autres références comme au tableau I.

A titre comparatif, nous avons mentionné dans le tableau II les caractéristiques spectrales de la diphényl-1.3 urétidinedione (V). Le spectre concorde avec l'hypothèse d'un couplage des carbonyles, la vibration antisymétrique ν_1(Bu) apparaît seule sous forme d'une bande fine. La valeur élevée de l'intensité A_1 peut se comprendre en envisageant les formes mésomères :



La vibration entièrement symétrique Ag est interdite.

(*) Séance du 12 juin 1967.

(¹) D. A. Ramsay, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 72.
(²) E. B. Wilson et A. J. Wells, *J. Chem. Phys.*, 14, 1946, p. 578.
(³) T. Bürer et H. Günthard, *Helv. Chim. Acta*, 39, 1956, p. 356.
(⁴) C. Fayat, *Thèse de 3ᵉ cycle*, Rennes, 1967.
(⁵) C. Fayat et A. Foucaud, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 860.
(⁶) Les azétidinones-2 et azétidinediones-2.4 nous ont été données par le Professeur E. Testa des Laboratoires Lepetit de Milan.

(*Groupe de Recherches de Physicochimie structurale, Faculté des Sciences, avenue du Général-Leclerc, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

MÉTALLURGIE. — *Sur l'observation d'un écart à la loi de Matthiessen dans le zirconium.* Note (*) de MM. LOUIS RENUCCI et JEAN-PAUL LANGERON, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs montrent que la loi de Matthiessen n'est pas suivie dans le zirconium, à la température de l'hydrogène liquide. Ils proposent une expression de la résistivité électrique, en fonction de la température et de la pureté de la forme $\rho = f(m)\,H(T) + G(T)$. Ils expliquent ainsi la différence observée entre les coefficients d'influence de l'oxygène, mesuré à 20,4°K et à l'ambiante.

La technique de mesure de la résistivité employée [1], permet d'obtenir le rapport des résistances d'une même éprouvette à deux températures différentes. La reproductibilité des mesures dépend de la température. La précision peut être supérieure à 1 % à basses températures, par contre à la température ambiante, les fluctuations peuvent atteindre 3 et 4 %. Soit X et Y les rapports R_1/R_2 et R_3/R_2 où R_1, R_2, R_3 sont respectivement les résistances d'une même éprouvette aux trois températures $T_1 = 20{,}4^\circ K$, $T_2 = 77^\circ K$, $T_3 = 294^\circ K$. Ces rapports varient systématiquement avec la pureté et l'état physique du métal. Lorsqu'on porte sur un même graphique les valeurs de X et Y correspondant à différentes éprouvettes, on obtient une distribution de points s'ordonnant autour d'une droite (*fig.* 1). L'intérêt premier d'une telle droite est de déterminer Y connaissant X et d'obtenir finalement la résistivité du zirconium à la température de l'hydrogène liquide avec une précision voisine de 1 %.

La résistivité d'un métal allié dépend de deux variables : T la température et *m* paramètre rendant compte de la pureté (dans le cas d'un binaire, *m* est la concentration atomique en élément d'addition). Les rapports précédents s'écrivent

$$X = \frac{\rho(m, T_1)}{\rho(m, T_2)} \qquad \text{et} \qquad Y = \frac{\rho(m, T_3)}{\rho(m, T_2)}$$

Comme les points de coordonnées X et Y s'alignent, X et Y sont liés par la relation $AX + BY + C = 0$ soit en remplaçant X et Y par leurs valeurs :

$$A\rho(m, T_1) + B\rho(m, T_3) + C\rho(m, T_2) = 0.$$

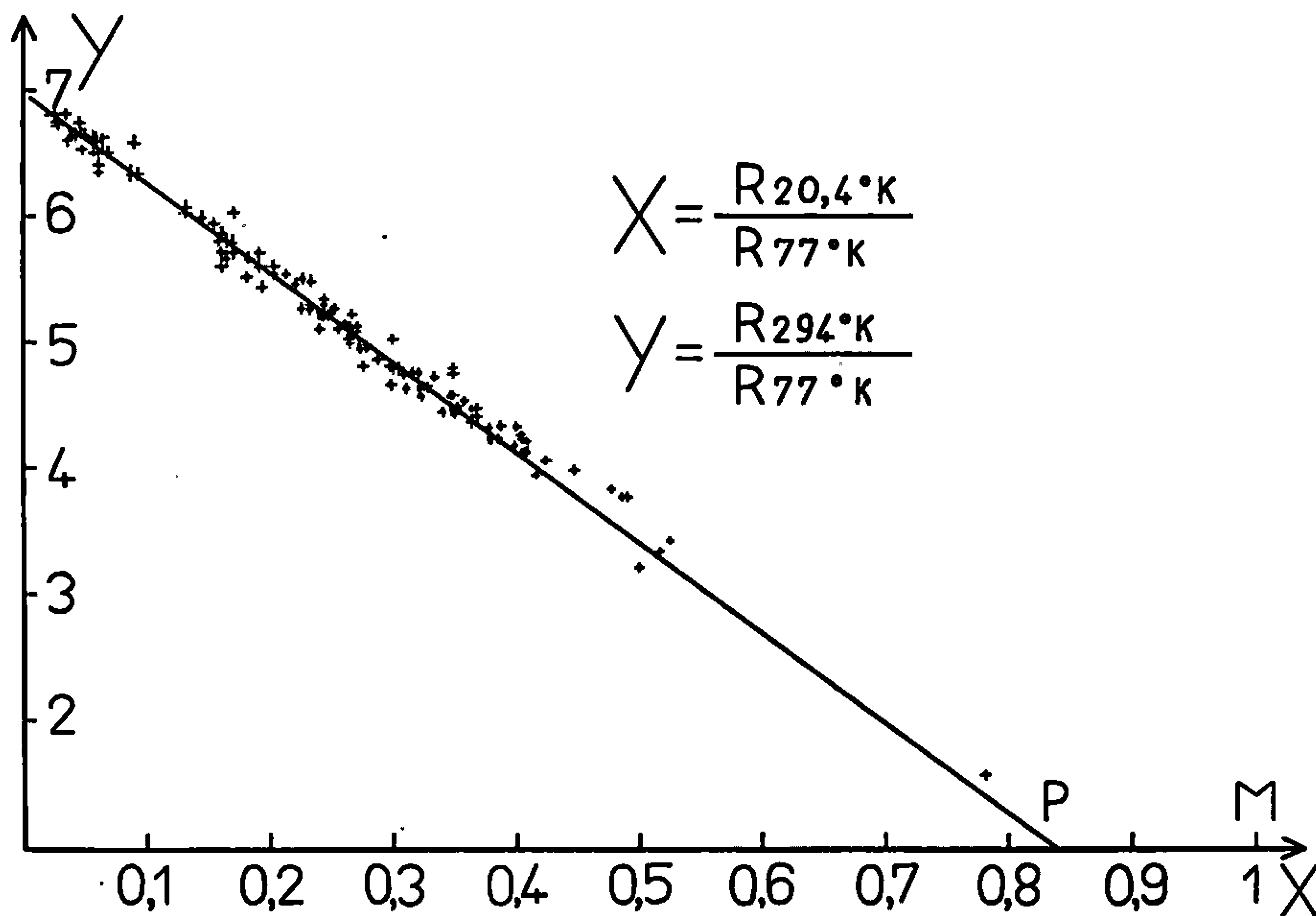
Cette relation doit être vraie quel que soit *m*. Il faut pour cela qu'on puisse séparer, dans l'expression ci-dessus, les termes en *m* de ceux en T. En supposant valable une telle relation pour tous les triplets de température, il suffit d'écrire la résistivité sous la forme

$$\rho = f(m)\,H(T) + k(m)\,G(T).$$

On vérifiera aisément, dans ce cas, que X et Y représentent les équations paramétriques d'une droite, dont les coefficients A, B, C, sont :

$$A = H(T_2)\,G(T_3) - H(T_3)\,G(T_2),$$
$$B = H(T_1)\,G(T_2) - H(T_2)\,G(T_1),$$
$$C = H(T_3)\,G(T_1) - H(T_1)\,G(T_3).$$

La règle de Matthiessen établie d'abord expérimentalement, dit que la dérivée de la résistivité par rapport à la température est indépendante de la pureté des échantillons mesurés : c'est un cas particulier de la loi proposée ci-dessus, cas où H(T) et $k(m)$ sont constants : $\rho = f(m) + G(T)$, dans ce cas les coefficients A, B, C, sont tels que $A + B + C = 0$, ce qui implique que la droite d'équation $AX + BY + C = 0$ passe par le point M de coordonnées 1,1. Or, ce n'est pas le cas de la droite passant par les points expérimentaux, donc la règle de Matthiessen n'est pas suivie aux



trois températures considérées. Dans de nombreux métaux, la loi de Matthiessen est suivie à des températures supérieures au quart de la température de Debye [(2), (3)], qui pour le zirconium est de l'ordre de 270°K (3). H(T) est alors constant : $H(T_2) = H(T_3)$.

Il est de plus nécessaire que dans ce domaine $k(m)$ soit une constante que nous prendrons égale à 1. A toutes températures : l'expression de la résistivité sera

$$\rho = f(m)\,H(T) + G(T).$$

Avec la convention $H(T) = 1$ si $T = 0$, $f(m)$ représente la résistivité résiduelle de l'échantillon étudié. Cette formule nous semble convenable dans le domaine de pureté étudié, du reste dans ce domaine, la résistivité résiduelle d'un alliage binaire est proportionnelle à la concentration atomique, on peut donc définir un coefficient a tel que $f(m) = am$. Lorsqu'à une température donnée, on détermine un coefficient d'influence A d'une

impureté sur la résistivité électrique on écrit $\rho = Am + \rho_0$ comme d'autre part $\rho = am\mathrm{H(T)} + \mathrm{G(T)}$ on voit que $\mathrm{A} = a\mathrm{H(T)}$. Les coefficients d'influence varient donc avec la température. Nous avons déterminé à la température de l'hydrogène liquide le coefficient de l'oxygène : $5{,}8.10^{-6}\,\Omega$.cm/at % [4] et Treco [5] a calculé cette quantité à 270°K. Ces deux coefficients sont reliés par la relation $A_{270} = A_{20,4}$. H(270)/H(20,4). Ce rapport peut être connu puisqu'à toute température supérieure à 70°K on considère que H (T) est constant : H (270)/H (20,4) = H (77)/H (20,4). Or on vérifiera aisément que le point de coordonnées

$$X = \frac{H(20,4)}{H(77)}, \qquad Y = \frac{H(294)}{H(77)} = 1$$

doit se trouver sur la droite : c'est le point P de la figure et son abscisse est égale à H (20,4)/H (77) = 0,83. Le point P ne peut être atteint expérimentalement, il correspond à $f(m)$ infini, ce qui n'a pas de sens physique. On s'en approche dans le cas des métaux très impurs.

Le rapport H(20,4)/H(77)=0,83 nous conduit à $A_{270} = 7{,}0.10^{-6}\,\Omega$.cm/at.% coefficient très proche de celui donné par Treco : 7,5.

(*) Séance du 12 juin 1967.

(1) M. Caron, *Thèse*, Paris, 1955 (*Publ. scient. et tech. Min. Air*, n° 328).
(2) T. W. Barbee, R. A. Huggins et W. A. Little, *Phil. Mag.*, 14, n° 128, 1966, p. 255.
(3) J. L. Olsen, *Electron Transport in Metals*, Interscience Publications, 1962, p. 106.
(4) L. Renucci et J. P. Langeron, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 673.
(5) R. M. Treco, *Symp. Amer. Soc. Metals (Zirconium and Zirconium Alloys)*, Cleveland, 1953, p. 254.

*(Centre d'Études de Chimie métallurgique,
15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)*

MÉTALLURGIE. — *Coefficient d'autodiffusion de l'uranium dans le monocarbure d'uranium.* Note (*) de MM. PHILIPPE VILLAINE et JEAN-FRANÇOIS MARIN, transmise par M. Louis Néel.

L'étude des profils de diffusion d'uranium dans le monocarbure a été effectuée par une méthode de traceurs pour des températures comprises entre 1450 et 1980°C. Le coefficient d'autodiffusion pour le carbure stœchiométrique est donné par l'expression $D = 7.10^{-3} \exp - 80\,000/RT$, l'énergie d'activation étant de 80 kcal/mole ± 10 kcal. Ce coefficient est notablement plus grand pour les carbures sous-stœchiométriques, plus petit pour les carbures surstœchiométriques.

Dans un travail précédent ([1]) nous avons montré l'importance de la diffusion intergranulaire pour l'autodiffusion de l'uranium dans le monocarbure d'uranium polycristallin. Nous nous proposons ici de donner quelques résultats concernant la valeur du coefficient d'autodiffusion en volume de l'uranium dans son monocarbure. A notre connaissance, les seuls travaux publiés à ce sujet sont ceux de Chubb ([2]), de Chang ([3]) et d'Accary ([4]).

Nous utilisons une méthode de traceurs. On recuit à température constante, sous vide, des échantillons recouverts d'un dépôt mince de monocarbure enrichi à 90 % en ^{235}U, émetteur α par l'uranium 234 qu'il contient. Ces échantillons ont été obtenus par fusion au four à bombardement électronique. Après recuit de stabilisation à 1900°C environ, ils ne présentent, sauf dans certains cas, qu'un très faible écart à la stœchiométrie et leur teneur en impuretés est de l'ordre de 500.10^{-6} dont 250.10^{-6} d'oxygène et 100.10^{-6} d'azote.

Après recuit de diffusion, deux méthodes sont utilisées pour déterminer le profil de concentration cherché : la spectrométrie α suivant une technique décrite précédemment ([5]) et la méthode classique d'abrasion comptage ([6]).

Dans le deuxième cas, les abrasions sont réalisées de micron en micron environ et les comptages effectués :

— soit avec un ensemble scintillateur-photomultiplicateur, en interposant entre l'échantillon et le scintillateur, un collimateur de direction et une couche d'air de 20 mm sous pression atmosphérique;

— soit avec un ensemble détecteur-sélecteur, en additionnant les activités enregistrées dans les six canaux de plus grande énergie.

Si a désigne l'activité α à la profondeur x, la courbe théorique $\log a = f(x^2)$ est une droite de pente $-1/4Dt$. Le tracé de cette droite donnera D, connaissant t, temps de recuit. En pratique, la courbe expérimentale est souvent loin d'être linéaire, par suite surtout de l'intervention d'une diffusion intergranulaire rapide. La figure 1, courbes A et B, montre l'importance de ce type de diffusion, importance d'autant plus grande que les cristallites de carbure sont plus petits. Les résultats sont améliorés si l'on tient compte de cette diffusion intergranulaire pour corriger la

première partie de la courbe qui devient alors linéaire (*fig.* 1, courbes A_c et B_c) et pratiquement indépendante de la grosseur des grains. On conçoit néanmoins que l'interférence des deux modes de diffusion puisse, dans certain cas, rendre l'analyse du profil délicate, sinon impossible.

D'autres causes d'erreur peuvent intervenir :

— Variations d'activité dues à des phénomènes parasites tels qu'évaporation, défauts d'homogénéité superficielle.

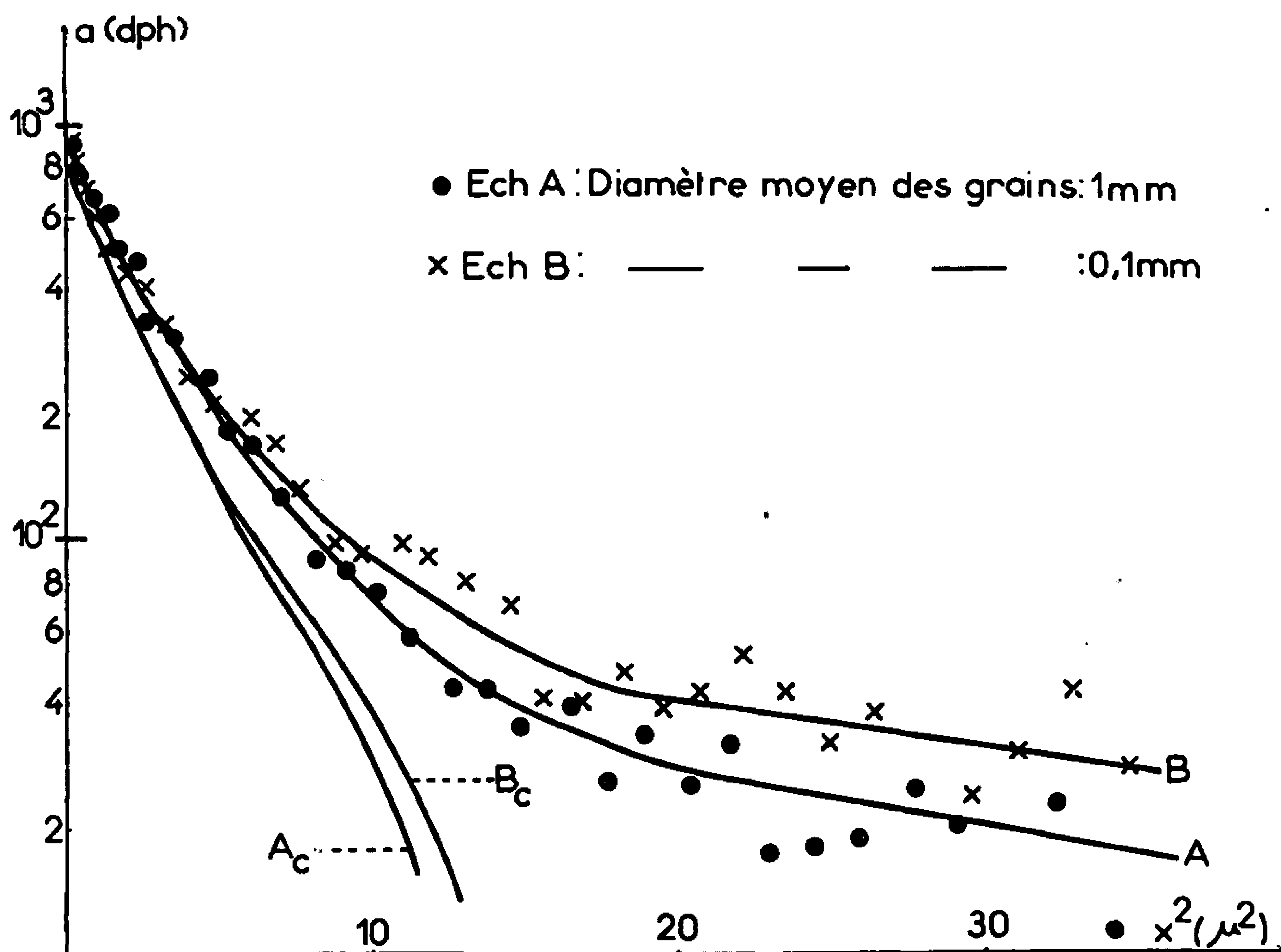


Fig. 1.

— Erreurs géométriques dans la détermination des épaisseurs abrasées.

— Contributions de couches profondes à l'activité superficielle déterminée.

TABLEAU I.

Éch. n°	% C.	Micrographie.	Température (°C).	Durée (s).	D moyen × 10^{13} ($cm^2.s^{-1}$).
1.......	4,67	UC + tr. U	1452	$2,84.10^6$	0,62
2.......	4,78	UC + tr. U	1617	$6,34.10^5$	3,0
3.......	4,63	UC + U	1710	$8,64.10^4$	10
4.......	4,73	UC	1620	$7,17.10^5$	0,42
5.......	4,80	UC + tr. UC_2	1710	$5,20.10^5$	1,4
6.......	4,78	UC	1790	$1,25.10^5$	4,0
7.......	4,73	UC	1895	$2,82.10^4$	15
8.......	4,78	UC	1980	$1,47.10^4$	7,5
9.......	5,0	UC + UC_2	1790	$8,70.10^4$	1,0
10.......	4,96	UC + UC_2	1972	$6,62.10^4$	4,4

Pour tenir compte de ces erreurs, nous avons effectué à chaque température plusieurs analyses de profils avant et après abrasion.

Le tableau I résume les paramètres des différents recuits de diffusion effectués, et les valeurs moyennes correspondantes trouvées pour D.

La figure 2 représente en coordonnées d'Arrhenius (log D, 1/T) les variations de D avec la température.

Si l'on ne tient compte que des expériences relatives aux échantillons stœchiométriques (n°s 4, 5, 6, 7 et 8), on détermine par la méthode des

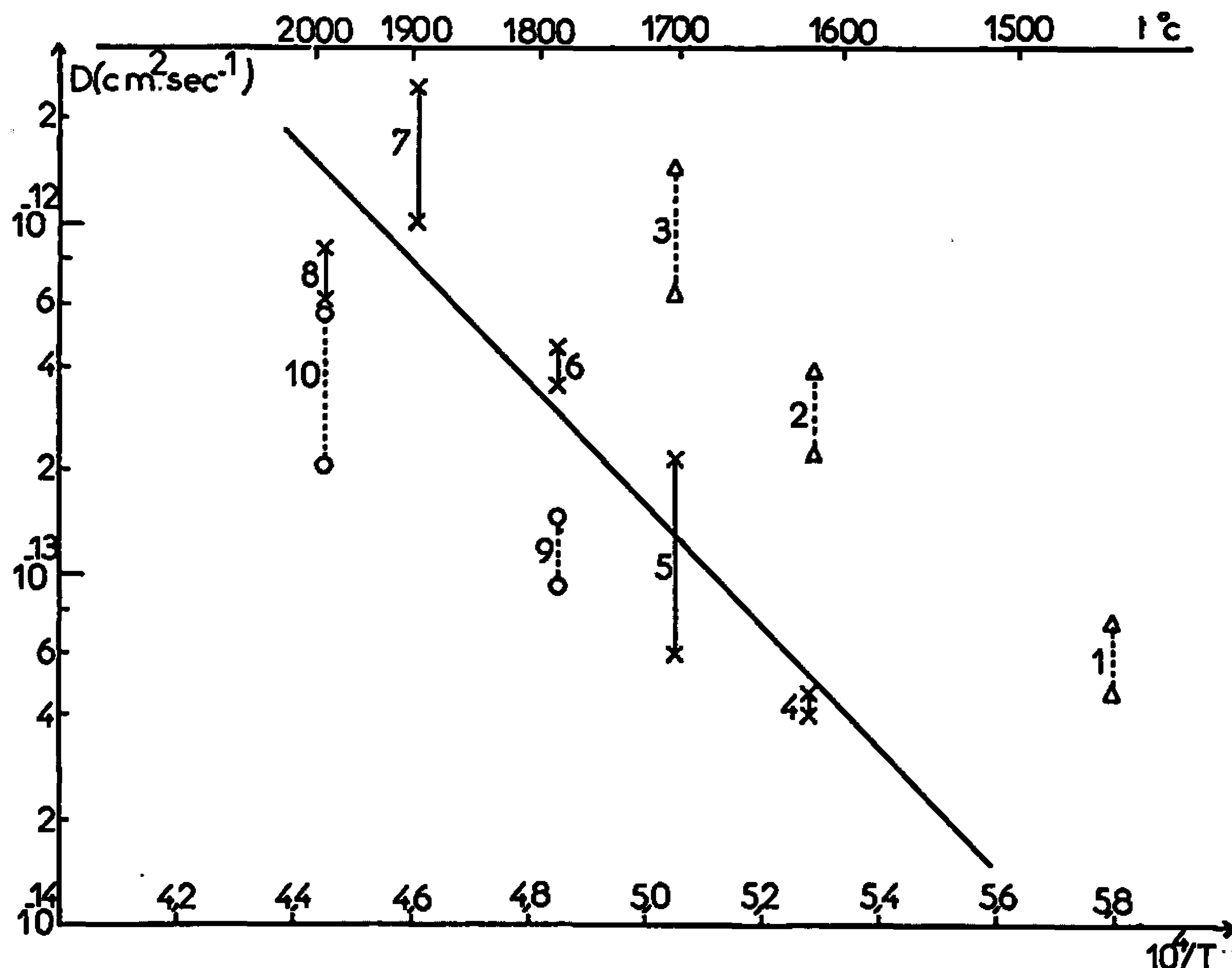


Fig. 2.

moindres carrés, une énergie d'activation de 80 ± 10 kcal/mole, la variation de D avec T étant alors donnée par l'expression

$$D = 7.10^{-5} e^{-\frac{80\,000}{RT}}.$$

Cette valeur de 80 kcal correspond assez bien à celles données par Chubb (64 ± 20) pour des échantillons à 5 % de carbone non stabilisés, par Chang (74 kcal) et par Accary (72 ± 6).

Les points 1 à 3 correspondent à des coefficients plus importants, ce qui s'explique en admettant au moins au cours de l'échauffement et du refroidissement de l'échantillon la présence d'uranium libre, liquide, dans celui-ci.

Les coefficients plus faibles correspondant aux points 9 et 10 sont relatifs à des échantillons nettement surstœchiométriques en carbone.

La présence de carbone excédentaire ralentit donc la diffusion. A la température de nos expériences, ces échantillons étaient vraisemblablement comme l'indique le diagramme d'équilibre U-C, constitués d'une phase unique de formule $UC_{1,05}$. Il faudrait alors supposer que l'introduction d'atomes de carbone dans le réseau du monocarbure d'uranium perturbe celui-ci en diminuant la concentration des défauts classiques intéressant la diffusion, c'est-à-dire des lacunes d'uranium.

Nous complétons actuellement les résultats ci-dessus, en étudiant la diffusion dans des monocristaux de carbure stœchiométrique, afin de préciser la valeur de l'énergie d'activation et de mettre en évidence une éventuelle anisotropie de diffusion volumique.

(*) Séance du 12 juin 1967.

(1) PH. VILLAINE et J. F. MARIN, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1660.
(2) W. CHUBB, R. W. GETZ et C. W. TOWNLEY, *J. M. N.*, 13, 1964, p. 63.
(3) R. CHANG, Rapport NAA-SR, 6481, 1962.
(4) A. ACCARY et J. TROUVE, *Mém. scient. Rev. Met.*, 60, 1963, p. 117.
(5) J. F. MARIN et H. MICHAUD, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 693.
(6) W. J. DEISS et H. MICHAUD, Rapport C. E. A. n° 2267.

(*Centre d'Études nucléaires de Grenoble,*
B. P. n° 269, *Grenoble, Isère.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Spectres de résonance magnétique nucléaire des copolymères métacrylate de méthyle-acrylonitrile.* Note (*) de MM. **Pham-Quang-Tho**, **Jean Guillot** et **Alain Guyot**, transmise par M. Marcel Prettre.

L'examen des spectres de résonance magnétique protonique (RMP) — haute résolution — des copolymères méthacrylate de méthyle-acrylonitrile montre que l'introduction des unités acrylonitrile dans la chaîne fait apparaître une nouvelle bande pour chacun des groupes —CH_3 des unités méthacrylate de méthyle et modifie la stéréorégularité de leurs séquences.

La résonance magnétique protonique (RMP) a permis d'obtenir des résultats quantitatifs sur la sétéorégularité des enchaînements des unités structurales dans le cas du polyméthacrylate de méthyle (PM) ([1]). Il est intéressant de connaître l'influence de l'introduction d'un second motif monomère sur la stéréorégularité des séquences méthacrylate de méthyle (M) La présente Note traite du cas du couple acrylonitrile (A)-méthacrylate de méthyle (M) pour lequel des études cinétiques ont par ailleurs mis en évidence l'effet des unités pénultièmes sur la réactivité des radicaux ([2]). Il serait logique que cet effet modifie aussi la tacticité des séquences des unités M.

Pour améliorer la résolution, les spectres ont été obtenus à 170°C sur des solutions dans l'*o*-dichlorobenzène [appareil « Varian DA-60-IL »; référence interne : hexaméthyldisiloxanne (HMDS); τ (HMDS) = $9{,}95.10^{-6}$]. Le spectre d'un PM de masse moléculaire modérée ($\sim 2.10^4$) obtenu par polymérisation radicalaire à 60°C dans le toluène est reporté sur la figure 1. Il comporte en particulier : un singlet à 6,45 τ correspondant aux protons du groupe —OCH_3 et indépendant de la tacticité des motifs; deux dômes à 8,0 et 8,06 τ dus aux groupes —CH_2— des triades de configuration hétéro- et syndiotactiques; finalement, deux singlets à 8,84 et 8,96 τ caractéristiques des protons des groupes — αCH_3 des triades hétéro — et syndiotactiques. Le troisième singlet correspondant aux triades isotactiques, situé à 8,77 τ, est très faible.

Les figures 2 et 3 montrent les spectres de deux copolymères préparés à la même température et contenant respectivement 30 et 15 % de motif A. Aux groupes méthoxy correspondent ici deux singlets à 6,34 et 6,44 τ au lieu d'un seul à 6,45 τ. Les protons des groupes —CH_2— de A, ont leur résonance à 8,2 τ tandis que le dôme vers 8,0 concerne toujours les groupes —CH_2— de M. Dans le domaine des protons —αCH_3 de M on observe nettement quatre maximums à 8,65, 8,74, 8,83 et 8,95 τ.

Il apparaît que les intensités des nouveaux pics à 6,34 et 8,65 τ varient en raison directe de la teneur du copolymère en A. Par ailleurs, les proportions relatives des triades iso-, hétéro, et syndiotactiques sont d'autant plus modifiées que la teneur en A est plus élevée. Un effet analogue de modification de configuration des unités du monomère principal avait été mis en évidence dans le cas du copolymère styrène-butadiène : il se traduit

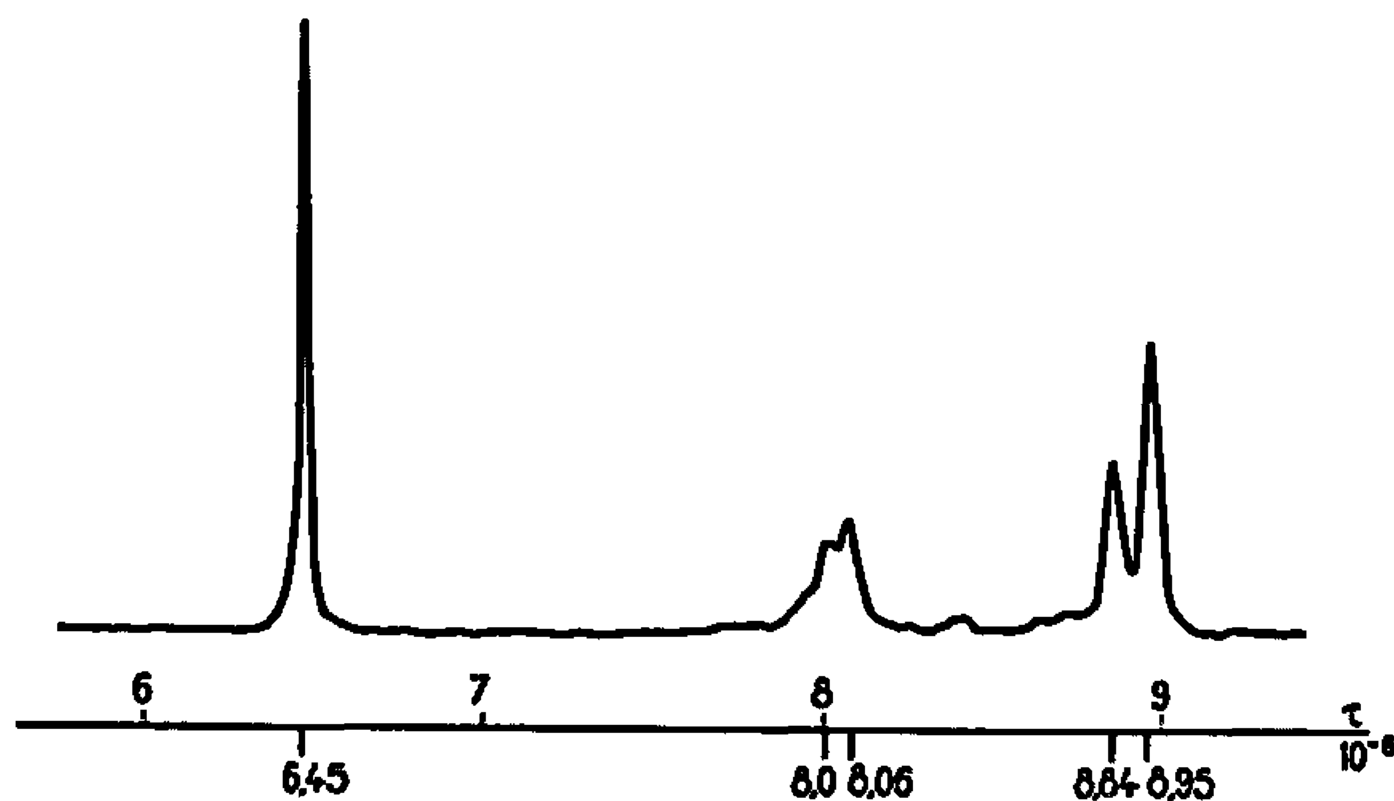


Fig. 1. — Polyméthacrylate de méthyle (Mn ∼ 2.10⁵).

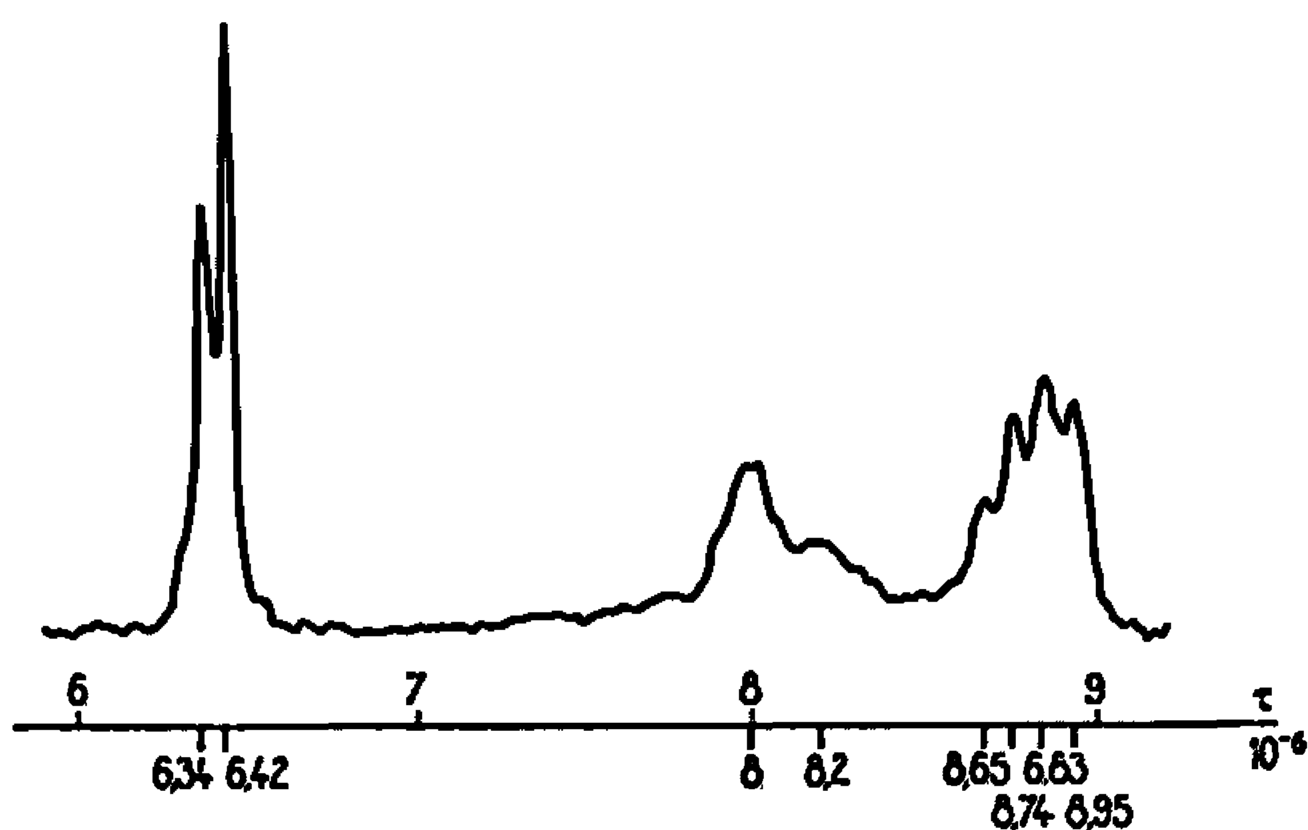


Fig. 2. — Poly (méthacrylate de méthyle-acrylonitrile), (M % = 70, A % = 30 en mole).

par l'atténuation de l'épaulement à 3,48 τ des protons ortho du noyau benzénique et le déplacement vers les faibles valeurs de champ, du pic principal dû aux autres protons aromatiques. Il avait été montré, par comparaison avec les spectres de bas polymères, que cet effet est dû essentiellement à la diminution de la longueur des séquences d'unités styrène. Le spectre de PM de basse masse moléculaire (∼ 100), préparé en présence de *n*-butyl-mercaptan (*fig.* 4), montre aussi une modification des proportions des triades. Donc l'effet de la copolymérisation sur la stéréorégularité des séquences est dû, au moins partiellement, à la diminution de leur longueur. En revanche, l'apparition des pics à 6,34 et 8,65 τ peut être certainement attribuée aux groupes $—CH_3$ et $—OCH_3$ d'une unité M

adjacente à une unité A. Dans le cas des copolymères styrène-M, Harwood et Richtey [3] ont observé aussi un nouveau pic, qui a été attribué à la même cause; mais le déplacement se fait alors vers les fortes valeurs de champ (9,4 τ) à l'inverse du présent résultat. Les mêmes auteurs, ainsi que Bovey [1], ont également remarqué la présence des nouveaux pics relatifs aux groupes méthoxy, toujours vers les hautes valeurs de champ :

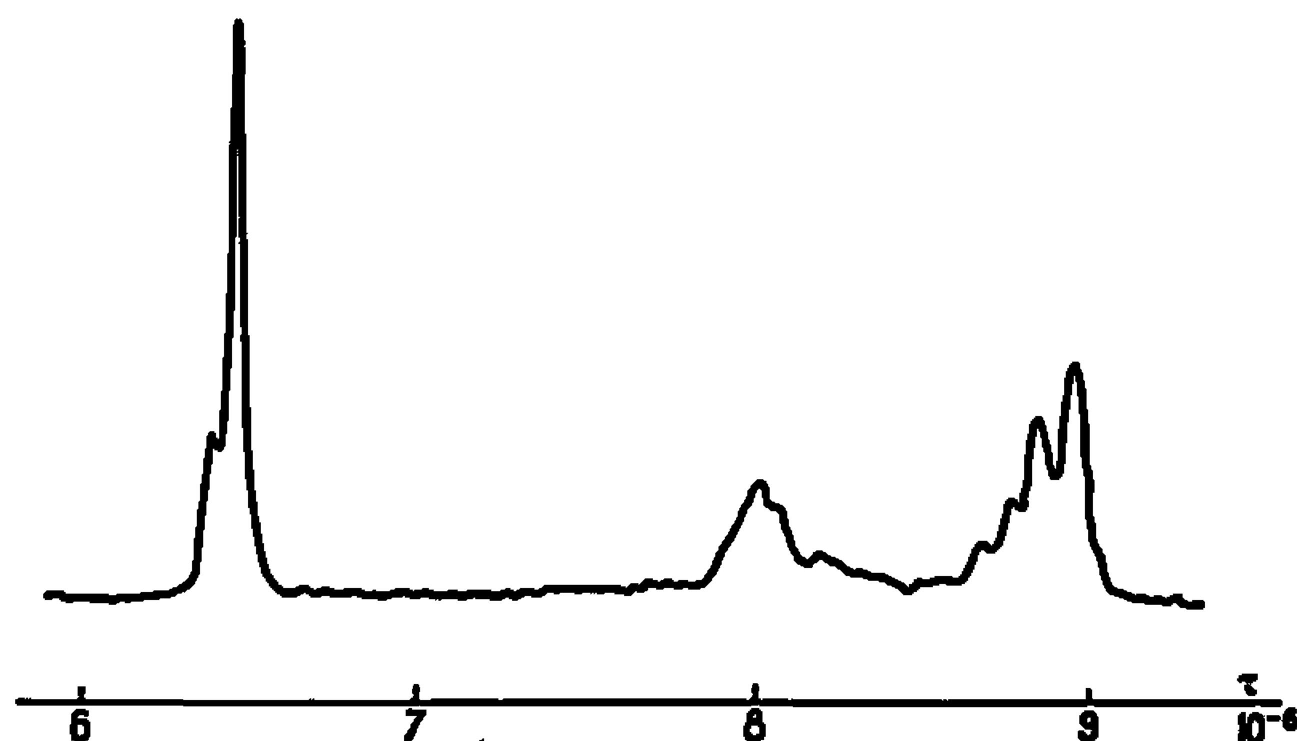


Fig. 3. — Poly (méthacrylate de méthyle-acrylonitrile), (M % = 85, A % = 15 en mole).

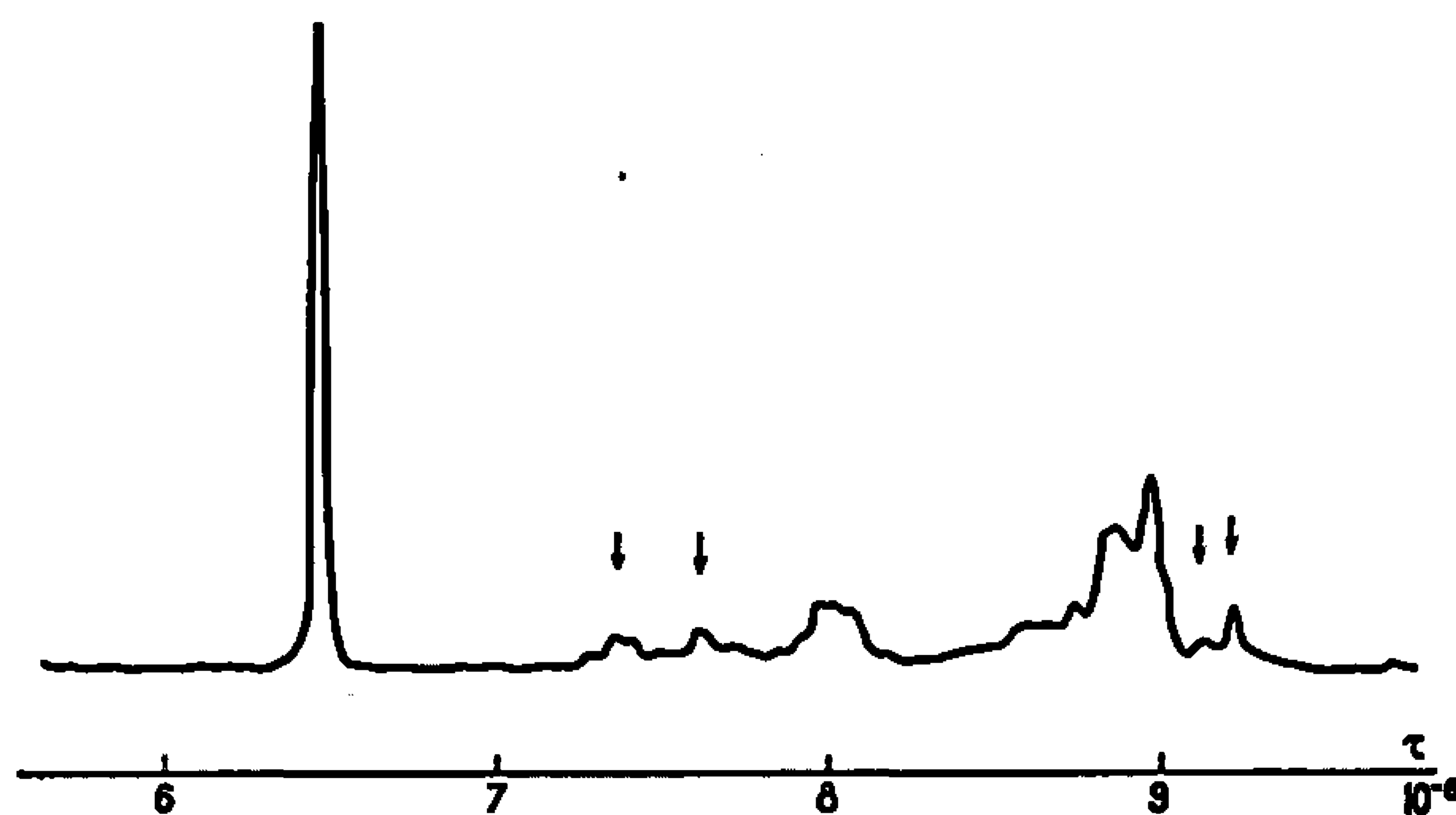


Fig. 4. — Polyméthacrylate de méthyle (Mn ~ 10^2).
(↓) : Résidus provenant du *n*-butyl-mercaptan utilisé comme agent de transfert.

la raison du sens de ce déplacement était attribuée à un effet du blindage diamagnétique causé par les électrons π des noyaux benzéniques des unités styrènes.

L'électronégativité du substituant —CN de l'unité A ne semble pas suffisante pour expliquer l'importance et le sens de ces effets; nous croyons plus vraisemblable que le groupe cyano est situé en α du carbone tertiaire de l'unité M adjacente, c'est-à-dire que l'enchaînement AM est tête-à-tête et non tête-à-queue. En effet, la résonance des groupes méthyliques du diméthyl-2.2, cyano-4, butanal qui peut être considéré approximativement comme un modèle de l'enchaînement tête-à-queue est située à 8,88 τ [4], très différente de la valeur obtenue ici : 8,65 τ.

L'examen du spectre RMP de l'acrylonitrile pourrait expliquer cet effet (5) : on constate l'inversion des déplacements chimiques des protons des groupes méthyne (4,53 τ) et méthylène (4,22 et 4,03 τ) malgré l'électronégativité du —CN. On peut noter aussi que l'existence d'enchaînement tête-à-tête a été mise en évidence dans le cas des copolymères chlorure de vinyle-chlorure de vinylidène (6).

(*) Séance du 24 avril 1967.

(1) F. A. BOVEY et G. V. D. TIERS, *Adv. in Polymers. Sc.*, 3, 1963, p. 139.

(2) Résultats non publiés.

(3) H. JAMES HARWOOD et W. M. RITCHEY, *J. Polymers Sc.*, Part B, 3, 1965, p. 419.

(4) *N. M. R. Spectra Catalog. Varian*, National Press, 1962, spectre n° 178.

(5) G. S. REDDY, L. MANDELL et J. H. GOLDSTEIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 1300.

(6) J. L. MC CLANAHAN et S. A. PREVITERA, *J. Polymers Sc.*, Part A, 3, 1965, p. 3919.

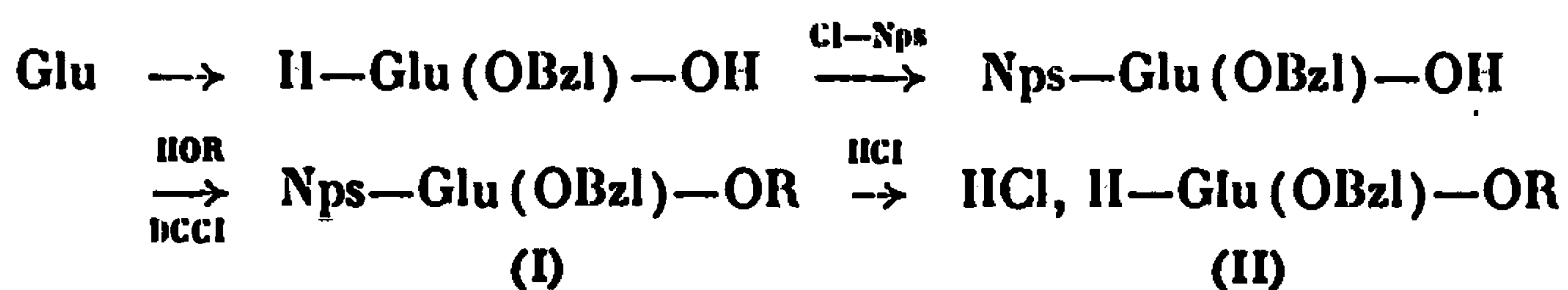
(*Institut de Recherches sur la Catalyse, C. N. R. S.*,
39, *boulevard du Onze-Novembre* 1918, *Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation de poly-γ-glutamate de benzyle par polycondensation de différents esters actifs du γ-glutamate de benzyle.* Note (*) de MM. **Gérard Spach** et **André Brack**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons préparé différents échantillons de poly-γ-glutamate de benzyle en polycondensant trois esters actifs du γ-glutamate de benzyle dans divers solvants. Le rendement, le poids moléculaire et le pouvoir optique rotatoire ont été déterminés. Nous avons montré qu'il se formait aussi des dipeptides cycliques.

Depuis leur découverte, les esters actifs d'acides α-aminés ont été largement employés en synthèse peptidique [(1), (2)]. Nous proposant de préparer des copolypeptides alternés à l'aide de cette méthode, nous avons d'abord cherché à comparer l'efficacité de trois esters parmi les plus usuels. Pour cela, nous avons polycondensé les esters *p*-nitrophénylique, pentachlorophénylique et N-hydroxysuccinimidique du γ-glutamate de benzyle et mesuré la masse moléculaire et le pouvoir optique rotatoire des produits de condensation. L'étude de polycondensats obtenus à partir d'un acide α-aminé activé pouvait en outre nous montrer dans quelle mesure la formation de dérivés cycliques, en particulier de pipérazinedione substituée, entrait en compétition avec la formation de polymères linéaires.

Préparation et polycondensation des monomères. — Trois chlorhydrates d'esters actifs du γ-glutamate de benzyle ont été préparés, avec de bons rendements, selon le schéma suivant où il est fait appel au groupe protecteur Nps [(3), (15)], particulièrement précieux pour masquer la fonction amine dans le cas d'aminoacides trifonctionnels :



avec



La pureté optique des monomères a été vérifiée par hydrolyse acide. Nous n'avons pas cherché à purifier les monomères autrement que par plusieurs cristallisations fractionnées. Des expériences de polycondensation portant sur différents lots d'un même monomère ont donné des résultats reproductibles.

TABLEAU I.

Ester.	Solvant.	Équivalent de TEA.	Rendement en polymère.	$\frac{\eta_{sp}}{c}$ (ml/g) (a).	M_w estimée.	$[\alpha]_{546}^{25}$ (a).
(II *a*) (R = Np). (b)	DMF	1	70	19,5	21 000	—19,7
		2	85	19,3	20 000	—18,5
	HMPT	1	79	22,9	26 000	—19,7
		2	86	21,1	23 000	—19,0
	Benzène	1	59	11,8	7 000	—19,8
		2	70	14,7	12 000	—19,8
(II *b*) (R = Pcp).	DMF	1	39	19,5	21 000	—15,8
		2	90	56,2	65 000	—19,0
	HMPT	1	61	15,0	13 000	—15,0
		2	65	28,3	35 000	—13,3
	Benzène	1	34	28,1	34 000	—19,0
		2	86	72,0	85 000	—19,8
(II *c*) (R = Nhs).	DMF	1	81	23,7	27 000	—19,8
		2	75	15,1	13 000	—19,3
	HMPT	1	90	19,0	20 000	—20,0
		2	87	19,0	20 000	—20,0
	Benzène	1	58	24,6	28 000	—19,3
		2	—	19,8	21 000	—19,6

(a) $c = 1$, acide dichloracétique (ADC).

(b) De Tar et Vajda ont décrit récemment [13] la polycondensation du bromhydrate correspondant à l'ester (II *a*) dans le diméthylsulfoxyde (Rdt 27 %, $\eta_{sp}/c = 12$).

Les polycondensations ont été conduites à température ordinaire pendant 48 h, à la concentration de 1 mmole de monomère dans 0,2 ml de solvant en présence de 0,14 ml de triéthylamine (TEA). Nous avons utilisé deux solvants polaires, le diméthylformamide (DMF) et l'hexaméthylphosphorotriamide (HMPT), et un solvant non polaire, le benzène. Le polycondensat est isolé sous forme d'une poudre légèrement colorée avec un rendement de l'ordre de 95 à 100 %. Le polymère brut est ensuite dialysé pendant 24 h dans le DMF.

Caractérisation des produits de condensation. — Le spectre infrarouge du polycondensat en pastille KBr présente généralement, dans le domaine de la vibration amide I, deux bandes distinctes (1680 et 1650 cm^{-1}) et quelquefois une bande supplémentaire à 1610 cm^{-1}.

Les composés qui diffusent au cours de la dialyse représentent une proportion assez variable du polycondensat. Leur spectre infrarouge présente, en pastille KBr, des bandes d'absorption à 3190, 3 040 et 1680 cm^{-1}, attribuées à la présence de cycles pipérazinediones [4]. Cette interprétation est confirmée par l'absence d'une bande amide II à 1540 cm^{-1} et par la chromatographie sur papier qui permet de mettre en évidence une tache

importante révélée uniquement par la méthode au chlore ([5]). A titre de vérification nous avons préparé la pipérazinedione disubstituée (F 165-167°C, $[\alpha]_D + 11°,0$, $c = 1$, ADC), en provoquant la cyclisation du dipeptide Glu(OBzl)-Glu(OBzl)-ONp en milieu très dilué. L'examen de son spectre infrarouge et de son chromatogramme nous permet de conclure à la présence de ce composé dans les polycondensats.

La fraction non dialysable, que nous appellerons polymère, possède un spectre infrarouge identique à celui du poly-L-glutamate de benzyle (PLGB) de conformation α, préparé par polymérisation du dérivé N-carboxyanhydride correspondant ([6]), et ne présente plus la bande d'absorption à 1610 cm^{-1} que nous attribuons à une forme β éliminée au cours de la dialyse. De l'examen du tableau, il ressort que seul l'ester (II*b*) manifeste une efficacité accrue lorsqu'on utilise, comme le font d'autres auteurs ([7]), deux fois la quantité de TEA théoriquement nécessaire pour libérer la fonction amine. Ce comportement est certainement lié à la formation d'un sel entre le pentachlorophénol libéré et la fonction amine primaire ([8]). Nous avons confirmé la présence d'un tel sel par spectroscopie ultraviolette, en dissolvant du pentachlorophénol dans du DMF ou de l'HMPT en présence de H-Glu(OBzl)-OBzl. Dans le benzène il ne semble pas y avoir dissociation du phénol, tout au moins à la concentration à laquelle nous avons opéré. De même, avec le *p*-nitrophénol et la N-hydroxysuccinimide, aucune forme ionique n'a été mise en évidence.

La masse moléculaire M_w des polymères a été estimée à partir de mesures viscosimétriques dans l'ADC, grâce à une courbe d'étalonnage établie pour le PLGB ([9]). La plupart des masses moléculaires sont voisines de 20 000 (tableau), soit un degré de polycondensation de l'ordre de 100.

Nous avons cherché à déceler une racémisation éventuelle des polymères en comparant leur pouvoir optique rotatoire à celui d'un PLGB de masse moléculaire 450 000, $[\alpha]_{546}^{25} - 19°9$ ($c = 1$, ADC) ([10]). D'après les résultats du tableau, on voit que, à l'exception d'échantillons préparés à partir de l'ester (II*b*), le degré de racémisation est faible ou nul.

En conclusion, nos expériences montrent qu'un solvant non polaire comme le benzène permet d'obtenir d'aussi bons résultats que le DMF, dont l'emploi est généralement préconisé pour les réactions d'aminolyse d'esters actifs [([11]), ([12])]. Son emploi est même préférable dans certains cas, car la racémisation y paraît moins importante. Les trois esters donnent des rendements en polymère comparables, à condition d'utiliser, avec l'ester pentachlorophénylique, deux équivalents de TEA. La proportion de dérivés cycliques dépasse rarement 30 %. Ce résultat suggère que la polycondensation de dipeptides donnera principalement naissance à des polymères linéaires. Au point de vue des masses moléculaires, l'ester pentachlorophénylique polycondensé dans le benzène se distingue nettement. Cependant nos résultats semblent indiquer un certain taux de

racémisation lorsque d'autres solvants sont utilisés. Par ailleurs, l'ester *p*-nitrophénylique offre l'avantage, sur les deux autres esters, de permettre la préparation aisée d'esters actifs de dipeptides ([13]).

(*) Séance du 12 juin 1967.

([1]) E. SCHRÖDER et K. LÜBKE, *The Peptides*, Academic Press, New York, 1965, p. 97.
([2]) H. D. JAKUBKE, *Z. Chem.*, 6, 1966, p. 52.
([3]) L. ZERVAS, D. BOROVAS et E. GAZIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 3660.
([4]) K. BLAHA, J. SMOLIKOVA et A. VITEK, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 31, 1966, p. 4296.
([5]) H. N. RYDON et P. W. G. SMITH, *Nature*, 169, 1952, p. 922.
([6]) E. R. BLOUT et R. H. KARLSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 941.
([7]) J. KOVACS, R. GIANNOTTI et A. KAPOOR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 2282.
([8]) K. STICH et H. G. LEEMANN, *Helv. Chim. Acta*, 46, 1963, p. 1887.
([9]) J. C. MITCHELL, A. E. WOODWARD et P. DOTY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 3955.
([10]) J. T. YANG et P. DOTY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 761.
([11]) TH. WIELAND et W. KAHLE, *Ann. Chem.*, 691, 1966, p. 212.
([12]) J. PLESS et R. A. BOISSONNAS, *Helv. Chim. Acta*, 46, 1963, p. 1609.
([13]) M. GOODMAN et K. C. STUEBEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 3980.
([14]) D. F. DE TAR et T. VAJDA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 998.

([15]) Les abréviations utilisées sont celles qui ont été proposées par la Commission de nomenclature IUPAC-IUB (*Bull. Inform.*, n° 25, 1966) avec : Bzl, benzyle; Nps, *o*-nitrophénylsulfényle; Np, *p*-nitrophényle; Pcp, pentachlorophényle; Nhs, N-hydroxysuccinimidyle, DCCI, dicyclohexylcarbodiimide. D'autre part, dans l'écriture de l'acide L-glutamique et de ses dérivés ne figure plus le symbole L.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules,*
6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Théorie de la liaison tétraédrale silicium-oxygène.* Note (*) de Mme JANINE PARES et M. CHARLES LEENHARDT, transmise par M. Louis Néel.

Nous avons calculé la fonction d'onde et l'énergie de la liaison tétraédrale silicium-oxygène en utilisant une fonction d'onde d'Heitler-London contenant à la fois un terme covalent et un terme ionique. Nous précisons ainsi une valeur du coefficient d'ionicité en fonction de la distance internucléaire. La valeur de l'énergie que nous trouvons est en bon accord avec l'expérience.

Nous avons déterminé la fonction d'onde et l'énergie de la liaison silicium-oxygène apparaissant dans les différentes formes de silice tétraédrale.

Dans cette étude, nous avons utilisé des orbitales atomiques hydrogénoïdes, sans nœuds, du type de Slater [1] :

$$\Psi = N r^{n-1} \exp\left[-(z-s')\frac{r}{n a_0}\right] Y(l, m \mid \theta, \varphi),$$

N étant un facteur de normalisation, a_0 étant le rayon de Bohr. Soit, pour l'oxygène :

$$\Psi_{2s} = N_0 r_0 \exp[-\alpha_0 r_0],$$
$$\Psi_{2p_z} = N_0 \sqrt{3}\, r_0 \exp[-\alpha_0 r_0] \cos\theta_0,$$

où

$$\alpha_0 = \frac{4,55}{2 a_0} = 4,3\ \text{Å}^{-1} \qquad \text{et} \qquad N_0 = \sqrt{\frac{\alpha_0^5}{3\pi}}$$

et, pour le silicium :

$$\Psi_{3s} = N_i r_i^2 \exp[-\alpha_i r_i],$$
$$\Psi_{3p_z} = N_i \sqrt{3}\, r_i^2 \exp[-\alpha_i r_i] \cos\theta_i,$$

où

$$\alpha_i = \frac{4,15}{3 a_0} = 2,6\ \text{Å}^{-1} \qquad \text{et} \qquad N_i = \sqrt{\frac{2\alpha_i^7}{45\pi}},$$

r_0, r_i, distances de l'électron aux noyaux d'oxygène, de silicium;

θ_0, θ_i, angles $(\overrightarrow{Oz}, \vec{r}_0)$, $(\overrightarrow{Oz}, \vec{r}_i)$ en coordonnées sphériques, $\overrightarrow{Oz}$ étant la direction $\overrightarrow{\text{Silicium-Oxygène}}$.

Nous avons construit les fonctions d'onde relatives au silicium et à l'oxygène, par combinaisons linéaires d'orbitales *s* et *p* (liaisons du type sp^3) afin de respecter la symétrie tétraédrale

$$\Psi_{si} = \frac{1}{2}\Psi_{3s} + \frac{\sqrt{3}}{2}\Psi_{3p_z} \qquad \text{et} \qquad \Psi_0 = \frac{1}{2}\Psi_{2s} - \frac{\sqrt{3}}{2}\Psi_{2p_z}.$$

Pour former les orbitales de la liaison, nous nous sommes placés dans le cadre de la théorie d'Heitler-London. L'espace des fonctions d'Heitler-

London réduit sans doute trop l'espace d'Hilbert mais l'expérience a montré que cette approximation donne souvent de bons résultats. Nous avons pris des orbitales de liaison LCAO en négligeant les interactions entre les liaisons. Nous avons considéré que la fonction Ψ de la liaison est en partie ionique et en partie covalente (α, coefficient d'ionicité).

$$\Psi = N'[\Psi_{si}^{(1)}\Psi_{0}^{(2)} + \Psi_{0}^{(1)}\Psi_{si}^{(2)} + \alpha\Psi_{0}^{(1)}\Psi_{0}^{(2)}],$$

N' étant le facteur de normalisation.

Nous avons négligé le couplage spin-orbite, ce qui permet d'écrire l'hamiltonien sous la forme :

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{Z_i e^2}{r_{i1}} - \frac{Z_i e^2}{r_{i2}} - \frac{Z_0 e^2}{r_{02}} - \frac{Z_0 e^2}{r_{01}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{Z_i Z_0 e^2}{R}.$$

Dans cet hamiltonien, les nombres Ze désignent les charges des ions, $-e$ étant la charge de l'électron. Les électrons de liaison sont notés 1 et 2. Les nombres r_{i1}, r_{i2} représentent les distances électron-noyau de silicium; r_{01}, r_{02} les distances électron-noyau d'oxygène; R la distance internucléaire silicium-oxygène; r_{12} la distance entre les deux électrons.

Nous avons calculé l'énergie de la liaison $E = \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle$ en utilisant l'hamiltonien et la fonction d'onde ci-dessus. Ce calcul a nécessité l'évaluation de nombreuses intégrales utilisant les fonctions d'onde monoatomiques Ψ_{si} et Ψ_0. Nous avons calculé rigoureusement en coordonnées sphériques toutes les intégrales monocentriques telles que $\langle \Psi_{si} | \mathcal{H} | \Psi_{si} \rangle$ et $\langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle$. Nous avons aussi calculé rigoureusement en coordonnées elliptiques les intégrales de recouvrement ainsi que les intégrales monoélectroniques bicentriques. Nous avons utilisé pour évaluer les intégrales coulombiennes, hybrides et d'échange biélectroniques, des méthodes approchées valables autour de la distance d'équilibre, de 1,50 à 1,70 Å environ.

Nous obtenons ainsi une expression de l'énergie en fonction de R et de α

Nous avons tout d'abord choisi pour R une valeur expérimentale R_1 de 1,58 Å [(2), (3)], ce qui nous a conduits à l'expression suivante :

$$E(R_1, \alpha) = -\frac{170{,}01\,\alpha^2 + 51{,}61\,\alpha + 409{,}38}{\alpha^2 + 0{,}0898\,\alpha + 2{,}00} \text{ ergs}.$$

Nous avons évalué le coefficient d'ionicité α_1 par un calcul de variation en résolvant l'équation suivante :

$$\frac{dE(R_1, \alpha)}{d\alpha} = 0,$$

ce qui nous a conduits à la valeur $\alpha_1 = 0{,}44$.

Nous avons ensuite choisi la valeur $R_2 = 1{,}56$ Å (3) et nous trouvons de la même façon $\alpha_2 = 0{,}39$.

Cette valeur de α est sensible à la variation de la distance R et notre théorie permet de calculer une valeur souvent contestée (4).

Nous avons ensuite adopté la valeur α_1 et écrit l'expression de l'énergie en fonction de R, distance internucléaire. Cette expression est trop longue pour être publiée ici. L'analyse numérique de cette énergie est rendue difficile à cause d'effets de différenciation. Pour $R_1 = 1{,}58$ Å, nous avons trouvé une énergie minimale de liaison de — 9 eV à 10 % près, l'incertitude résultant des effets de différenciation dans l'expression très complexe de l'énergie. Cette valeur est assez proche des valeurs expérimentales ([5]).

En première approximation, nous avons pu représenter cette expression de l'énergie de liaison pour $\alpha_1 = 0{,}44$, par un potentiel simplifié :

$$E = -\frac{15{,}5}{R} + \frac{198}{R^{12}},$$

E étant exprimé en électrons-volts, R en angströms.

(*) Séance du 12 juin 1967.

([1]) J. C. Slater, *Quantum Theory of matter*, Mc Graw-Hill Book Company, Inc., 1951, Appendix 13.

([2]) W. O. Milligan, H. A. Levy et S. W. Peterson, *Phys. Rev.*, 83, 1951, p. 226.

([3]) E. H. Henninger, R. C. Buschert et Leroy Heaton, *J. Phys. Chem. Solids*, 28, n° 3, 1967, p. 423.

([4]) L. Pauling, *The nature of the chemical bond*, Cornell University Press, 3e édition, 1960, p. 102; Wells, *Structural inorganic chemistry*, Oxford, 2e édition, 1950, p. 39; M. L. Huggins, *Non crystalline solids*, Frechette, 1960, p. 488.

([5]) A. G. Gaydon, *Dissociation energies and spectra of diatomic molecules*, Chapman and Hall, Londres, 1947; J. A. Kerr et A. F. Trotman-Dickenson, *Handbook of chemistry and physics*, 45th edition, 1964-1965, p. F 94.

(Service de Physique théorique, Faculté des Sciences de Montpellier, place Eugène-Bataillon, Montpellier, Hérault.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Dégradation thermique du sulfate de magnésium heptahydraté sous pression de vapeur d'eau contrôlée. Mécanisme observé de* 10^{-3} *à* 40 torr. Note (*) de M. **Michel Lallemant** et Mme **Ginette Watelle-Marion**, présentée par M. Georges Champetier.

La dégradation thermique de $MgSO_4$, $7H_2O$ s'effectue selon deux mécanismes distincts suivant la valeur de la tension de vapeur à laquelle l'échantillon est soumis. Sous une pression allant de 10^{-3} à 40 torr, apparaissent successivement les phases en 6, 4, 2 et 1 H_2O et l'anhydre. Un diagramme pression-température, déterminé pour des vitesses de montée linéaire de 7°C/h, précise les domaines d'existence de ces diverses phases.

Le manque de concordance des travaux consacrés jusqu'à présent à la thermolyse de $MgSO_4$, $7H_2O$ [(1) à (10)] nous a incités à reprendre cette étude *sous pression de vapeur d'eau contrôlée* par diffractométrie des rayons X associée à l'analyse thermique différentielle (ATD) (11), et par thermogravimétrie (ATG) (12). Les échantillons pulvérulents sont soumis, soit à des températures linéairement croissantes en fonction du temps et de vitesse < 7°C/h, soit à des paliers successifs de température.

Deux mécanismes de déshydratation ont été observés, l'un pour des pressions de vapeur d'eau inférieures à 40 torr, l'autre pour des pressions supérieures à 50 torr. Dans le domaine des pressions intermédiaires, la dégradation s'effectue suivant l'un ou l'autre de ces mécanismes sans qu'on puisse actuellement donner les raisons du choix qui s'opère.

Lorsque l'échantillon est soumis à des pressions inférieures à 40 torr, les courbes ATD, dont l'une d'elles est reproduite figure 1 *a*, présentent cinq pics endothermiques P_B, P_C, P_G, P_F et P_H. Les diffractogrammes balayages effectués simultanément montrent que le développement de chaque pic s'accompagne d'une modification structurale. Ils révèlent ainsi, à partir de la phase A heptahydratée la mise en place successive des hydrates B, C, G, F et de l'anhydre H.

Les expériences d'analyse thermogravimétrique sous tension de vapeur d'eau contrôlée furent réalisées sur des échantillons d'environ 15 mg et de granulométrie comprise entre 20 et 30 μ. Pour faire apparaître nettement, à l'aide de cette méthode, les degrés d'hydratation correspondant aux phases mises en évidence précédemment, il fut nécessaire de stabiliser la température dès que l'isobare accusait une perte de masse de l'échantillon et de la maintenir constante jusqu'à l'obtention d'un palier.

Sur la figure 1 *b*, représentant une isobare type, les cinq paliers *b*, *c*, *g*, *f* et *h* obtenus à partir du palier *a* de l'heptahydrate permettent de préciser les teneurs en eau des phases observées au cours de cette thermolyse.

Rayons X-ATD.........	A	B	C	G	F	H
ATG..................	*a*	*b*	*c*	*g*	*f*	*h*
n-H_2O...............	7	6	4	2	1	0

Les domaines de température où sont observées les phases précitées, sont absolument identiques, quelle que soit la méthode expérimentale mise en œuvre et l'ensemble des résultats obtenus a permis le tracé du diagramme pression-température représenté sur la figure 2. La plupart des courbes ne sont pas limitées, comme on pourrait s'y attendre, aux

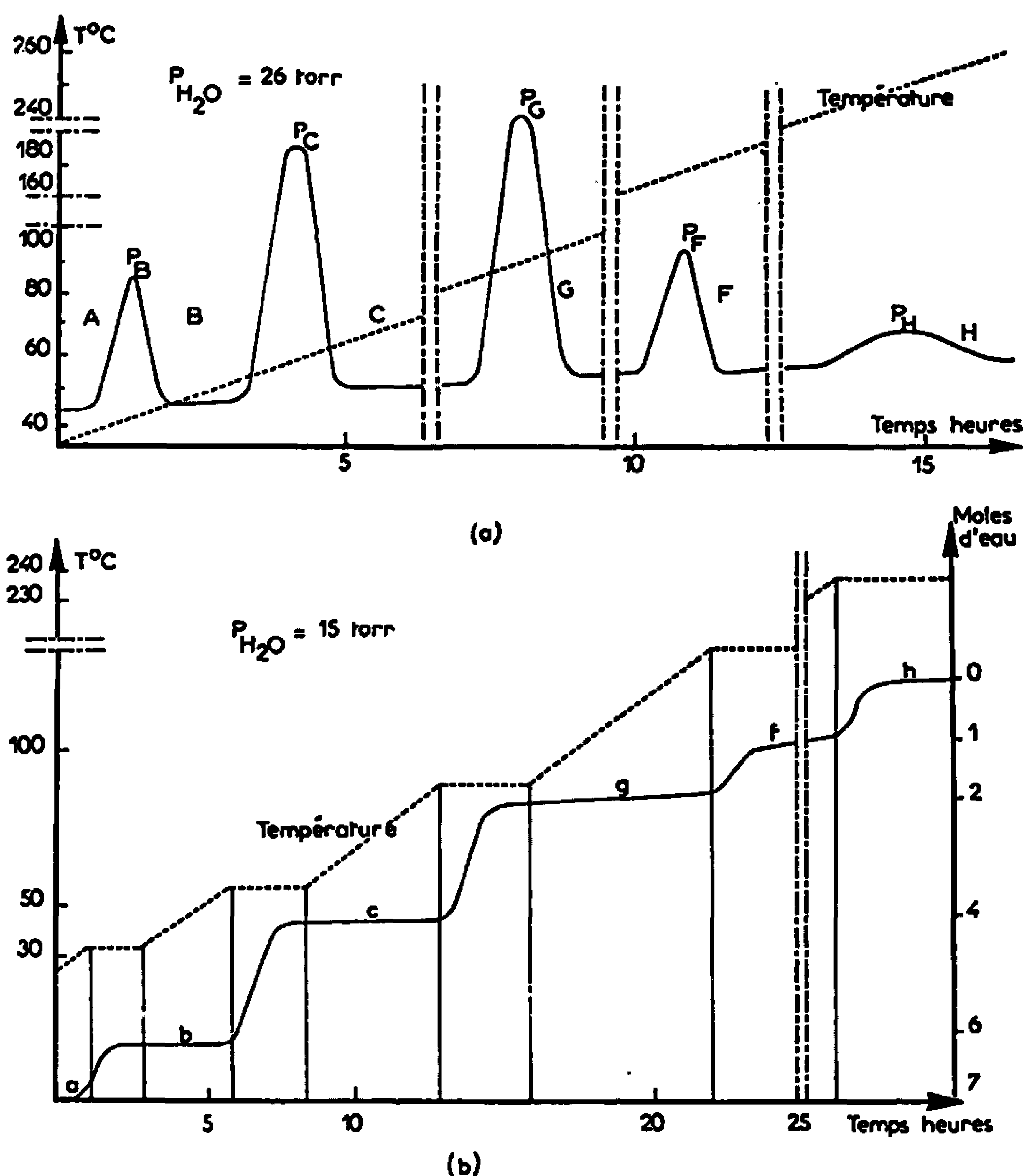


Fig. 1.

(*a*) Courbe ATD obtenue en montée linéaire de température pour une pression $p_{H_2O} = 26$ torr.

(*b*) Thermogramme obtenu à l'aide du programme de température indiqué pour $p_{H_2O} = 15$ torr.

pressions inférieures à 40 torr et ceci pour les raisons suivantes : d'une part, la succession des trois premières phases en 7, 6 et $4 H_2O$ se retrouve identiquement quelle que soit la tension de vapeur sous laquelle on effectue la déshydratation; d'autre part, les courbes 4 et 5 peuvent être prolongées pour des pressions supérieures à 40 torr : en effet, si, après avoir fait parcourir au dihydrate une isotherme telle que MN le long de laquelle on n'observe ni modification cristalline ni variation de masse, on le soumet à une montée de température suivant NP; celui-ci se déshydrate en don-

nant le monohydrate et l'anhydre sur le prolongement des courbes obtenues à basse pression. Seule la courbe 3 ne représente la frontière entre les hydrates en 4 et $2 H_2O$ qu'aux basses pressions, car un échantillon de tétrahydrate soumis à une pression supérieure à 40 torr, s'il se déshydrate encore sur le prolongement de la courbe 3, ne donne plus le dihydrate mais la phase $MgSO_4$, $2{,}5 H_2O$.

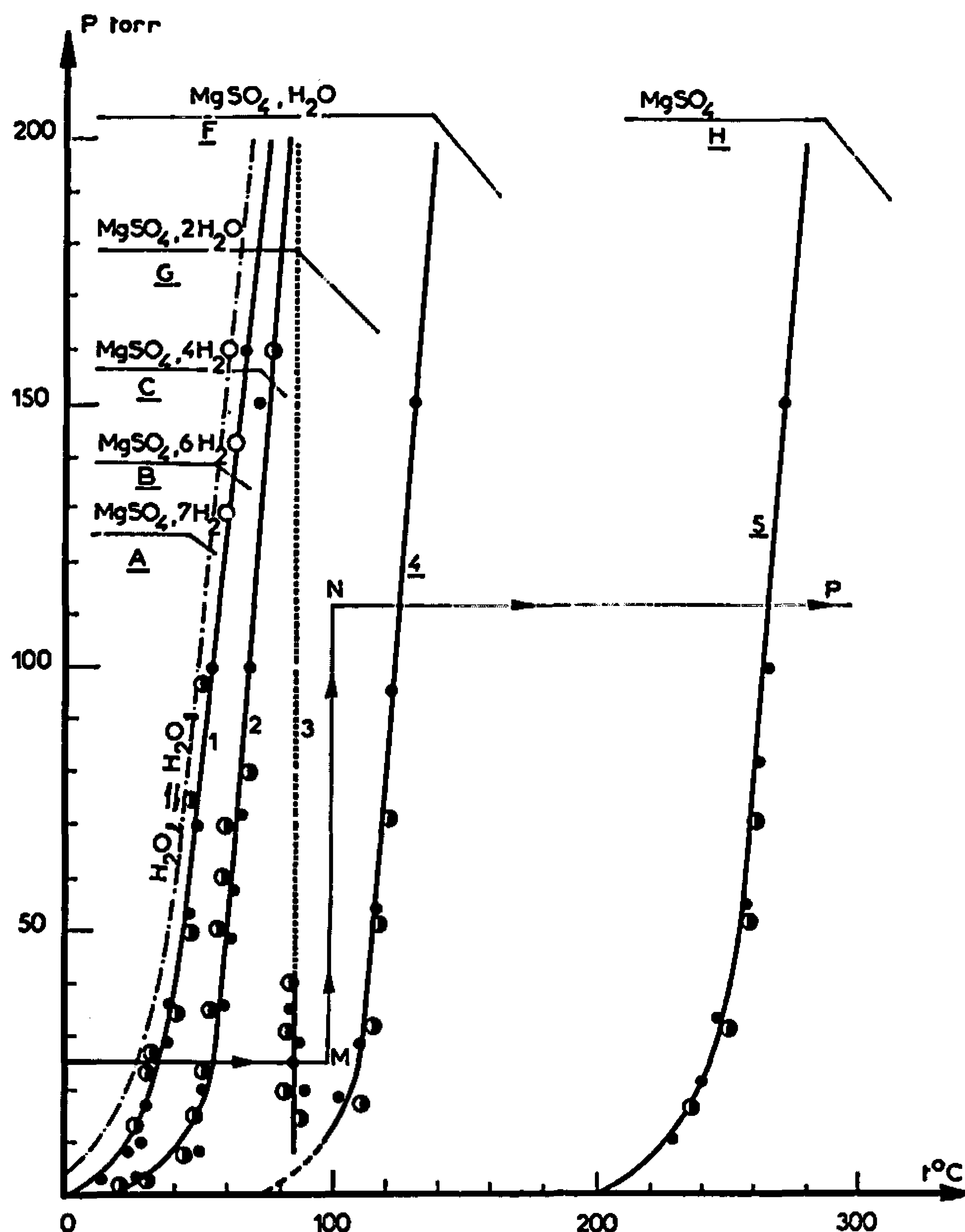


Fig. 2. — Diagramme pression-température indiquant les domaines d'existence des différentes phases observées en montée de température.
◑ ATG; ● ATD-Rayons X.

Les courbes de réhydratation obtenues en descente de température sont très voisines les unes des autres et forment un faisceau situé entre les courbes 1 et 2 du diagramme précédent. La détermination de ces courbes permet de situer les domaines de stabilité et de métastabilité de chaque hydrate.

(*) Séance du 5 juin 1967.

(1) Hammel, *Thèse*, Paris, 1939.

(2) Sizo Hirano, *J. of the Society of chemical Industry*, Japan, 1939.

(3) KAMEKI et PALEJ, *Boczniki chemii*, 29, 1955, p. 691.
(4) KOHLER et ZASKE, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 331, 1964, p. 1.
(5) RASSONSKAYA, *Freibuerger Forschnigsh.*, A, 123, 1959, p. 119-127.
(6) CHIHARA et SEKI, *Bull. Chem. Soc. Japon*, 26, 1953, p. 88.
(7) FRUCHART et MICHEL, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1222.
(8) DEMASSIEUX et FEDOROFF, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1581.
(9) CORNEC et NORTH, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 3, 1936, p. 211.
(10) BERG. PRIBYLOV, *Zh. Neorg. Khim S.S.R.*, 10, n° 6, 1965, p. 1419.
(11) R. HOCART, N. GÉRARD et G. WATELLE-MARION, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3709.
(12) LAVANANT, Thèse, Dijon, 1963.

(*Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides,*
associé au C.N.R.S.,
Laboratoire de Chimie du 1er Cycle,
Faculté des Sciences, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude structurale du violurate de strontium* $(C_4O_4N_3H_2)^2Sr.4H_2O$. Note (*) de Mlle **Michelle Hamelin**, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude structurale du violurate de strontium a été entreprise pour contribuer à la connaissance des violurates de métaux bivalents en précisant le mode de fixation du cation aux anions violuriques.

Le violurate de strontium, qui cristallise avec 4 molécules d'eau, se présente sous forme d'aiguilles rouges. Les paramètres de la maille cristalline, monoclinique, de ce composé ont été déterminés par M. Collet [1] :

Tableau I.

Atome.	$\frac{x}{a}$.	$\frac{y}{b}$.	$\frac{z}{c}$.	B(A²).
C (1).........	0,11	0,29	0,31	1,5
C (2).........	0,02	0,44	0,35	1,9
C (3).........	0,07	0,06	0,44	2,1
C (4).........	0,12	0,08	0,38	1,8
C (1')........	0,39	0,33	0,19	1,5
C (2')........	0,48	0,45	0,15	2,0
C (3')........	0,43	0,07	0,06	1,1
C (4')........	0,38	0,12	0,12	2,0
O (1).........	0,15	0,32	0,25	3,0
O (2).........	0,91	0,59	0,34	2,3
O (3).........	0,08	0,90	0,50	2,9
O (4).........	0,20	0,86	0,35	3,0
O (1')........	0,35	0,37	0,25	2,6
O (2')........	0,54	0,60	0,16	2,0
O (3')........	0,42	0,88	0,01	2,4
O (4')........	0,32	0,77	0,06	2,1
O (5).........	0,23	0,57	0,16	2,4
O (6).........	0,15	0,99	0,09	3,3
O (7).........	0,27	0,40	0,39	3,0
O (8).........	0,34	0,88	0,36	3,7
N (1).........	0,06	0,46	0,30	1,0
N (2).........	0,03	0,24	0,42	1,6
N (3).........	0,16	0,88	0,40	3,6
N (1')........	0,45	0,48	0,20	1,6
N (2')........	0,48	0,25	0,08	2,2
N (3')........	0,33	0,96	0,11	3,3
Sr............	0,252	0,113	0,242	1,1

$a = 14,3 \pm 0,1$ Å, $b = 4,93 \pm 0,01$ Å, $c = 21,6 \pm 0,2$ Å, $\beta = 104°$, $Z = 4$.

Les cristaux que nous avons choisis, pour cette étude structurale étaient de dimensions suffisamment petites pour éviter les corrections d'absorption.

Les conditions d'extinction, déduites des diagrammes de Weissenberg sont les suivantes :

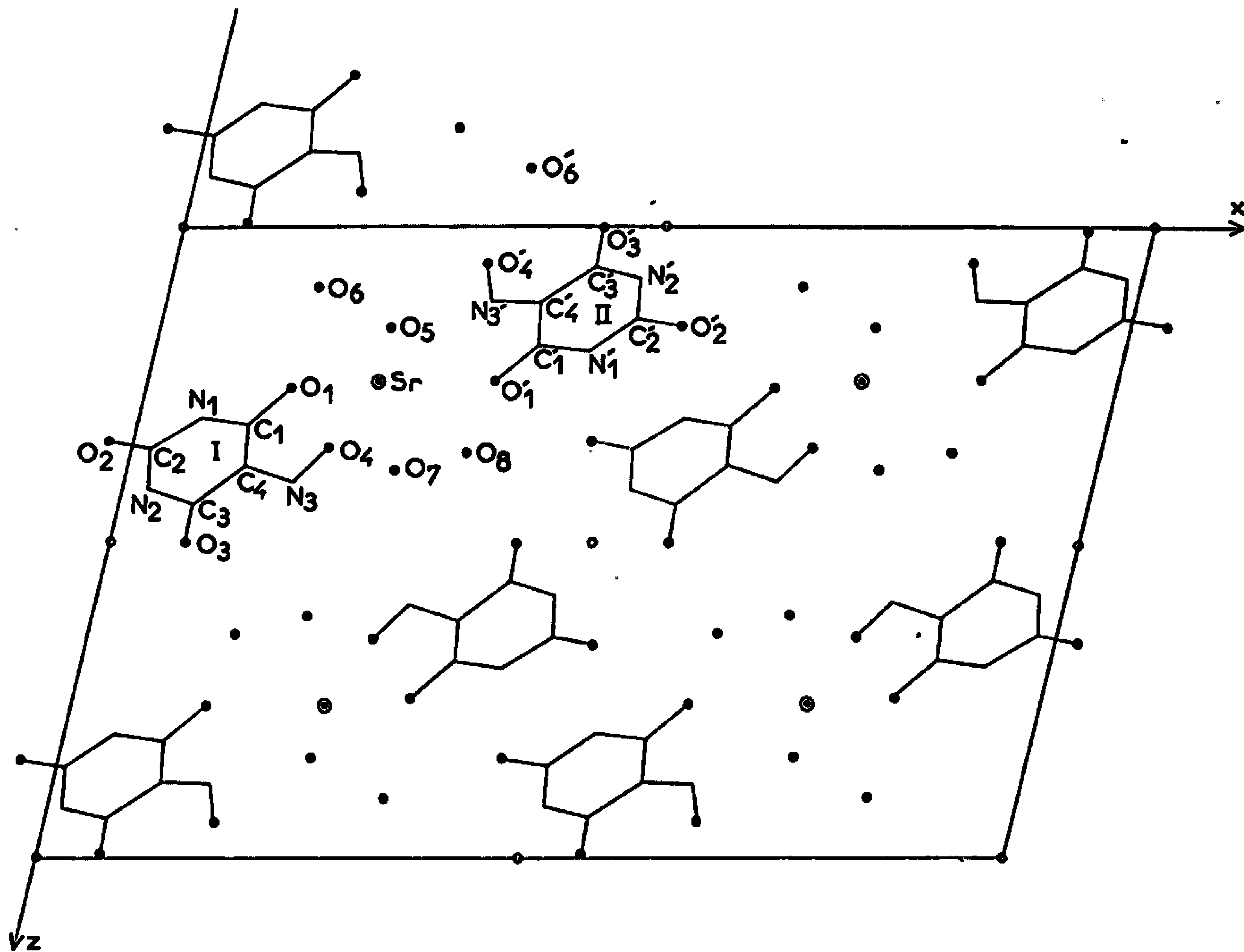
hol présent pour $h = 2n$;

oko présent pour $k = 2n$;

hkl sans condition.

Elles conduisent au groupe spatial P $2_1/a$.

La méthode statistique de Wilson a fourni les coefficients de mise à l'échelle des strates et leurs coefficients de température en vue d'une étude tridimensionnelle.



Des sections de Patterson calculées par le programme M. I. F. R. I de Shoemaker ([2]) sur l'ordinateur « I. B. M. 704 », montrent que l'atome de strontium est situé au voisinage de $x = (1/4)\,a$, $z = (1/4)\,c$ pour $y = 0{,}118b$.

Nous avons précisé sa position par un affinement effectué en ne tenant compte que de ce seul atome et en utilisant le programme de Busing et Levy ([3]). Le facteur d'accord $R = \Sigma|F_o - F_c|/\Sigma|F_o|$ a atteint la valeur 0,5 pour les coordonnées suivantes :

$$x = 0{,}254\,a \qquad y = 0{,}118\,b, \qquad z = 0{,}242\,c.$$

Nous avons localisé tous les atomes par la méthode de l'atome lourd, en effectuant un calcul tridimensionnel de densité électronique. Après un affinement de 6 cycles, sans les plans de réflexions d'intensité non obser-

vable, le facteur d'accord donne une valeur de 0,15, qui indique une configuration moléculaire exacte.

Les coordonnées et les coefficients d'agitation thermiques des atomes, obtenus à ce stade de travail, sont donnés dans le tableau I.

La projection de la molécule sur le plan xOz met en évidence une fixation différente des anions violuriques au cation (*figure*) :

L'anion (I) est uni à l'atome de strontium par deux de ses atomes d'oxygène : l'un (O_4) de la fonction oxime, l'autre (O_1) de la fonction cétonique vers laquelle le groupe oxime est orienté.

L'anion (II) est fixé par un seul atome d'oxygène (O'_1), celui de la fonction cétonique situé de l'autre côté du groupe oxime. L'atome d'oxygène (O'_4) de celui-ci, se lie à la molécule d'eau (O'_6) par une liaison hydrogène (2,7 Å).

Par ailleurs, nous observons, autour de l'atome de strontium, à des distances pouvant correspondre à des liaisons :

1° sept atomes d'oxygène dont cinq très proches (2,45-2,55 Å) appartiennent à deux molécules d'eau (O_5, O_8) et aux anions violuriques (O'_1, O_4, O_1); les deux autres plus éloignés (2,6-2,7 Å) appartiennent à des molécules d'eau (O_6, O_7);

2° un atome d'azote (N'_3) d'une fonction oxime (2,8 Å).

L'affinement de cette structure a été repris en introduisant les facteurs de structure non observés (près de 47 %), auxquels nous avons attribué les valeurs $F_{min}/2$.

Ce travail se poursuit actuellement pour une détermination précise des distances interatomiques et des angles de valence.

(*) Séance du 12 juin 1967.

(1) V. Collet, *Diplôme d'Études supérieures*.

(2) W. G. Sly et D. P. Shoemaker, *M. I. T.*, 1960, M. I. F. R. I.

(3) W. R. Busing et H. A. Levy, Oad-Ridge Nat. Lab., 1959, ORXLS.

(*Laboratoire de Cristallochimie, Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE DES COMPLEXES. — *Substitution, par des alcools, de la propanone et du diméthylsulfoxyde, de l'eau des trichloroaquodipyridineiridium.* Note (*) de Mlle **Fernande Larèze**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Substitution de H_2O de *trans*-$IrPy_2H_2OCl_3.H_2O$ par CH_3OH, C_2H_5OH, CH_3COCH_3 et $(CH_3)_2SO$, par voie thermique ou photochimique suivant les cas. Réaction analogue pour l'un des deux *cis*-$IrPy_2H_2OCl_3$, avec CH_3OH, à la lumière seulement.

Il existe trois complexes $IrPy_2H_2OCl_3$ [(1), (2), (3)], l'un possédant ses deux pyridines en *trans*, les deux autres les ayant en *cis*. Pour les deux premiers, et plus particulièrement pour le *trans*, les réactions de substitution de l'eau par le méthanol, l'éthanol, la propanone et le diméthylsulfoxyde ont été effectuées, par chauffage ou par irradiation. Dans le cas du *trans*, la réaction ne se produit que par irradiation avec la propanone; la réaction inverse, avec l'eau, redonne l'aquo *trans* initial. Le diméthylsulfoxyde réagit très facilement, mais le complexe obtenu ne s'hydrolyse pas.

1. Série *trans*. — *a. trans*-Trichlorométhanoldipyridineiridium (III) : Par ébullition d'une solution méthanolique, à 20 % environ, de *trans*-$IrPy_2H_2OCl_3.H_2O$, le nouveau complexe précipite peu à peu; le rendement est de 40 à 50 % après 3 h.

Il est obtenu plus facilement par irradiation. On expose, pendent 1 h environ, une solution méthanolique à 2 % de complexe aquo, à température ordinaire, à de fortes lampes à incandescence (deux lampes « Episcope Philips » de 1 kW et deux de 0,5 kW); Rdt 55 %.

Par les deux procédés, il se forme de petites proportions d'insoluble, $(IrPy_2Cl_3)_n$.

Le complexe méthanolique, en cristaux de forme mal définie, est d'un rouge plus profond que $IrPy_2H_2OCl_3.H_2O$.

$IrPy_2(CH_3OH)Cl_3$: calculé %, Ir 39,33; Cl 21,76; N 5,73; C 27,03; H 2,88; trouvé %, Ir 39,23; Cl 21,85; N 5,38; C 26,93; H 2,98.

Spectre infrarouge (nujol) : ν(O—H) 3 200 cm^{-1}; ν(C—O) 990 cm^{-1} [pour $IrPy_2H_2OCl_3.H_2O$: ν(O—H) 3180, 3 380 et 3 460 cm^{-1}].

Cette combinaison est très peu soluble dans le méthanol, et beaucoup moins dans l'eau que $IrPy_2H_2OCl_3.H_2O$. Elle est stable à l'air à la température ordinaire et même à 100° pendant 1 h.

La réaction inverse, l'hydrolyse, se produit par chauffage en solution aqueuse; le méthanol libéré a été distillé et caractérisé par réduction du bichromate de potassium en présence d'acide sulfurique. $IrPy_2H_2OCl_3.H_2O$ récupéré a été identifié par son spectre infrarouge.

Par chauffage pendant 1 h environ avec de l'acide chlorhydrique au demi, il y a transformation, non plus en $IrPy_2H_2OCl_3.H_2O$, mais en $HIrPy_2Cl_4.2H_2O$, déjà connu [4].

La combinaison méthanolique est soluble dans la soude et l'ammoniaque, en formant vraisemblablement l'ion $IrPy_2(OCH_3)Cl_3^-$, analogue à $IrPy_2OHCl_3^-$ dérivé de $IrPy_2H_2OCl_3$ [1]. De ces solutions, l'acide acétique reprécipite en aiguilles roses le complexe méthanolique, identifié par son spectre infrarouge et par la caractérisation du méthanol par distillation.

b. trans-Trichloroéthanoldipyridineiridium (III) : Ce corps s'obtient plus facilement que le précédent. En solution, la réaction est très lente à température ordinaire; il faut chauffer à ébullition (solution à 5 % environ) au moins 20 mn. Il se forme de petites quantités d'un corps insoluble, $(IrPy_2Cl_3)_n$, éliminé par filtration; le rendement est cependant presque intégral.

La combinaison éthanolique est obtenue également, avec un rendement très élevé, par irradiation, pendant 30 mn environ, d'une solution à 1 % du composé aquo *trans*, à température ordinaire; il se forme aussi un peu d'insoluble.

Cristaux polymorphes : on obtient habituellement des petits cristaux parallélépipédiques rose, parfois des prismes droits, rarement des parallélépipèdes massifs.

$IrPy_2(C_2H_5OH)Cl_3$: calculé %, Ir 38,24; Cl 21,16; N 5,57; C 28,67; H 3,21; trouvé %, Ir 38,26; Cl 21,05; N 5,50; C 28,67; H 3,26.

Spectre infrarouge (nujol) : ν(O—H) 3 460 et 3 400 cm^{-1}; ν(C—O) 1020 cm^{-1}.

L'hydrolyse avec libération d'aquo *trans* et d'éthanol a été réalisée.

c. trans-Trichloropropanonedipyridineiridium (III) : Il n'a pas été possible d'obtenir ce complexe par chauffage prolongé en solution; on n'a isolé qu'un corps insoluble, $(IrPy_2Cl_3)_n$, à côté d'un peu de corps initial.

Seule, l'irradiation permet de l'obtenir aisément. Une solution d'une partie de *trans*-$IrPy_2H_2OCl_3.H_2O$ dans 600 parties de propanone est irradiée pendant 15 h environ. Le produit cristallise peu à peu pendant l'irradiation; Rdt 60 %; les liqueurs mères ne livrent qu'un dépôt résineux.

Longs parallélépipèdes, rose rouge, brillants; insoluble dans l'eau et la propanone.

$IrPy_2[(CH_3)_2CO]Cl_3$: calculé %, Ir 37,34; Cl 20,66; N 5,44; C 30,33; H 3,13; trouvé %, Ir 37,47; Cl 20,71; N 5,65; C 30,34; H 3,12.

Spectre infrarouge (nujol) : absence de bande au-dessus de 3 000 cm^{-1}; ν(C=O) 1650 et 1630 cm^{-1}.

Le chauffage prolongé de ce corps avec l'eau provoque son hydrolyse avec retour au complexe aquo initial, identifié par son spectre infrarouge, et, après distillation, à la propanone qui précipite par la dinitro-2.4 phénylhydrazine.

d. Trichlorodiméthylsulfoxydedipyridineiridium (III) : On chauffe légèrement une solution de 1 partie de complexe aquo *trans* dans 5 à 6 parties environ de diméthylsulfoxyde (la réaction ne s'est pas produite à la température ambiante, après 15 jours environ); la couleur passe très rapidement du rouge orangé au jaune clair. On précipite par addition d'eau (Rdt 75 %); le produit peut être recristallisé par redissolution dans le diméthylsulfoxyde et reprécipitation. Microcristaux jaune clair.

$IrPy_2[(CH_3)_2SO]Cl_3$: calculé %, Ir 35,94; Cl 19,89; N 5,24; S 6,00; C 26,96; H 3,02; trouvé %, Ir 36,00; Cl 19,92; N 5,32; S 5,95; C 26,83; H 3,10.

Ce corps n'est pas transformé par ébullition prolongée avec de l'eau, ou même avec de l'acide chlorhydrique concentré ou de la soude.

L'irradiation à température ordinaire, pendant 24 h, d'une solution d'une partie de complexe aquo *trans* dans 10 parties de diméthylsulfoxyde, a donné, après précipitation par de l'eau, un rendement de 92 %. Le corps obtenu, de couleur jaune rosé, et dont le spectre infrarouge présente de légères différences avec celui du précédent, en constitue peut-être un isomère; cependant, son analyse est moins bonne.

$IrPy_2[(CH_3)_2SO]Cl_3$: calculé %, Ir 35,94; Cl 19,89; N 5,24; S 6,00; C 26,96; H 3,02; trouvé %, Ir 35,92; Cl 20,71; N 5,31; S 6,27; C 27,04; H 3,06.

e. L'isopropanol, le *t*-butanol et le tétrahydrofuranne ne donnent pas de produits de substitution par voie thermique avec l'aquo *trans*, lequel y est d'ailleurs peu soluble. On récupère celui-ci, caractérisé par son spectre infrarouge, par évaporation ou par addition d'eau, sauf dans le cas de l'isopropanol, qui donne un produit amorphe.

2. Série *cis*. — *cis*-Trichlorométhanoldipyridineiridium (III) : Ce complexe n'a pu être préparé par voie thermique; quelles que soient la température et la durée du chauffage, il se forme toujours un dépôt résineux après évaporation. Par contre, il s'obtient facilement par irradiation. Une partie de *cis*-$IrPy_2H_2OCl_3 . 2H_2O$ [isomère obtenu par irradiation ([3])] est dissoute dans 25 parties de méthanol; cette solution est irradiée pendant 5 h; le produit cristallise pendant l'irradiation (Rdt 58 %). Les liqueurs mères, évaporées à sec, donnent, avec des résines, une petite proportion d'une substance jaune pâle qui n'a pas été identifiée.

Cristaux jaune orangé aux contours irréguliers; peu soluble dans l'eau et dans le méthanol.

$IrPy_2(CH_3OH)Cl_3.CH_3OH$: calculé %, Ir 36,91; Cl 20,42; N 5,38; C 27,68; H 3,48; trouvé %, Ir 36,90; Cl 20,21; N 5,58; C 27,55; H 3,58.

Spectre infrarouge (nujol) : ν(O—H) 3 430 et 3 540 cm^{-1}, ν(C—O) 990 et 1020 cm^{-1}.

L'hydrolyse a redonné l'aquo *cis* initial et le méthanol.

Le complexe aquo *cis*, en solution dans l'éthanol ou la propanone, par chauffage ou par irradiation, n'est pas transformé, ou bien ne donne que

des résines. Par contre, il réagit facilement, par un léger chauffage, avec le diméthylsulfoxyde. Le complexe formé, précipité par addition d'éther, est d'un jaune plus clair que l'aquo *cis*; son spectre infrarouge montre bien qu'il comporte du diméthylsulfoxyde, mais il est nettement différent des deux précédents. L'étude de ce corps n'a pas été poursuivie.

(*) Séance du 12 juin 1967.

(1) M. DELÉPINE, *Ann. chim.*, (11), 4, 1935, p. 271; *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1373.
(2) M. DELÉPINE, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2468.
(3) M. DELÉPINE, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 27.
(4) M. DELÉPINE, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 59, 1940, p. 486.

(*Laboratoire de Chimie organique des hormones, Collège de France, 11, place Marcelin-Berthelot, Paris, 5e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Modèle cinétique pour la décomposition du métavanadate d'ammonium.* Note (*) de MM. **Alfred Deschanvres** et **Gérard Nouet**, présentée par M. Georges Chaudron.

La décomposition du métavanadate d'ammonium en hexavanadate peut être représentée par un modèle de sphères décomposées par une réaction d'interface à vitesse constante. L'énergie d'activation de cette dernière réaction est de 28 kcal.mole^{-1}.

Bien que la décomposition thermique du métavanadate d'ammonium ait fait l'objet de plusieurs publications [(1) à (6)], aucune ne fait état d'une recherche de modèle cinétique.

Qualitativement, cette décomposition thermique sous vide conduit successivement aux composés suivants : hexavanadate d'ammonium

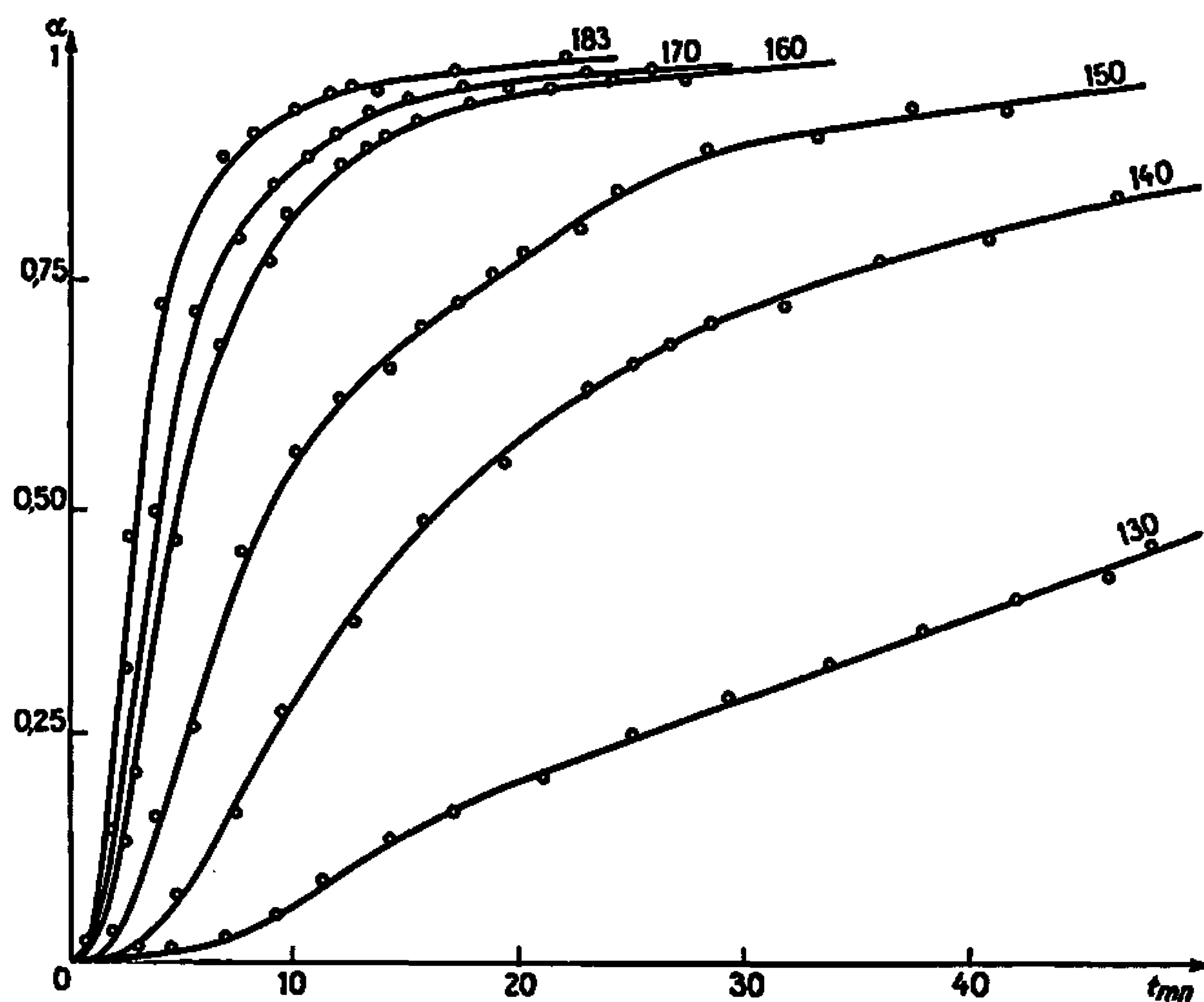


Fig. 1.

[(7) à (11)], bronzes de vanadium et d'ammonium, phase VO_2, $y H_2O$ et oxyde VO_2 monoclinique (11).

Nous nous sommes alors proposé d'étudier cinétiquement la transformation du métavanadate d'ammonium en hexavanadate d'ammonium :



$$6 NH_4VO_3 \rightarrow (NH_4)_2V_6O_{16} + 4 NH_3 + 2 H_2O.$$

Nous utilisons un spectromètre de masse « AEI type MS 10 », connecté directement à l'appareil, qui permet d'analyser quantitativement et simul-

tanément le dégagement des différents gaz de la décomposition. De plus, à cause de la sensibilité de la méthode, la masse de l'échantillon peut être faible, de l'ordre de quelques milligrammes.

Il est donc raisonnable d'admettre que la diffusion des gaz entre les grains ne limite pas la vitesse de réaction et qu'on est dans un cas de régime chimique au sens de Barret ([12]). De plus, la durée de mise en température de l'échantillon est réduite au minimum.

Le métavanadate d'ammonium utilisé se présente soit sous forme d'une poudre microcristalline blanche, soit sous forme de cristaux obtenus par recristallisation dans l'eau. L'observation microscopique montre que

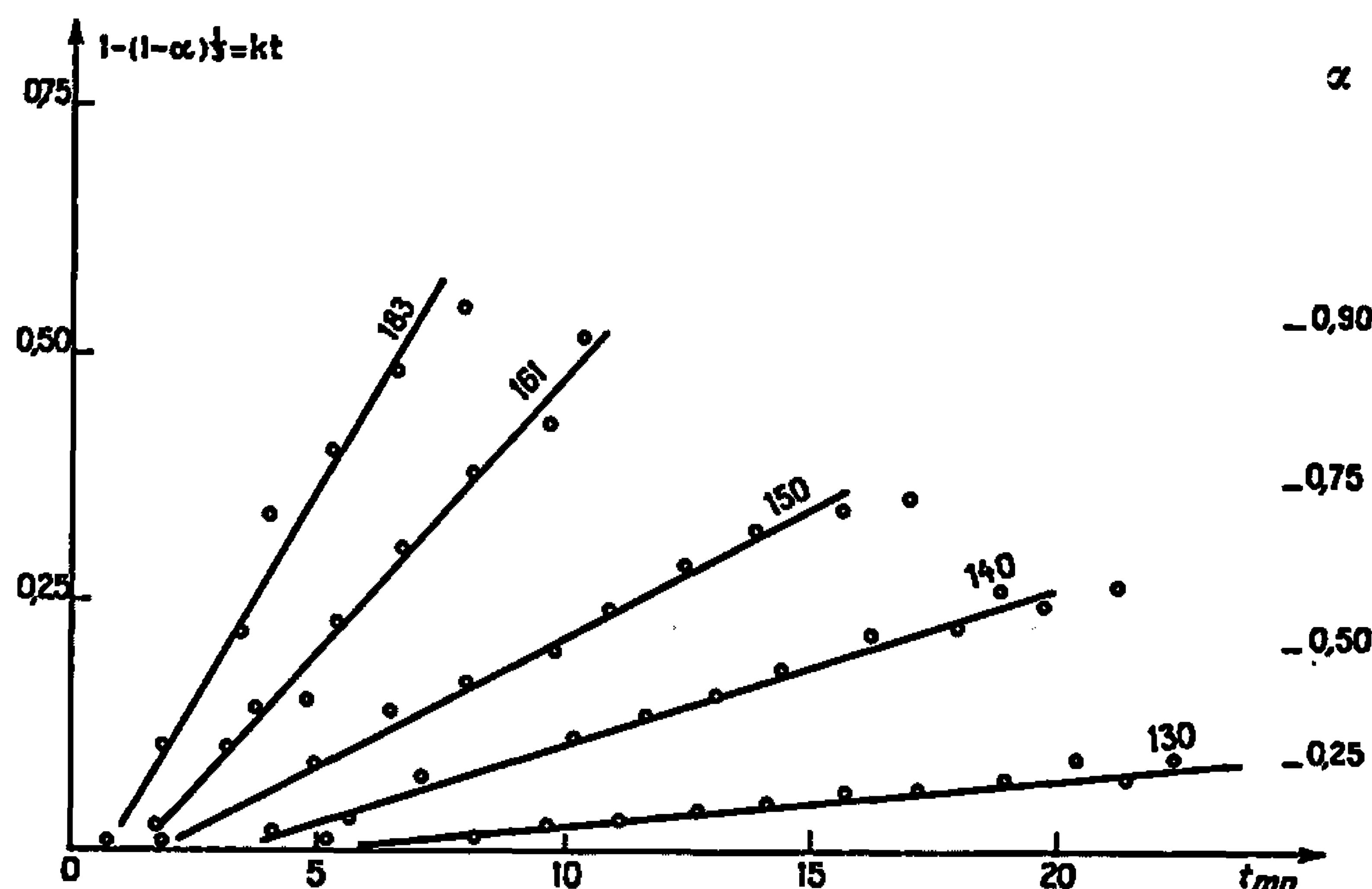


Fig. 2.

pour la poudre, il s'agit de particules approximativement sphériques ayant un diamètre moyen de l'ordre de 10 μ. Les cristaux se présentant sous forme de parallélépipèdes plus volumineux de 30 à 40 μ d'arête, certains sont allongés selon la direction d'une des arêtes et peuvent mesurer jusqu'à 120 μ.

La décomposition thermique à différentes températures montre que l'ammoniac et l'eau se dégagent selon une cinétique pratiquement identique.

Voici les courbes réduites de décomposition pour le composé pulvérulent (*fig.* 1).

Ces courbes sont caractérisées par une période d'induction très courte, la vitesse maximale est atteinte très rapidement pour une valeur de α de l'ordre de 10 %.

Cette constatation conduit à essayer un modèle cinétique où la nucléation est superficielle et extrêmement rapide et le processus limitatif de la décomposition est la variation de l'aire de l'interface réactionnel qui se propage vers l'intérieur des grains à vitesse constante.

Ces deux hypothèses correspondent au modèle établi par Hume et Colvin ([13]) et Teichner ([14]) et plus particulièrement à celui de la sphère contractante.

L'expression analytique de ce modèle

$$1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}=\frac{k}{a}t,$$

où a est le rayon de la sphère et k la constante de vitesse appliquée à nos résultats donne deux faisceaux de droite suivant la granulométrie.

Les graphiques montrent que l'accord est bon pendant une partie importante de la décomposition (*fig.* 2 et 3).

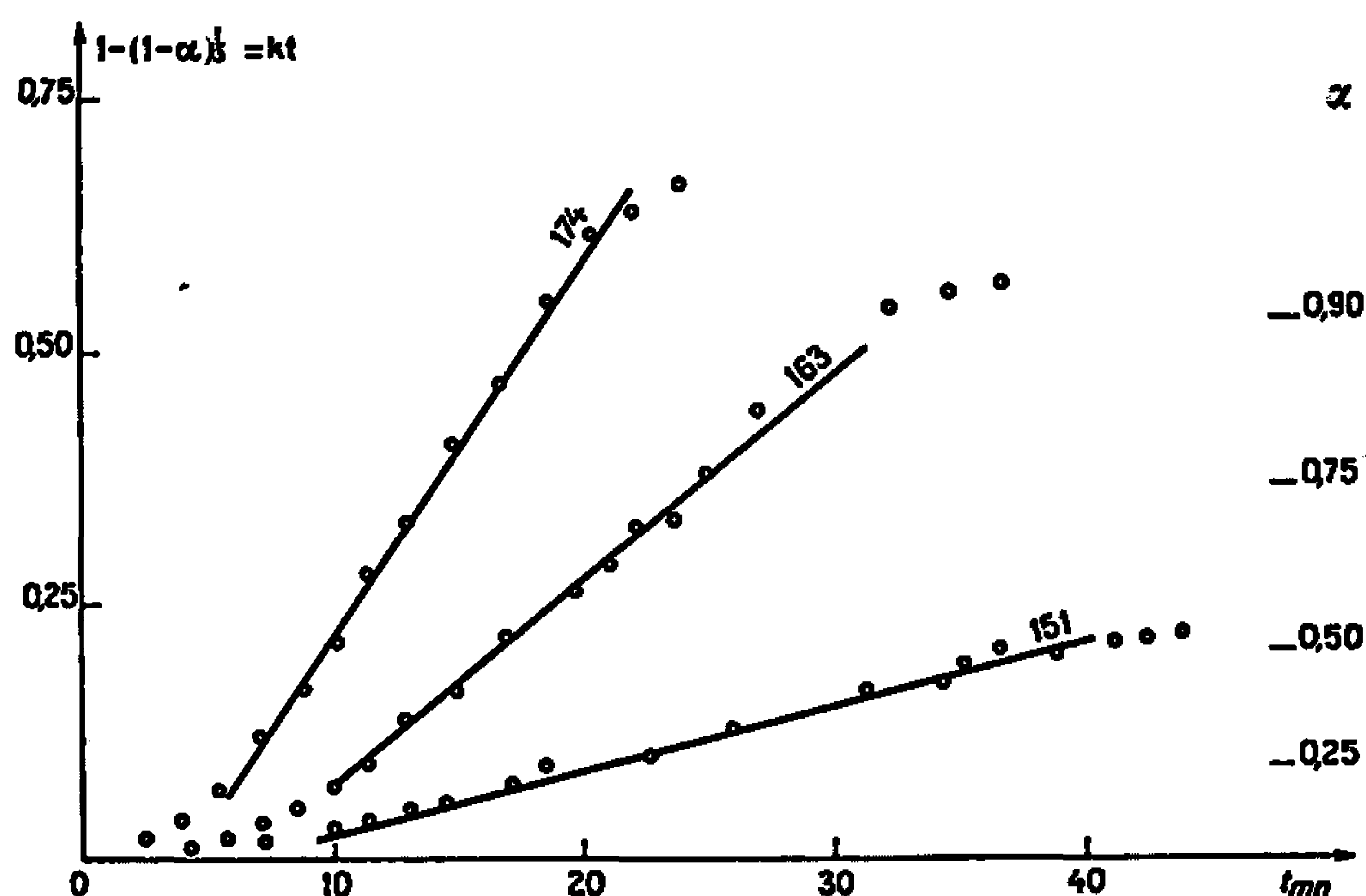


Fig. 3.

Il est intéressant de comparer la variation du rapport k/a en fonction de la température pour les deux grosseurs de grains étudiés. Les valeurs obtenues sont représentées dans les coordonnées $\log k$ et $1/T^{\circ}K$ par deux droites parallèles, ce qui montre que le même processus d'avancement de l'interface agit dans les deux types de cristaux et que ce processus a une énergie d'activation de 28 kcal.mole^{-1}. De plus, la différence des ordonnées montre que le rapport k/a est bien 3,5 à 4 fois plus petit pour les cristaux que pour la poudre, ceci correspond bien aux dimensions moyennes des cristaux utilisés. La présence de cristaux allongés modifie peu la cinétique, par exemple en se fragmentant dès le début de la réaction en quelques cristaux dont les dimensions se situent dans les valeurs moyennes de l'échantillon.

Il faut remarquer l'apparition à la fin de la réaction dans le cas de la poudre, d'un stade linéaire en fonction du temps correspondant à une réaction plus lente que si elle était contrôlée par l'avancement de l'interface. On peut proposer qualitativement d'attribuer cette étape à la diffu-

sion des gaz à travers la couche formée par l'hexavanadate à la surface de chaque grain. On peut en effet remarquer que c'est au cours de ce stade qu'on rencontre les différences les plus marquées pour le dégagement d'ammoniac et d'eau, l'ammoniac ayant sans doute une diffusion plus rapide. De plus, on a constaté que ce stade est sensible à la présence dans la phase gazeuse d'ammoniac ou d'eau en excès. Enfin, la décomposition de cristaux plus gros et de forme moins sphérique produit une couche extérieure fissurée qui ne permet pas l'apparition de ce stade.

(*) Séance du 8 mai 1967.

(1) P. Dubois et P. Breton, *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 1969.
(2) C. Duval et A. Morette, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 545.
(3) K. Tarama, S. Teranishi et Miyazaki, *J. Chem. Soc. Japan*, 55, 1952, p. 68.
(4) Sesbes et Ginkok, *Rev. Fac. Sc. Islambul*, 20 (c), 1955, p. 272.
(5) Satava, *Col. Czechos Chem. Com.*, 24, 1959, p. 2172.
(6) Trau, *Roczniki Chemie*, 36, 1962, p. 1365.
(7) J. Lamure et G. Colin, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6433.
(8) M. Taniguchi et T. R. Ingraham, *Canad. J. Chem.*, 42, 1964, p. 2467.
(9) Hoshina, Kakinouciu et Osada, *Kyushu Kogyo Daigaku Kenkyu Hokohu*, n° 15, 1965, p. 7383.
(10) A. D. Kelmers, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 21, 1961, p. 45.
(11) A. Deschanvres, G. Nouet et B. Raveau, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3144.
(12) P. Barret et L. Bonnetain, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 576.
(13) Hume et Colvin, *Proc. Roy. Soc.*, A, 189, 1947, p. 508.
(14) S. J. Teichner, R. P. Marcellini et P. Rue, Academic Press, Inc., New York, IV, 1957, p. 458.

(Laboratoire de Chimie minérale industrielle, Faculté des Sciences de Caen, rue du Gaillon, Caen, Calvados.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Croissance dirigée de cristaux de phosphure de gallium.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Besselere** et **Jean-Marc Le Duc**, présentée par M. Georges Chaudron.

A partir d'observations sur la formation des cristaux de phosphure de gallium en solution, nous avons mis au point une méthode de cristallisation dirigée qui permet d'obtenir des cristaux massifs de bonne pureté.

La synthèse du phosphure de gallium à partir du mélange stœchiométrique (Ga, P) fondu à 1500°C sous 35 bars présente des difficultés considérables. Les cristaux que nous avons obtenus jusqu'alors par cette méthode ne sont pas de pureté convenable car le phosphore et le gallium réagissent dans ces conditions de température et de pression avec les matériaux réfractaires utilisés comme nacelle ou comme enceinte. C'est pourquoi nous avons étudié, d'une manière approfondie, la méthode de croissance en solution de gallium qui a déjà permis, en raison de la température de réaction relativement basse, inférieure à 1200°C (*fig.* 1), d'obtenir des cristaux très purs mais de petites dimensions, de l'ordre du millimètre (1).

Dans nos premiers essais de synthèse du GaP en solution de gallium, par réaction de phosphore sur un excès de gallium, dans une ampoule scellée, à 1200°C, nous avons constaté que les cristaux se formaient à la surface du bain et croissaient dans le liquide sous forme de dendrites. A la suite de cette observation, nous avons pensé faire diffuser le phosphore dans le gallium, en disposant le creuset contenant la solution (Ga, P) dans un gradient de température tel que le phosphure de gallium cristallise à l'intérieur même du liquide en un point froid choisi. Le phosphore peut être introduit soit sous forme de petits cristaux de GaP obtenus lors d'une synthèse précédente, soit par diffusion gazeuse à partir d'une nacelle disposée dans l'ampoule. La figure 2 représente l'arrangement dans une ampoule en quartz, du phosphore, de la solution (Ga, P) contenue dans une nacelle en quartz et le cristal de GaP qui se forme, ainsi que le régime thermique imposé à l'ampoule.

Le phosphore pénètre en B, dans le gallium, diffuse sous l'effet du gradient de concentration imposé par le profil de température, et GaP cristallise en C. L'extrémité de la nacelle est effilée pour favoriser la germination et la croissance d'un cristal unique.

Si nous supposons que la migration du phosphore dans la solution se fait exclusivement par un mécanisme de diffusion (agitation nulle), la loi de Fick permet de calculer le flux F de phosphore. Nous pouvons, en première approximation, appliquer à ce système les hypothèses de régime permanent analogues à celles proposées par A. I. Mlavslky et M. Weinstein (2) pour la méthode par déplacement de solvant (T. S. M.). Le flux de phos-

phore est directement proportionnel au coefficient de diffusion dans le gallium et détermine, en régime permanent, la quantité de GaP cristallisé par unité de temps. Dans les conditions expérimentales choisies ($T = 1000°C$ $T + \Delta T = 1160°C$, $x = 10$ cm) en prenant pour coefficient de diffusion moyen la valeur $d = 5.10^{-4}$ $cm^2.s^{-1}$ déterminée par J. D. Broder et

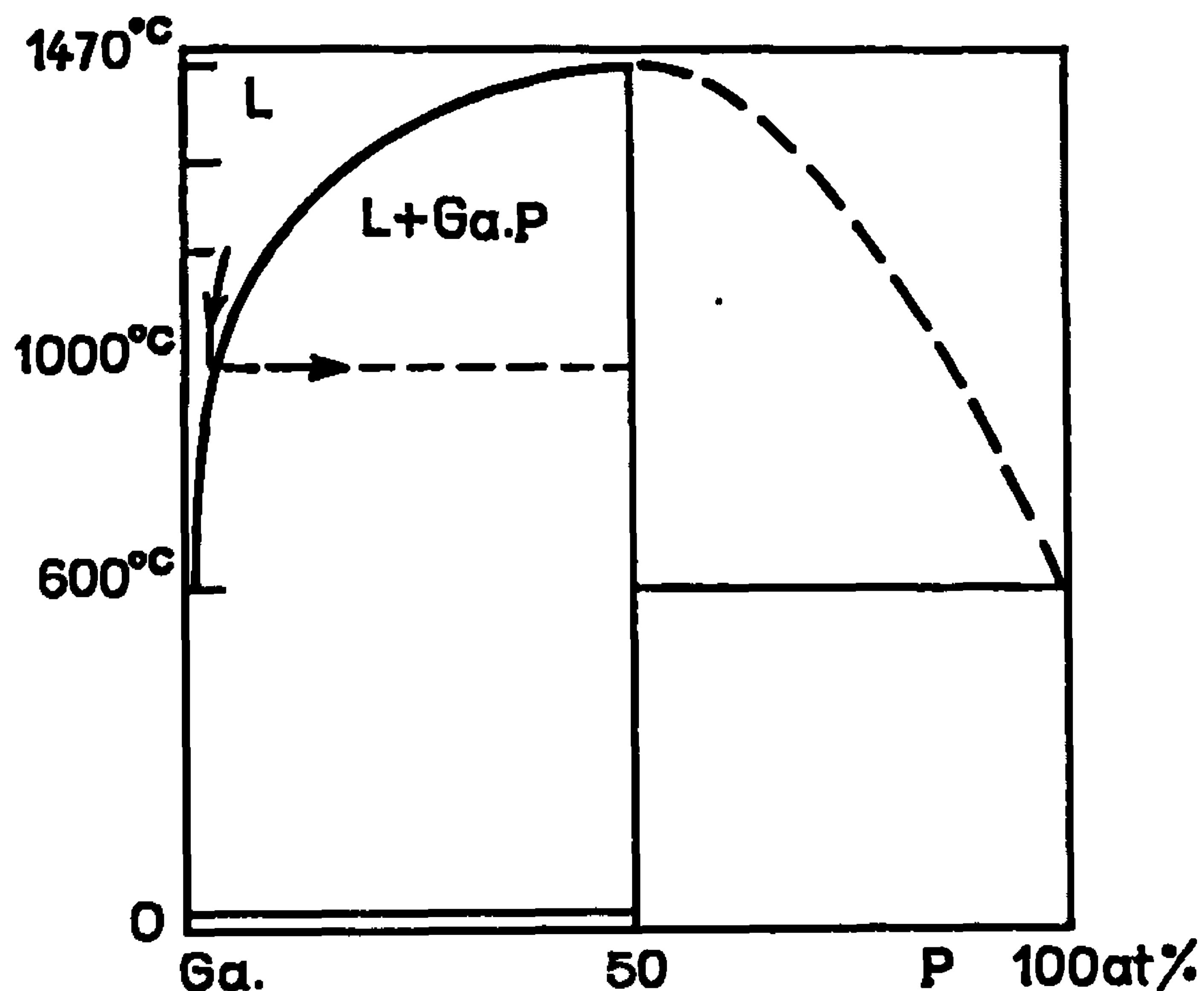


Fig. 1. — Courbe (T, x) du phosphure de gallium.

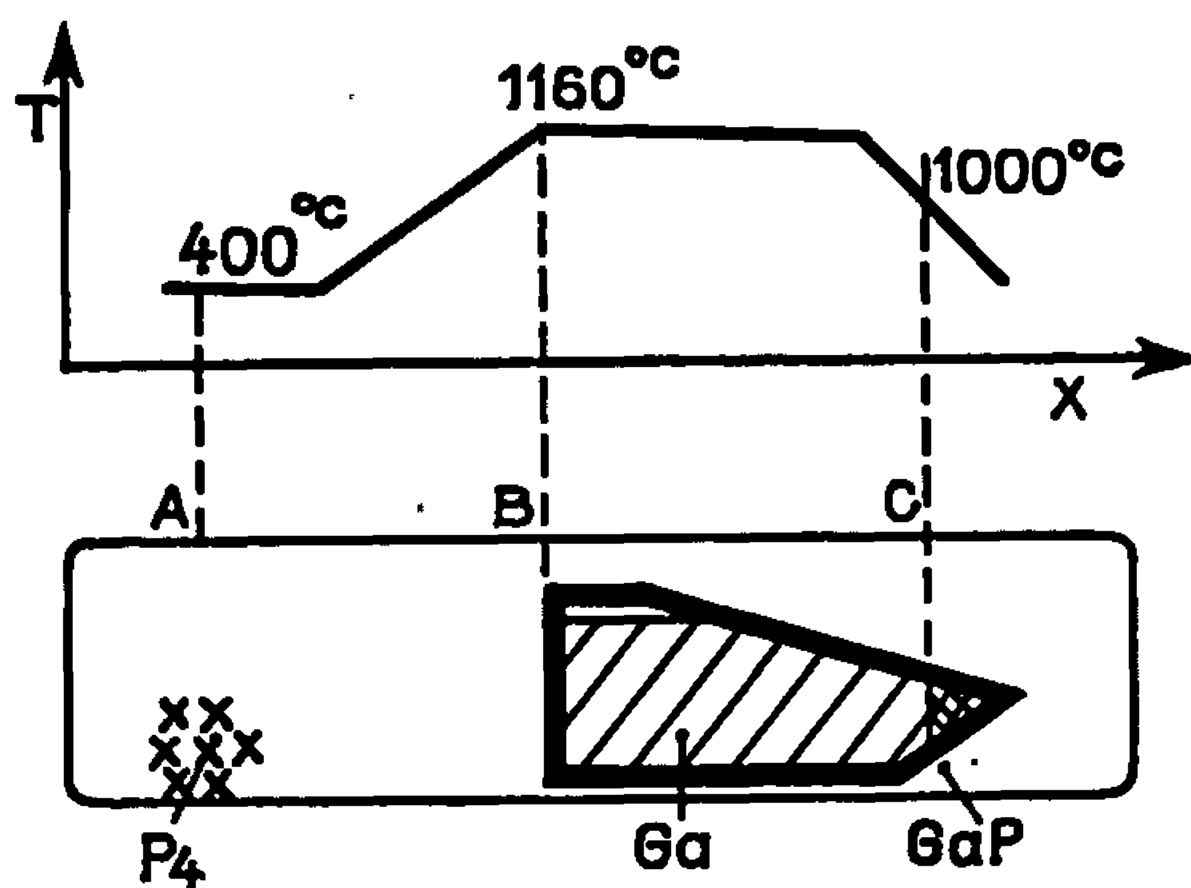


Fig. 2. — Principe de la croissance dirigée.

G. A. Wolff [3], la vitesse de déplacement de l'interface solide-liquide serait de l'ordre de 5 mm par jour. Le temps nécessaire à l'établissement du régime stationnaire serait d'environ 10 h. Cette analyse, basée sur la diffusion du phosphore dans la solution, assimilée à du gallium pur, fournit une valeur de la vitesse de croissance en accord avec nos constatations expérimentales dans le cas où la cristallisation s'effectue de façon régulière. Il est nécessaire de pouvoir contrôler la quantité de phosphore introduite

en B, fonction notamment de la pression partielle de phosphore et de la température T + ΔT, et la cristallisation du GaP en C qui est fonction du gradient de température à l'interface. Dans des conditions bien définies, nous avons obtenu des cristaux massifs de phosphure de gallium. Des plaquettes de 2 cm^2 ont été découpées dans un cristal massif de 2 cm de longueur obtenu après 15 jours de diffusion : elles sont formées d'un petit nombre de monocristaux jointifs et sont exemptes d'inclusions de gallium. La section de ces monocristaux est de l'ordre de 10 mm^2.

Les mesures de résistivité et de mobilité de Hall à la température ambiante indiquent que le matériau est de type *p*, avec une concentration en porteurs égale ou supérieure à 10^{16} atomes.cm^{-3}.

	ρ (Ω.cm).	μ ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$).	p (cm^{-3}).
1er échantillon	8,4	72	$1{,}04.10^{16}$
2e »	1,2	84	$6{,}6.10^{16}$

La variation de mobilité de Hall, en fonction de la température, a été étudiée sur un matériau dopé au zinc. Le maximum de mobilité est de l'ordre de 250 $cm^2.s^{-1}.V^{-1}$ et a lieu à une température relativement élevée (120°K). La pureté du matériau serait sans doute encore améliorée en réalisant la dissolution du phosphore à une température inférieure à 1150°C.

Cette méthode de cristallisation dirigée semble être bien adaptée à la synthèse du phosphure de gallium; elle présente, en outre, l'intérêt de pouvoir être appliquée à l'élaboration d'autres composés à température de fusion et pression de dissociation élevées, difficiles à obtenir par synthèse directe.

Cette étude a été menée avec l'aide de la Direction de la Recherche et des Moyens d'Essais (D. R. M. E.).

(*) Séance du 22 mai 1967.

(1) *Compound semiconductors*, 1, R. K. Willardson Editor, 1962, p. 199.
(2) A. I. Mlavsky et M. Weinstein, *J. Appl. Phys.*, 34, 1963, p. 2885.
(3) J. D. Broder et G. A. Wolff, *J. Electrochem. Soc.*, 110, 1963, p. 1150.

(*Laboratoire de Recherches, La Radiotechnique Coprim R. T. C., route de la Délivrande, Caen, Calvados.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation d'un gel d'alumine amorphe*. Note (*) de MM. **Alain Baumer** et **Max Ganteaume**, transmise par M. Marcel Prettre.

Un gel d'alumine amorphe est obtenu par carbonatation rapide, à 25°C, d'une solution d'aluminate de sodium fortement diluée. La méthode proposée, très simple, permet de précipiter une quantité importante de gel plus pur que ceux préparés par les diverses méthodes décrites jusqu'à présent.

Les méthodes de préparation de gel d'alumine amorphe décrites dans la littérature scientifique ([1]) sont complexes ou, si elles sont simples, conduisent à des gels souillés d'impuretés; de plus, dans tous les cas, la masse d'hydrate formée est faible.

Nous proposons ici une méthode simple, permettant d'obtenir de grandes quantités de gel très pur. Elle est basée sur la carbonatation rapide, à 25°C, d'une solution d'aluminate de sodium très diluée. La réaction de précipitation peut se schématiser selon



$$Al_2O_3,\, x\,Na_2O + 3\,H_2O + x\,CO_2 \rightarrow 2\,Al(OH)_3 + x\,Na_2CO_3.$$

La solution d'aluminate initiale contient environ 1 g d'alumine par litre; son rapport moléculaire caustique Na_2O/Al_2O_3 est égal à 1,95.

Préparation de la solution d'aluminate. — Elle est préparée, au moment de l'emploi, par dilution d'une solution plus concentrée (6 M en soude, 156 $g.l^{-1}$ d'alumine Al_2O_3). Cette dernière est obtenue par action d'une solution aqueuse de soude 6 M sur de l'aluminium en plaquettes à 99,99 % de pureté; après filtration, elle se conserve assez longtemps sans risque de décomposition. Le rapport moléculaire caustique est vérifié par la méthode de Bogolenov ([2]).

Dans chaque expérience, nous employons 10 à 12 l de solution diluée et colorée par quelques gouttes de phénolphtaléine; ainsi nous recueillons une quantité importante de gel en une seule manipulation.

Nous réalisons toutes ces opérations avec de l'eau distillée fraîchement bouillie afin d'éviter une carbonatation prématurée des composés à base de soude.

Carbonatation. — Au sein de la solution d'aluminate de sodium, nous faisons arriver un rapide courant de gaz carbonique industriel provenant d'une bouteille munie d'un débitmètre. Nous avons fixé la durée de l'opération à environ 5 mn, soit un débit gazeux de 3 $l.mn^{-1}$ par litre de solution aluminosodique. Les bulles de dioxyde de carbone agitent le liquide durant toute l'expérience qui s'effectue à la température ambiante (entre 20 et 25°C)

Le gel d'alumine apparaît rapidement et nous arrêtons le traitement quand la phtaléine se décolore; remarquons que le composé se forme à un pH assez élevé ($pH \simeq 8$ au virage de l'indicateur).

La réaction de décomposition s'écrit :



$$Al_2O_3, 1,95\,Na_2O + 3H_2O + 1,95\,CO_2 \rightarrow 2Al(OH)_3 + 1,95\,Na_2CO_3.$$

Lavage du gel. — Nous obtenons un précipité fin, en suspension dans le liquide que nous filtrons sur papier à la trompe à eau.

Le lavage du gel est très important : il permet d'éliminer la plus grande partie des impuretés (ions sodium et carbonate). Nous pouvons procéder de deux manières différentes :

a. le gel est lavé à l'eau distillée pendant 15 mn sur filtre;

b. le précipité est séparé du papier, rincé par mise en suspension et agitation dans 5 l d'eau distillée, et de nouveau filtré. Nous recommençons deux fois cette opération.

Les deux sortes de lavages donnent les mêmes résultats.

Propriétés du gel obtenu. — Une fois séché sur filtre à 100°C (15 h environ), l'hydrate d'alumine perd l'eau d'imprégnation et laisse un squelette léger qui, broyé puis passé au tamis donnant une finesse de 250 μ, conduit à une poudre de densité apparente peu élevée.

Tous les échantillons ont été examinés par diffraction des rayons X. Les diagrammes de poudres obtenus par la méthode Debye et Scherrer, enregistrés soit photographiquement, soit par comptage, montrent que tous les gels d'alumine préparés par cette méthode sont amorphes : absence de raie de diffraction quelles que soient les conditions expérimentales mises en œuvre pour la réalisation des diagrammes.

Après lavage, seul l'ion carbonate est encore présent en quantité appréciable dans le précipité; il en reste 4 à 6 % en poids, exprimé sous forme de dioxyde de carbone que nous dosons par attaque acide et perte de masse à l'appareil de Schroedter ([3]). Nous éliminons cette impureté par chauffage à 300°C pendant 24 h, ce traitement conservant au gel sa structure amorphe.

L'ion sodium ne persiste que sous forme de traces : sa concentration n'est pas mesurable lorsqu'on le précipite à l'état d'acétate triple ([4]).

Nous préparons ainsi, par une méthode simple, une quantité importante de gel d'alumine amorphe [environ 1 g d'$Al(OH)_3$ par litre de solution aluminosodique] plus pur que ceux obtenus jusqu'ici par des procédés rapides.

(*) Séance du 5 juin 1967.

([1]) E. Calvet, P. Boivinet, M. Noël, H. Thibon, A. Maillard et R. Tertian, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1953, p. 99; B. Imelik, M. V. Mathieu, M. Prettre et S. Teichner, *J. Chim. phys.*, 51, 1954, p. 651; B. Imelik, M. V. Mathieu et M. Prettre, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1885; Hoang-Van Can, *Thèse de 3e cycle*, Lyon, 1964; Hoang-Van Can, F. Juillet et S. Teichner, *Rev. Chim. minér. Fr.*, 3, 1966, p. 61.

([2]) N. I. Bogolenov, *Legkie Metalli*, U. R. S. S., 4, 1936, p. 22.

([3]) G. Charlot et D. Bézier, *Analyse Quantitative Minérale*, 3e éd., Masson, Paris, 1955, p. 458.

([4]) G. Charlot et D. Bézier, *Ibid.*, p. 686.

(Centre de Recherches de Microcalorimétrie et de Thermochimie du C. N. R. S., 26, rue du 141e R. I. A., Marseille, 3e, Bouches-du-Rhône.)

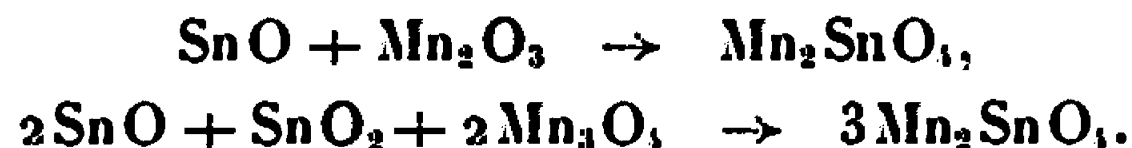
CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et étude cristallographique de l'oxyde mixte* Mn_2SnO_4. Note (*) de MM. **Marc Noguès** et **Paul Poix**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous proposons une méthode de préparation, à des températures de l'ordre de 650 à 750°C, de l'oxyde mixte d'étain et de manganèse de type spinelle Mn_2SnO_4. Les mesures cristallographiques donnent : $a = 8,879 \pm 0,002$ Å; $\lambda \sim 0,50$; $u = 0,383 \pm 0,002$.

En vue d'apporter une contribution à la connaissance des spinelles, et de compléter les précédentes études faites sur les orthostannates de zinc, de cobalt et de magnésium [(1), (2)], nous avons entrepris la préparation et l'étude cristallographique de l'oyde mixte Mn_2SnO_4.

Au cours de la synthèse de cette phase, par action directe de l'oxyde de manganèse MnO sur l'oxyde d'étain SnO_2, à des températures de l'ordre de 1100 à 1200°C, nous avons toujours obtenu une phase spinelle bien cristallisée, mais de paramètre variable qui s'accompagnait de la présence de SnO_2 en quantité non négligeable, de l'ordre de 5 %. De toute évidence, il y a excès d'oxygène par rapport aux oxydes MnO et SnO_2 : cet excès d'oxygène provient de l'oxydation de MnO lors du broyage à l'air qui précède la synthèse. Cette oxydation explique l'instabilité du paramètre cristallin et la présence de SnO_2. Cette méthode conduit en fait à une solution solide entre Mn_2SnO_4 et Mn_3O_4.

Les difficultés provenant de la manipulation de MnO au cours des mélanges, nous ont amenés à reprendre sur des bases nouvelles la préparation de cette phase spinelle. Nous avons donc étudié les réactions suivantes :



$$SnO + Mn_2O_3 \rightarrow Mn_2SnO_4,$$
$$2SnO + SnO_2 + 2Mn_3O_4 \rightarrow 3Mn_2SnO_4.$$

La température de recuit a été prise aussi basse que possible pour éviter que la réaction de dismutation :



$$2SnO \rightarrow Sn + SnO_2$$

n'intervienne. En fait, à 700°C, en deux jours de recuit en ampoules scellées sous vide, le mélange noir au départ est devenu blanc grisâtre. Les rayons X montrent l'existence de SnO_2, mais également une proportion très importante de la phase spinelle Mn_2SnO_4 déjà formée, et bien cristallisée; un broyage fin et un nouveau recuit à 800°C, pendant 2 jours, conduisent à une phase spinelle exempte de SnO_2. C'est cette phase que nous avons étudiée par rayons X; nous proposons les résultats suivants :

paramètre a : 8,879 Å $\pm$ 0,002;
taux d'inversion $\lambda = 0,50$ à 0,03 près;
paramètre de l'oxygène $u = 0,383 \pm 0,002$.

Le paramètre cristallin observé ($a = 8{,}879$ Å) est notablement plus élevé que celui obtenu par la synthèse à partir de SnO_2 et MnO ($a = 8{,}860$ Å); il est sensiblement identique à une valeur extrapolée ($a = 8{,}880$ Å) proposée par Gilléo et Mitchell ([3]), qui n'avaient pu obtenir cette phase à l'état pur.

Pour contrôler que la phase obtenue présentait un minimum d'oxydation, nous avons réalisé le mélange suivant :



$$2\,SnO + 2\,MnO_{1+x} \rightarrow (1-x)\,Sn + Mn_2SnO_4 + x\,SnO_2.$$

Après 2 jours de recuit à 600°C, les rayons X montrent l'existence d'étain métallique sous forme de grains brillants, de SnO_2 et d'une forte proportion de la phase spinelle Mn_2SnO_4. La mesure du paramètre cristallin donne $a = 8{,}880$ Å, valeur identique à celle obtenue à partir de SnO et Mn_2O_3.

En conclusion, nous pouvons dire que :

— les écarts paramétriques, 8,879 à 8,880 Å, sont probablement dus à une très légère oxydation; il est raisonnable d'admettre qu'un paramètre de l'ordre de 8,880 A représente un spinelle stœchiométrique ne contenant le manganèse qu'à l'état d'oxydation + 2;

— la méthode de préparation que nous venons de développer, présente l'intérêt particulier de conduire à une synthèse de basse température de Mn_2SnO_4; elle semble pouvoir être étendue à la préparation de Mn_2TiO_4 et Mn_2VO_4.

(*) Séance du 12 juin 1967.

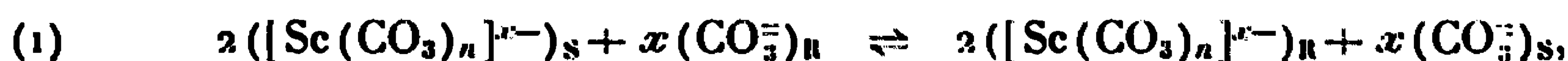
([1]) P. Poix, *Thèse*, Paris, 5 mai 1963 (*Ann. Chim.*, 13, n° 9, 1964).
([2]) P. Poix, *Thèse*, Paris, 7 mai 1965 (*Ann. Chim.*, 13, n° 10, 1965).
([3]) M. A. Gilleo et D. W. Mitchell, *J. Phys. Chem. Solids*, 10, 1959, p. 182-186.

(*Laboratoire de Chimie minérale,
Faculté des Sciences du Centre d'Orsay,*
Bâtiment 465, *Orsay, Essone.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des carbonates complexes de scandium par résine échangeuse d'ions.* Note (*) de Mlle FRANCINE FROMAGE, présentée par M. Georges Chaudron.

L'échange du scandium, introduit sous forme de nitrate, entre une résine anionique « Dowex 1-X 8 » sous forme de carbonate et des solutions de carbonate de potassium en concentration variable met en évidence une seule espèce ionique en solution : $[Sc(CO_3)_4]^{5-}$.

Nous utilisons la méthode préconisée par Kraus et Nelson dans le cas des complexes formés en milieu chlorhydrique (1). Si, en présence d'ions $CO_3^{=}$, le scandium forme un ion complexe du type $[Sc(CO_3)_n]^{x-}$, la réaction d'échange entre la résine et la solution s'écrit :



$$(1) \qquad 2([Sc(CO_3)_n]^{x-})_S + x(CO_3^{=})_R \rightleftharpoons 2([Sc(CO_3)_n]^{x-})_R + x(CO_3^{=})_S,$$

les indices R et S symbolisant les phases résine et solution.

Le coefficient de distribution est défini par $K_D = [Sc]_R/[Sc]_S$ quelle que soit la forme sous laquelle se trouve le scandium, $[Sc]_R$ représentant la concentration dans 1 g de résine et $[Sc]_S$ dans 1 ml de solution. En présence d'un grand excès de carbonate, on peut dire que la formation de l'ion complexe est quantitative, d'où

$$[Sc]_R \neq [[Sc(CO_3)_n]^{x-}]_R \qquad \text{et} \qquad [Sc]_S \neq [[Sc(CO_3)_n]^{x-}]_S.$$

La loi d'action de masse appliquée à l'équilibre (1)

$$K = \frac{[[Sc(CO_3)_n]^{x-}]_R^2\,[CO_3^{=}]_S^x}{[[Sc(CO_3)_n]^{x-}]_S^2\,[CO_3^{=}]_R^x} \qquad \text{devient} \quad K = K_D^2\,\frac{[CO_3^{=}]_S^x}{[CO_3^{=}]_R^x}.$$

En solution relativement diluée et à force ionique la plus faible possible, on peut considérer que $[CO_3^{=}]_R = \text{Cte}$, d'où

$$\frac{d(\log K_D)}{d(\log[CO_3^{=}]_S)} = -\frac{x}{2}.$$

Si le complexe existant en solution est unique,

$$\log K_D = f(\log[CO_3^{=}]_S)$$

est une droite dont la pente permet d'évaluer la charge x de ce complexe et, par conséquent, de déduire sa formule.

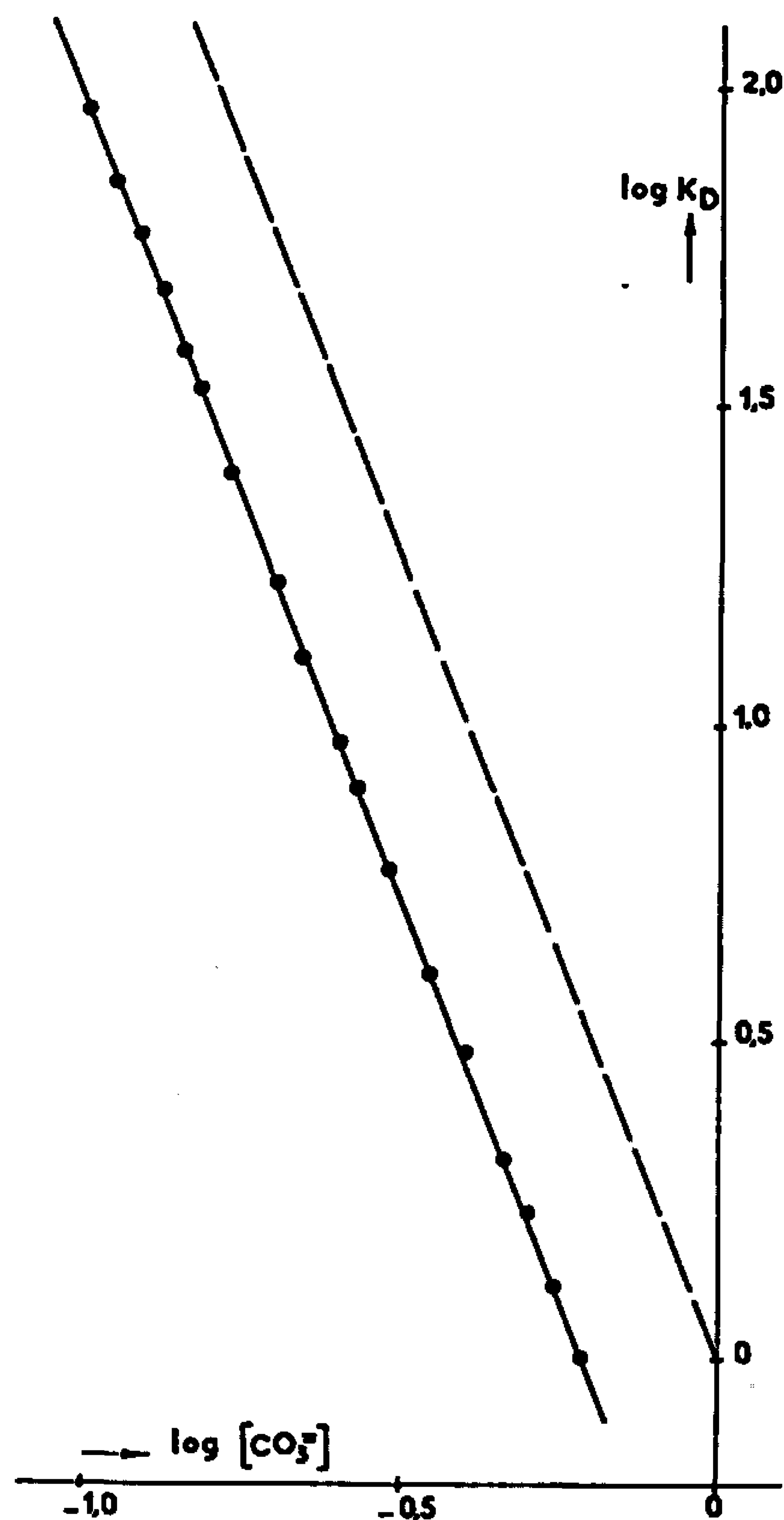
MODE OPÉRATOIRE. — La résine utilisée est du type « Dowex 1-X 8 » (50-100 mesh) sous forme de carbonate. 2 g de résine sèche sont introduits dans 50 ml d'une solution contenant K_2CO_3 en concentration variable et $Sc(NO_3)_3$ à la concentration constante $3,5.10^{-3}$ M. Le domaine de

concentration de K_2CO_3 est choisi de telle façon que les ions CO_3^{--} soient en excès par rapport au complexe formé, dans ces conditions :

— $[Sc] \neq [[Sc(CO_3)_n]^{\cdot -}]$;

— $[CO_3^{--}]_S$ à l'équilibre $\neq [CO_3^{--}]_S$ à l'origine;

— le complexe $K[Sc(CO_3)_2]$ très peu soluble [2] ne peut précipiter.



Nous avons limité le domaine de concentration en K_2CO_3 de 0,10 à 0,60 M, car au-delà de ces valeurs, les erreurs expérimentales ne sont plus négligeables lors du calcul de K_D.

Après 12 h d'agitation à 20°C, la solution est filtrée et le scandium dosé sur une partie aliquote de la solution ou sur les 2 g de résine de la façon suivante :

On ajoute le minimum d'acide dilué pour éluer le scandium de la résine, puis on sépare la résine par filtration. Le scandium est dosé par complexométrie avec l'E. D. T. A. 5.10^{-3} M en milieu tampon acétique à pH 4,5 et en présence de xylénol orange. Pour les fortes concentrations en K_2CO_3, il est préférable de doser le scandium élué plutôt que le scandium non

retenu par la résine car le virage de l'indicateur coloré est beaucoup plus net en l'absence d'un excès d'ions alcalins.

La droite obtenue sur la figure (pente théorique — 2,5 en traits discontinus) conduit à $x = 5$ et montre qu'il n'existe en solution qu'une seule espèce ionique du type $[Sc(CO_3)_4]^{5-}$ ainsi que nous l'avions montré antérieurement par d'autres méthodes [(2), (3)].

(*) Séance du 12 juin 1967.

(1) K. A. KRAUS et F. NELSON, *Utilisation pacifique de l'énergie atomique*, VII, 1955, p. 113.

(2) J. FAUCHERRE, F. FROMAGE et R. GOBRON, *Revue de Chimie minérale*, 3, 1966, p. 953.

(3) F. FROMAGE et J. FAUCHERRE, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4043.

(Laboratoire de Chimie minérale,
Faculté des Sciences,
Moulin de la Housse, Reims, Marne.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et étude vibrationnelle de* $[(CO)_4Co]_4Sn$, *tétrakis (tétracarbonylcobalt) étain. Liaisons* π *et transferts de charge.* Note (*) de MM. MICHAËL BIGORGNE et ALAIN QUINTIN, présentée par M. Georges Chaudron.

La préparation du complexe $[(CO)_4Co]_4Sn$ est décrite. Les attributions des vibrations d'extension C—O des termes de la série $[(CO)_4Co]_nSnCl_{4-n}$ sont présentées. Le couplage des intensités de ces vibrations est présenté comme une preuve de l'existence de liaisons π entre les atomes d'étain et de cobalt. On montre que tous les atomes de la molécule $[(CO)_4Co]_4Sn$ sont électriquement neutres.

Les tentatives effectuées [(2), (3)] pour réaliser la synthèse de $[(CO)_4Co]_4Sn$ n'ont pas, jusqu'à maintenant, donné le produit attendu : Bonati (1) et Patmore (2) ont obtenu $[(CO)_4Co]_2SnCl_2$ (composé II) par insertion de $SnCl_2$ entre les deux moitiés $(CO)_4Co$ de $Co_2(CO)_8$. Patmore et Graham ont récemment (2) préparé $[(CO)_4Co]_3SnCl$ (composé III) par action de $Co_2(CO)_8$ sur $SnCl_4$, dissous dans le T. H. F., ou de (II) sur l'acétylacétonate de thallium.

Nous avons obtenu $[(CO)_4Co]_4Sn$ (composé IV) par réaction à la température ordinaire de $Co_2(CO)_8$ avec $SnCl_2$, dissous dans le T. H. F., et vérifié qu'il se forme successivement les composés (II), (III) et (IV). Pour obtenir ce dernier composé exempt de l'un ou l'autre des réactifs, il suffit d'introduire ceux-ci dans un rapport molaire $Co_2(CO)_8/SnCl_2$ d'environ 3. Une double cristallisation dans le T. H. F. donne un produit rouge brun dont l'analyse répond bien à la formule $[(CO)_4Co]_4Sn$, calculé %, C 23,9; trouvé %, C 24,4; H 0; Cl 0.

Le composé (III) préparé par cette méthode est identique (analyse et spectre infrarouge) à celui qu'ont isolé Patmore et Graham (2); il en est de même pour le composé (II).

TABLEAU I.

Fréquences infrarouges (cm^{-1}) (solutions dans le cétane) *et attributions des vibrations d'extension* C—O *des complexes* $[(CO)_4Co]_nSnCl_{4-n}$ (n = 1, 2, 3, 4).

	$[(CO)_4Co]SnCl_3$ (I) C_{3v} $2A_1+E$.	$[(CO)_4Co]_2SnCl_2$ (II) C_{2v} $3A_1+(A_2)+3B_1+B_2$.	$[(CO)_4Co]_3SnCl$ (III) C_{3v} $3A_1+(A_2)+4E$.	$[(CO)_4Co]_4Sn$ (IV). T_d $(2A_1)+(E)+(F_1)+3F_2$.
$t^b A_1$...	(A_1) 2 120 m	(A_1) 2 114 f	(A_1) 2 108 f	(A_1) (2 102) in.
$t^b A_1$...		(B_1) 2 096 F	(E) 2 086 F	(F_2) 2 079 F
t^a.....	(A_1) 2 068 m	(A_1) 2 056 m	(A_1) 2 048 m	(A_1) (2 040) in.
t^a.....		(B_1) 2 039 TF	(E) 2 025 TF	(F_2) 2 018 TF
$t^b E$....	(E) 2 048 TF	(B_1) 2 022 m	(E) 2 000 m	(F_2) 1 994 f

Signalons enfin que des composés analogues, $[(CO)_4Fe]_4M'$, ($M' = Ge$, Sn, Pb) ont été préparés par Cotton et al. [11], qui contiennent des liaisons Fe—Fe en plus des liaisons Fe—M'.

Étude vibrationnelle infrarouge. — Nous avons étudié les fréquences des vibrations C—O des termes de la série $[(CO)_4Co]_nSnCl_{4-n}$ ($n = 1, 2, 3, 4$), en utilisant pour le composé (I) ($n = 1$) les données de Patmore et Graham [3].

Le tableau I donne les attributions des fréquences. Dans un groupe $[(CO)_4Co]$ il existe deux types de vibrateurs symétriquement indépendants [[3], [4]] : t^a se rapportant au vibrateur C—O colinéaire avec

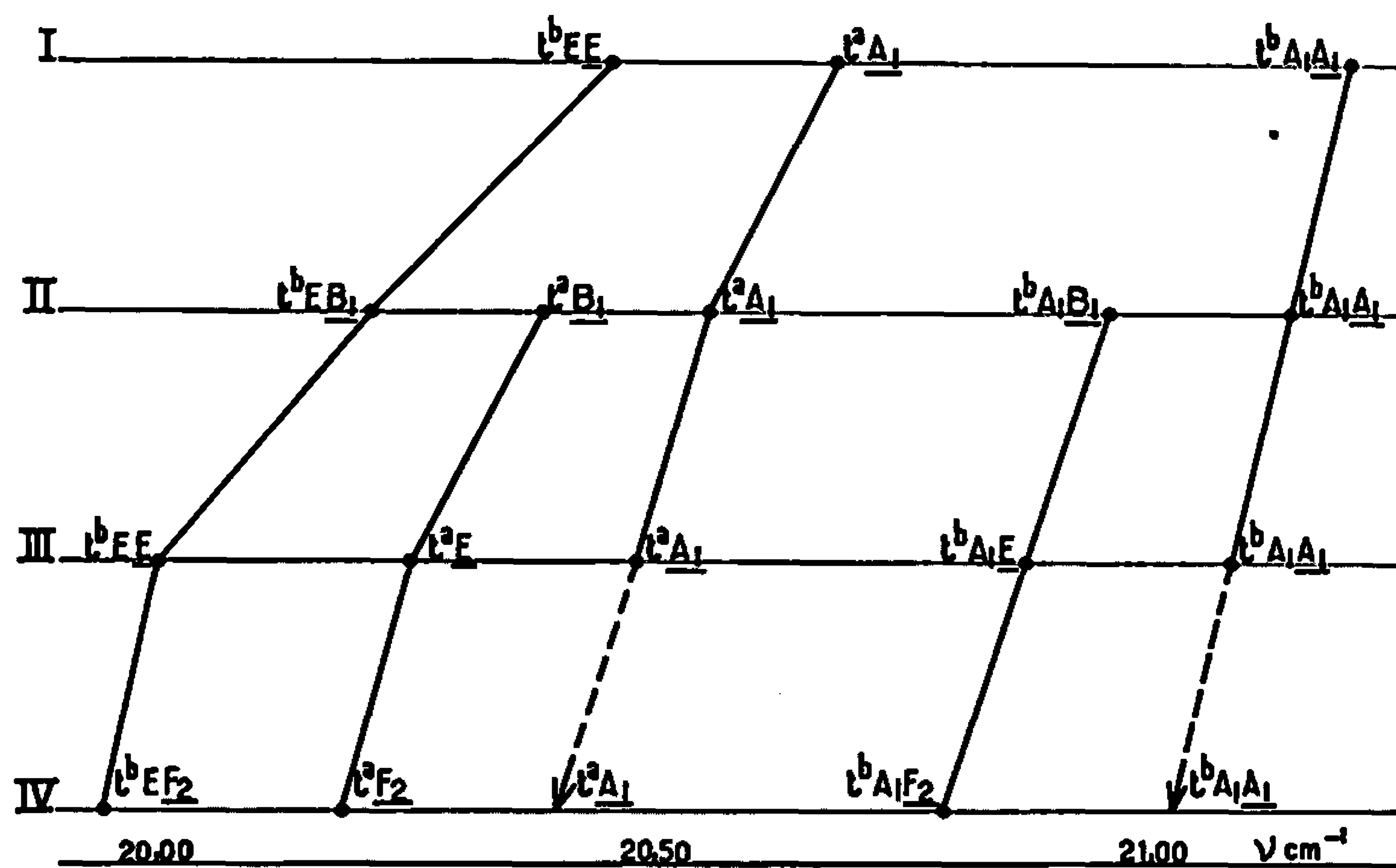


Diagramme de corrélation des fréquences C—O des complexes $[(CO)_4Co]_nSnCl_{4-n}$ ($n = 1, 2, 3, 4$).

Sn—Co—C; t^b aux trois vibrateurs rectangulaires au premier; les espèces de symétrie figurant dans la première colonne du tableau I se rapportent à la symétrie *locale* de la vibration t^b d'un groupe $[(CO)_4Co]$; les espèces, inscrites en italique dans le texte et dans le tableau avant les fréquences (soulignées sur la figure), désignent la symétrie *moléculaire*. Il est clair que les espèces de symétrie locale se conservent dans les corrélations.

La symétrie moléculaire de $[(CO)_4Co]_4Sn$ est $\mathcal{C}_d$ comme en font foi les trois bandes F_2 de son spectre infrarouge, qui, par ailleurs, présente la particularité d'être presque superposable, à une translation près, à celui de (I). Les constantes de force symétriques de (IV) ont la forme [[5], [6]] indiquée par le tableau II.

La constante positive F_t^2 se rapporte à l'interaction entre eux des 3CO d'un système t^b; elle est beaucoup plus élevée que les constantes δ qui concernent les interactions des CO, à travers l'atome d'étain, de systèmes t^a ou t^b différents [δ_1, ..., sont des combinaisons linéaires de ces

TABLEAU II.

$[(CO)_4Co]_4Sn$ (IV).			$[(CO)_4Co]SnCl_3$.		
$t^b A_1 F_2$.	$t^a F_2$.	$t^b E F_2$.	$t^b A_1 A_1$.	$t^a A_1$.	$t^b E E$.
$F_l^1 + 2F_l^2 + \delta_1$	$\varepsilon + \delta_2$	δ_3	$F_l^1 + 2F_l^2$	ε	o
	$F_l^1 + \delta_1$	δ_5		F_l^1	o
		$F_l^1 - F_l^2 + \delta_6$			$F_l^1 - F_l^2$

constantes ([6])]. La constante ε se rapporte à l'interaction, à travers l'atome de cobalt, d'un CO (t^a) avec les CO (t^b) du même groupe $[(CO)_4Co]$.

Les constantes de force symétriques de (I) ont la même forme, avec $\delta = 0$. L'attribution des fréquences de (IV) est ainsi déduite de (I) (tableaux I et II, *figure*).

Sur le composé (II), Patmore et Graham ([3]) ont suggéré que les deux bandes de fréquences supérieures sont attribuables, dans l'ordre, aux vibrations $t^b A_1(A_1$ et $B_1)$; cependant il est difficile de le justifier par l'examen des constantes de force, puisque seules des différences de termes δ entrent en jeu; l'argument des intensités relatives, de même, ne peut être avancé, puisqu'on observe des couplages importants d'intensités, interdisant ainsi tout calcul d'angle; en fait, les deux fréquences observées résultent du couplage des trois vibrations A_1 entre elles et des trois vibrations B_1 entre elles. Il en est de même pour les autres complexes. Ces couplages doivent rester à peu près constants d'un complexe à l'autre, puisque les courbes de corrélation de la figure sont régulières.

Le schéma de la figure établit sans ambiguïté les attributions des bandes supérieures, puisqu'on ne peut observer de corrélation $A_1 \rightarrow E$ ni inversement. La suggestion de Patmore et Graham ([3]) est ainsi vérifiée. De plus, par une méthode souvent employée ([7]), nous obtenons la fréquence de la vibration $t^b A_1 A_1$ de (IV), soit 2102 cm^{-1}.

Le même raisonnement, et le tracé de courbes de corrélation presque parallèles, conduit aux attributions des vibrations t^a, et donne la fréquence $t^a A_1$ de (IV), soit 2 040 cm^{-1} [les bandes 2 102 et 2 040 cm^{-1} sont juste visibles sur le spectre de (IV) solide].

Enfin les plus basses fréquences sont attribuables aux vibrations $t^b E$.

Les intensités expérimentales des bandes ne correspondent pas du tout à celles qu'on peut calculer ([8]) : ainsi, dans l'ordre des fréquences décroissantes F_2, on devrait observer pour (IV) les intensités relative : 0-1-3.

Nous avons montré récemment [([7]), ([8]), ([9])] que les intensités C—O observées dans les métaux carbonyle mononucléaires doivent être interprétées sous l'angle des transferts de charge π entre atomes de carbone au travers du métal de transition, et que ces intensités varient comme les constantes d'interaction F_l^2. L'examen du tableau II montre que, dans le composé (IV) [ainsi que (II) et (III)], le couplage entre les vibrations $t^b A_1 F_2$ et $t^a F_2$ peut, à la rigueur, s'expliquer par le seul terme ε (transfert π au travers de Co), mais que le couplage observé expérimentalement entre

les vibrations $t''A_1F_2$ (ou $t''F_2$) et $t''EF_2$ ne peut avoir lieu qu'en faisant intervenir les termes δ_3 et δ_5 respectivement : le fait expérimental des couplages d'intensité observés ici est donc *une preuve de l'existence de transferts* π *au travers de l'atome d'étain, c'est-à-dire de liaisons* π *entre* Sn *et* Co. Il en est de même pour les composés (II) et (III).

Transferts de charge. — Les trois fréquences F_2 de (IV) sont presque égales à celles (4) de $[(CO)_4Co]SnEt_3$ et (10) de $[(CO)_4Co]HgMe$; cependant les transferts de charge entre Sn et Co sont différents. Tandis que dans $[(CO)_4Co]SnCl_3$ on observe (4) un transfert global de charge négative de Co vers Sn, et dans $[(CO)_4Co]SnEt_3$ un transfert de signe inverse, on ne peut dire *a priori* si la molécule $[(CO)_4Co]_4Sn$, bien qu'apolaire du fait de sa symétrie, contient des liaisons polaires Co—Sn. Le calcul de la fréquence moyenne C—O, $\nu_{(CO)m}$, effectué d'après les cinq fréquences connues, fournit la valeur 2 037 cm^{-1}; en pondérant avec les deux fréquences inconnues (E et F_1) (observées cependant sur le spectre du solide et, comme attendu, respectivement à 2 307 et 1970 cm^{-1}), on obtient la valeur de 2 024 cm^{-1}, proche de la fréquence moyenne (4) de $Co_2(CO)_8$, soit 2 035 cm^{-1}. Il peut donc exister un transfert de charge négative de Sn vers Co, mais si faible qu'il peut être négligé. Les transferts σ et π s'annulent donc dans chaque liaison Sn—Co.

Finalement tous les atomes de la molécule $[(CO)_4Co]_4Sn$ *sont dans un état de charge électrique nulle.*

(*) Séance du 12 juin 1967.

(1) F. Bonati, S. Cenini, D. Morelli et R. Ugo, *J. Chem. Soc.*, A, 1966, p. 1052.
(2) D. J. Patmore et W. A. G. Graham, *Inorg. Chem.*, 5, 1966, p. 2222.
(3) D. J. Patmore et W. A. G. Graham, *Inorg. Chem.*, 6, 1967, p. 981.
(4) O. Kahn et M. Bigorgne, *J. Organometal. Chem.* (sous presse).
(5) A. Loutellier et M. Bigorgne, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3186.
(6) A. Loutellier et M. Bigorgne, à paraître.
(7) M. Bigorgne et J. Bénard, *Rev. Chim. min.*, 3, 1966, p. 831.
(8) A. Reckziegel et M. Bigorgne, *J. Organometal. Chem.*, 3, 1965, p. 341; M. Bigorgne et D. Benlian, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(9) D. Benlian et M. Bigorgne, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(10) O. Kahn, J. Henrion et G. Bouquet, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(11) J. D. Cotton, S. A. R. Knox, I. Paul et F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc.*, A, 1967, p. 264.

(Laboratoire de Chimie minérale de l'École Nationale Supérieure de Chimie, 11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système fluorure de rubidium-fluorure de cadmium.* Note (*) de M. **Jean-Claude Cousseins** et Mlle **Cira Piña Pérez**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude du système RbF-CdF_2 par analyse thermique différentielle et par analyse radiocristallographique a permis de caractériser trois composés : $RbCdF_3$, $Rb_3Cd_2F_7$ et Rb_2CdF_4; les deux derniers sont nouveaux. $RbCdF_3$ fond sans décomposition à 1018° et est cubique type perovskite. $Rb_3Cd_2F_7$ et Rb_2CdF_4 donnent une réaction péritectique respectivement à 800 et 792°. Ils sont quadratiques avec un paramètre *a* très voisin de celui de $RbCdF_3$ et un rapport *c/a* égal à 5,16 et 3,17.

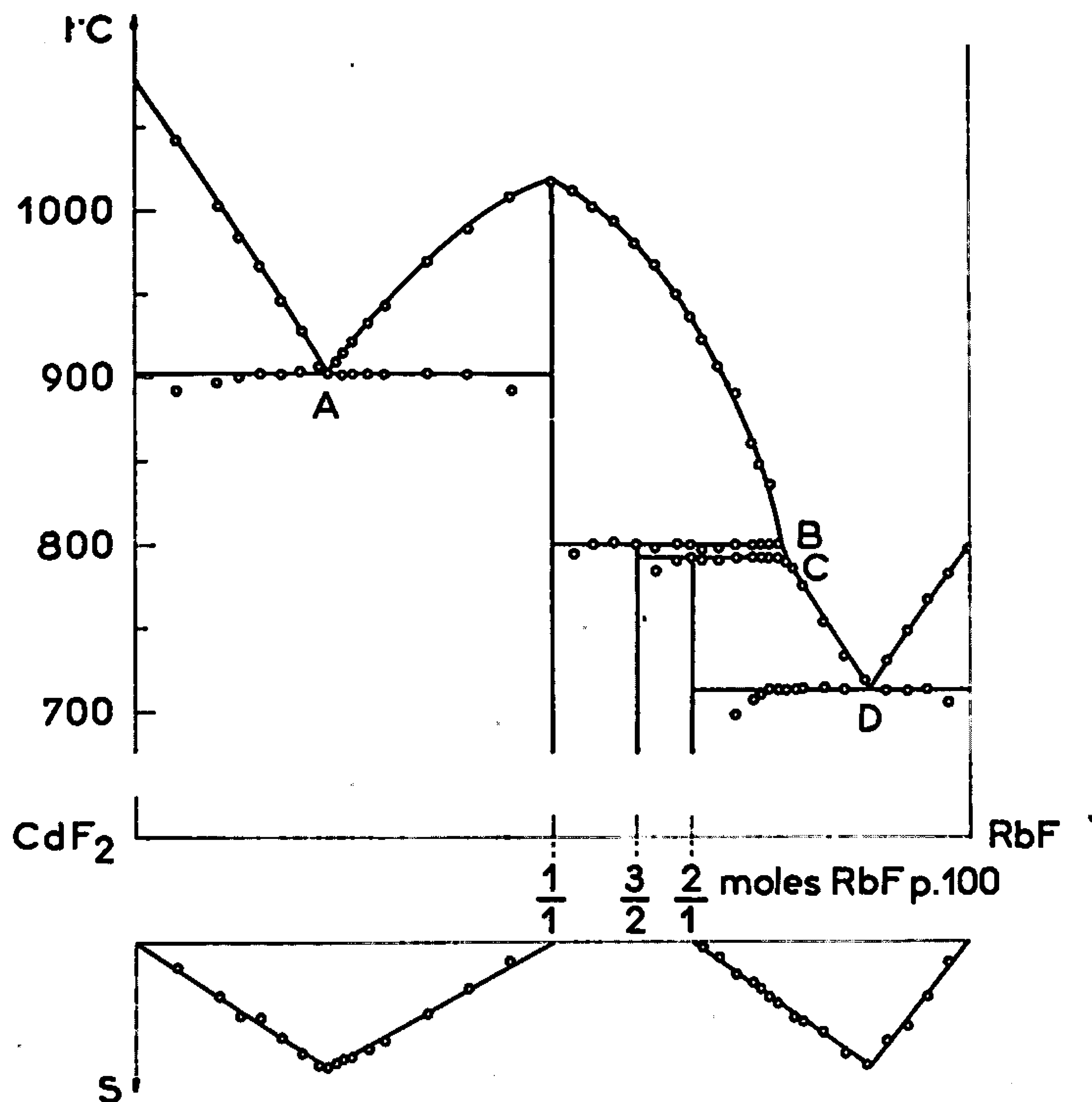
Les produits de départ sont obtenus par dissolution des hydroxydes dans l'acide fluorhydrique à 40 % et évaporation à sec. Le système RbF-CdF_2 a été étudié par analyse thermique différentielle effectuée à l'échauffement. Au préalable, les mélanges sont soumis à des recuits variables en durée et température. Les produits étant très sensibles à l'oxygène et à l'eau, les A. T. D. sont faites sous courant d'argon sec. Le creuset est en platine et le thermocouple en platine rhodié 10 %-platine.

Le diagramme des équilibres liquide-solide depuis CdF_2 jusqu'à RbF est représenté sur la figure. Quatre paliers d'invariance sont obtenus; ils correspondent à deux eutexies et à deux péritexies. Les principaux résultats figurent dans le tableau suivant :

	Eutectiques.		Péritectiques.	
Moles RbF (%).......	23 (A)	88 (D)	77,5 (B)	78 (C)
Température (°C).......	902	713	800	792

Trois composés se manifestent. Ils correspondent à l'union des deux fluorures RbF et CdF_2 dans les proportions, en moles, 1/1, 3/2 et 2/1. Le premier, $RbCdF_3$ fond sans décomposition à 1018°; son domaine de cristallisation est très étendu en concentration. Les deux autres composés, $Rb_3Cd_2F_7$ et Rb_2CdF_4, sont à fusion non congruente. $Rb_3Cd_2F_7$ a un domaine de cristallisation très restreint tant en température (8°) qu'en concentration (de 77,5 à 78 % RbF). La composition des points eutectiques a été précisée en traçant les diagrammes de Tamman (*fig.*). Une bonne concordance est observée avec les résultats obtenus par extrapolation des liquidus.

$RbCdF_3$ a été préparé de deux manières : par voie sèche en chauffant à 700° un mélange équimoléculaire des deux fluorures et par précipitation en ajoutant à une solution de méthanol concentrée en $CdBr_2$ une solution méthanolique saturée en RbF. Dans les deux cas $RbCdF_3$ cristallise dans



le système cubique type perovskite avec $a = 4{,}398$ Å. Voici son spectre de diffraction X :

$d_{mes.}$	$d_{calc.}$	h, k, l.	I.	$d_{mes.}$	$d_{calc.}$	h, k, l.	I.
4,397	4,398	1 0 0	25	1,467	1,466	2 2 1	2
3,108	3,108	1 1 0	100	1,391	1,390	3 1 0	9
2,197	2,199	2 0 0	66	1,270	1,269	2 2 2	4
1,966	1,967	2 1 0	5	1,176	1,174	3 2 1	9
1,795	1,795	2 1 1	29	1,100	1,100	4 0 0	3
1,556	1,557	2 2 0	13				

Klasens, Zalm et Huysman [1] trouvent une symétrie quadratique pour $RbCdF_3$ avec un rapport $c/a = 1{,}03$. Une telle déformation n'est pas apparue sur nos enregistrements; cela est en accord avec les résultats de Crocket et Haendler [2] qui donnent une symétrie cubique pour $RbCdF_3$ sans préciser toutefois le paramètre et le spectre X de ce composé. La densité expérimentale implique bien une molécule par maille.

Rb_2CdF_4 est obtenu en chauffant à 750° CdF_2 avec un grand excès de RbF qui est éliminé ensuite par lavage au méthanol. En partant de la composition stœchiométrique, on aboutit à un mélange de Rb_2CdF_4 et d'une solution solide $RbCdF_3$-RbF. Celle-ci se forme probablement au refroidissement, car un spectre X effectué à 750° ne comporte que les

raies de Rb_2CdF_4 pour $RbF/CdF_2 = 2$. $Rb_3Cd_2F_7$ s'obtient en chauffant à 780° le mélange $RbF/CdF_2 = 1,5$.

$Rb_3Cd_2F_7$ et Rb_2CdF_4 sont quadratiques. Leur densité mesurée implique deux molécules par maille. Les principaux résultats obtenus pour les trois phases du système $RbF-CdF_2$ figurent dans le tableau suivant :

	Système.	a,	c.	c/a	Densité exp.
$RbCdF_3$........	Cubique	4,398 ± 0,003	–	–	4,97
$Rb_3Cd_2F_7$.......	Quadratique	4,403 ± 0,003	22,71 ± 0,02	5,16	4,65
Rb_2CdF_4.......	»	4,414 ± 0,003	13,98 ± 0,02	3,17	4,39

Les spectres de diffraction X de $Rb_3Cd_2F_7$ et Rb_2CdF_4 sont donnés dans le tableau suivant :

Rb_2CdF_4.

$d_{mes.}$	$d_{calc.}$	h, k, l.	I.
6,97	6,99	0 0 2	25
4,21	4,21	1 0 1	5
3,21	3,20	1 0 3	100
3,12	3,12	1 1 0	100
2,848	2,850	1 1 2	3
2,364	2,358	1 0 5	23
2,331	2,330	0 0 6	45
2,206	2,207	2 0 0	62
2,107	2,105	2 0 2	6
1,952	1,954	2 1 1	2
1,868	1,867	1 1 6	29
1,817	1,817	2 1 3	44
1,750	1,748	0 0 8	8
1,613	1,613	2 1 5	13
1,602	1,602	2 0 6	23
1,561	1,561	2 2 0	19
1,525	1,525	1 1 8	8
1,403	1,404	2 1 7	11
1,396	1,396	3 1 0	16
1,370	1,370	2 0 8	9
1,301	1,302	3 0 5	2
1,295	1,296	2 2 6	9
1,275	1,276	1 1 10	3
1,222	1,221	2 1 9	10
1,197	1,197	3 1 6	7
1,181	1,181	2 0 10	11
1,103	1,103	4 0 0	3
1,091	1,090	4 0 2	4
1,068	1,067	4 1 1	6
1,041	1,041	2 2 10	7

$Rb_3Cd_2F_7$.

$d_{mes.}$	$d_{calc.}$	h, k, l.	I.
11,25	11,35	0 0 2	10
5,67	5,68	0 0 4	15
4,32	4,32	1 0 1	5
3,164	3,161	1 0 5	100
3,113	3,113	1 1 0	80
2,612	2,612	1 0 7	10
2,405	2,404	1 1 6	8
2,270	2,271	0 0 10	40
2,203	2,201	2 0 0	80
2,161	2,161	2 0 2	2
2,053	2,048	2 0 4	8
1,965	1,962	2 1 1	10
1,892	1,892	0 0 12	2
1,835	1,835	1 1 10	25
1,807	1,807	2 1 5	50
1,683	1,683	2 1 7	5
1,616	1,617	1 1 12	2
1,580	1,581	2 0 10	30
1,557	1,557	2 2 0	40
1,501	1,501	2 2 4	2
1,466	1,465	3 0 1	5
1,433	1,435	2 0 12	8
1,392	1,392	3 1 0	30
1,338	1,337	3 0 7	2
1,306	1,306	3 1 6	5
1,284	1,284	2 2 10	12
1,278	1,278	1 0 17	5
1,270	1,269	3 0 9	10
1,220	1,220	3 2 1	2
1,200	1,200	2 1 15	10
1,187	1,187	3 1 10	10
1,182	1,180	3 2 5	15

Les systèmes $RbF-CdF_2$ et $SrO-TiO_2$ [(3), (4)] présentent des analogies. Des phases homologues se retrouvent dans ces deux systèmes; elles ont la même symétrie, une maille cristalline voisine et le groupe d'espace

D_{4h}^{17}-I4/*mmm* retenu pour Sr_2TiO_4 et $Sr_3Ti_2O_7$ est compatible avec les extinctions observées pour Rb_2CdF_4 et $Rb_3Cd_2F_7$. Il est donc probable que Rb_2CdF_4 et Sr_2TiO_4 sont isotypes ainsi que $Rb_3Cd_2F_7$ et $Sr_3Ti_2O_7$.

Les systèmes RbF-CdF_2 et KF-CdF_2 ([5]) sont également très semblables, notamment par l'existence d'une phase de même formulation : $A_3Cd_2F_7$. Cette analogie est remarquable; $Rb_3Cd_2F_7$ est en effet le seul fluorure, connu, de type $Sr_3Ti_2O_7$ où l'élément monovalent est le rubidium.

(*) Séance du 12 juin 1967.

([1]) H. A. Klasens, P. Zalm et F. O. Huysman, *Philips Research Repls.*, 8, 1953, p. 441-451.

([2]) D. S. Crocket et H. M. Haendler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 4158-4162.

([3]) S. N. Ruddlesden et P. Popper, *Acta Cryst.*, 10, 1957, p. 538.

([4]) S. N. Ruddlesden et P. Popper, *Acta Cryst.*, 11, 1958, p. 54.

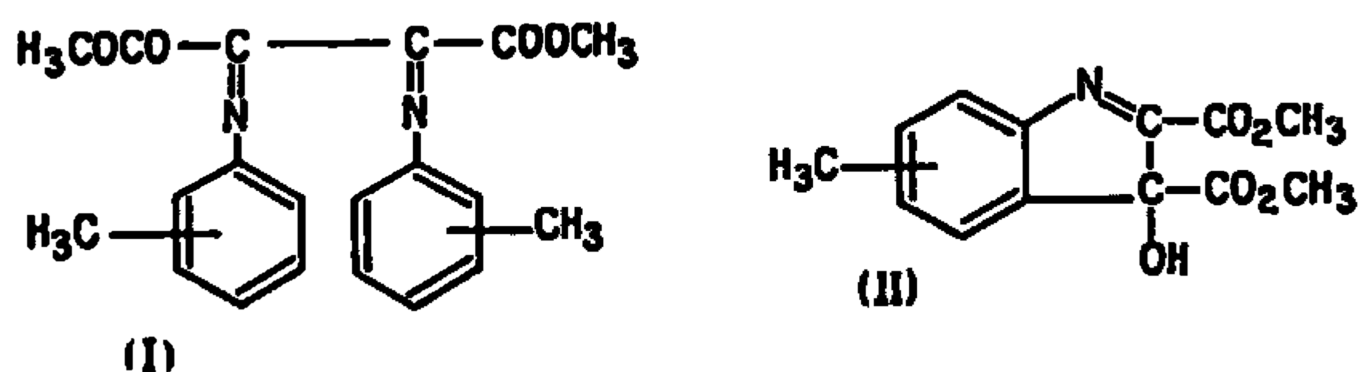
([5]) J.-C. Cousseins, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 585.

(*Laboratoire de Chimie minérale à la Sorbonne,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques propriétés chimiques des produits de condensation du dioxosuccinate de méthyle avec les toluidines et les xylidines.* Note (*) de M. **André Martinet**, présentée par M. Georges Champetier.

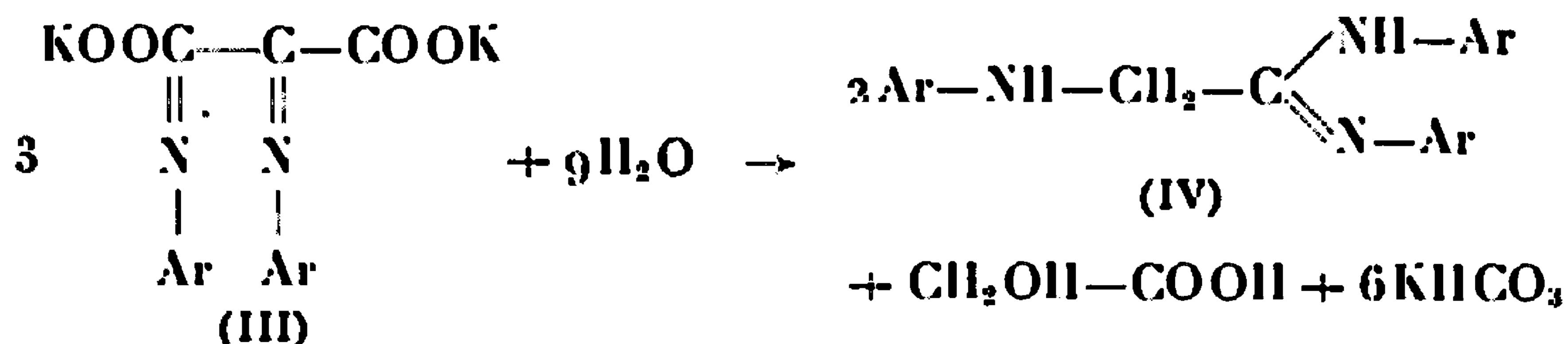
Les bis-(arylimino) succinates de méthyle conduisent par saponification à des N, N'-diaryl-arylaminoacétamidines. Ces mêmes diimines peuvent être hydrogénées en bis-(arylamino) butènedioates de méthyle. Les dérivés méthylés de l'hydroxy-3 H-3 indole dicarboxylate-2.3 de méthyle conduisent par saponification à des homologues de l'indigo et se transposent par action de l'acide sulfurique concentré, en dérivés méthylés de l'oxo-3 indoline dicarboxylate-2.2 de méthyle.

Dans une Note précédente [1], nous avons indiqué que, par condensation du dioxosuccinate de méthyle avec différentes amines aromatiques, on obtient, suivant les cas, deux types de composés : soit des bis-(arylimino) succinates de méthyle (I), soit des dérivés méthylés de l'hydroxy-3 H-3 indole dicarboxylate-2.3 de méthyle (II).



Dans la présente Note nous nous proposons d'étudier quelques propriétés de ces deux séries de composés.

A. *Action des alcalis sur les bis-(arylimino) succinates de méthyle* (I). — Par action de la potasse méthanolique à l'ébullition, on obtient les sels dipotassiques correspondants (III). Ces sels sont instantanément solubles dans l'eau en jaune. La solution obtenue se décolore peu à peu, en même temps qu'il se forme un précipité blanc de N, N'-diaryl-arylaminoacétamidine (IV). Pour prouver la structure de ces acétamidines, nous avons refait la synthèse de quelques-unes d'entre elles suivant la méthode préconisée par Ruggli et Marszak [2]. Les bons rendements, la présence d'acide glycolique [déterminée par la méthode colorimétrique de Eegrive [3]] nous suggèrent pour la formation de ces bases le schéma suivant :

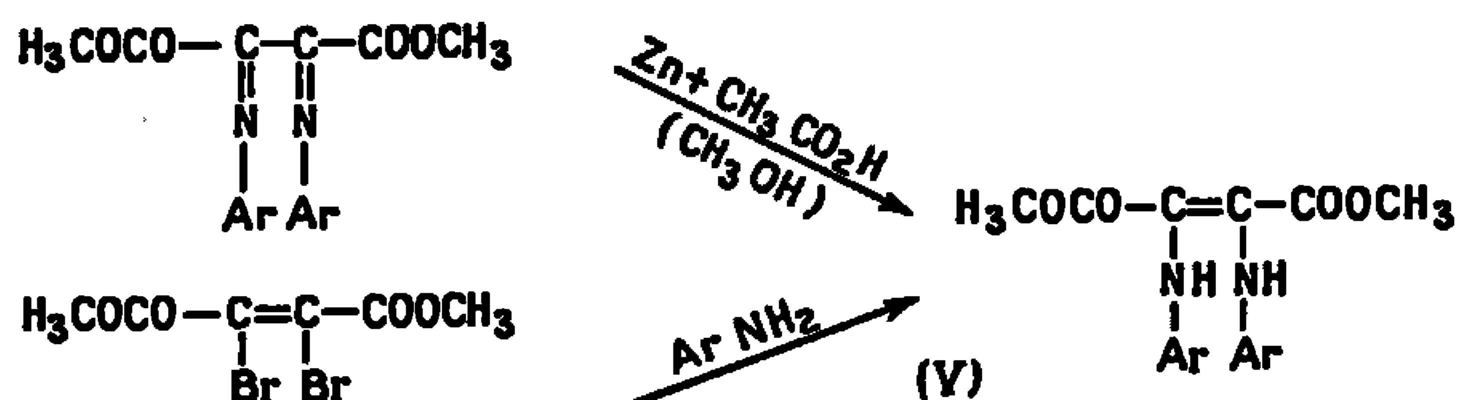


Dans le tableau ci-dessous sont consignés les rendements obtenus en sels de potassium, puis en N, N'-diaryl-arylaminoacétamidines, ainsi que les points de fusion instantanés de ces dernières substances.

Ar.	Sels de potassium. Rdt (%).	N, N'-diaryl-arylaminoacétamidines. Rdt (%).	F_{inst} (°C).
o-tolyl	90	50	136–137
p-tolyl	90	85	171
Diméthyl-2.3 phényl	65	50	159
Diméthyl-2.4 phényl	80	55	162–163
Diméthyl-2.5 phényl	75	75	187–189
Diméthyl-2.6 phényl	85	0	–
Diméthyl-3.4 phényl	85	85	152

Remarque. — Le bis-(diméthyl-2.6 phénylimino) succinate de potassium ne donne pas la base correspondante, ce qui pourrait être attribué à l'empêchement stérique des deux groupes méthyles en ortho de l'azote. D'une manière générale on remarquera que le rendement en base est moins bon quand il y a un groupe méthyle en ortho.

B. *Hydrogénation des bis-(arylimino) succinates de méthyle.* — Cette hydrogénation est possible par la poudre de zinc et l'acide acétique en milieu méthanolique à la température ambiante. On obtient ainsi des bis-(arylamino) butènedioates de méthyle (V), les uns incolores, les autres jaunes. La structure de ces composés a pu être prouvée par synthèse à partir des dibromomaléate ou dibromofumarate de méthyle et des toluidines ou xylidines. Cependant qu'on parte de l'un ou l'autre de ces deux esters dibromés on obtient, avec une amine donnée, le même produit. Nous n'avons donc pas pu préciser si les bis-(arylamino) butènedioates de méthyle obtenus sont des dérivés *cis* ou *trans*.



Dans le tableau ci-dessous nous avons indiqué la couleur et le point de fusion instantané des produits d'hydrogénation (V).

bis-(arylamino) butènedioates de méthyle.

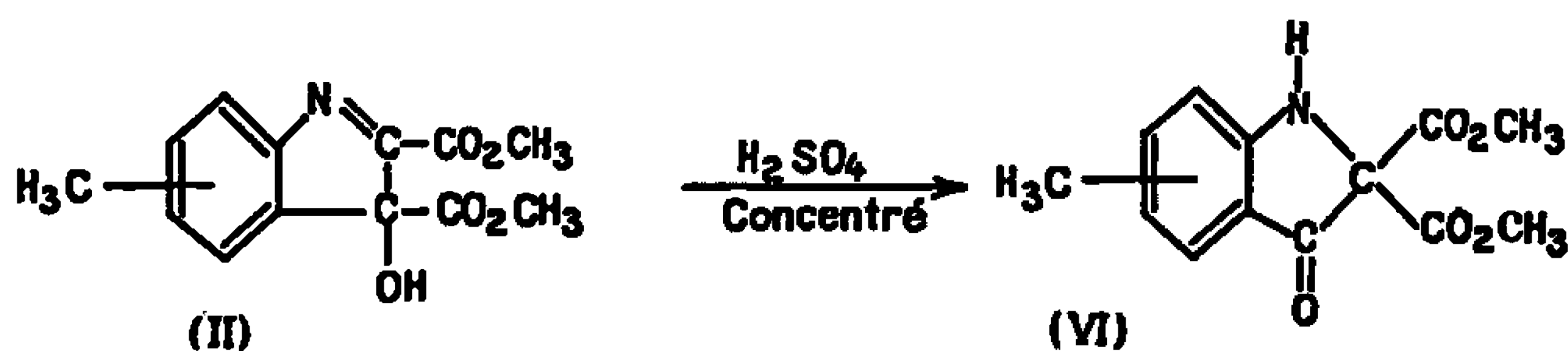
Ar.	Couleur.	F_{inst} (°C).
o-tolyl	Jaune	163
p-tolyl	Incolore	192–193
Diméthyl-2.3 phényl	Jaune	173–174
Diméthyl-2.4 phényl	»	134–135
Diméthyl-2.5 phényl	»	136–137
Diméthyl-2.6 phényl	Incolore	154
Diméthyl-3.4 phényl	Jaune pâle	142–143

C. *Action des alcalis sur les dérivés méthylés de l'hydroxy-*3 H-3 *indole dicarboxylate-*2.3 *de méthyle* (II). — Ces composés sont transformés par la potasse aqueuse, à l'air, en homologues méthylés de l'indigo.

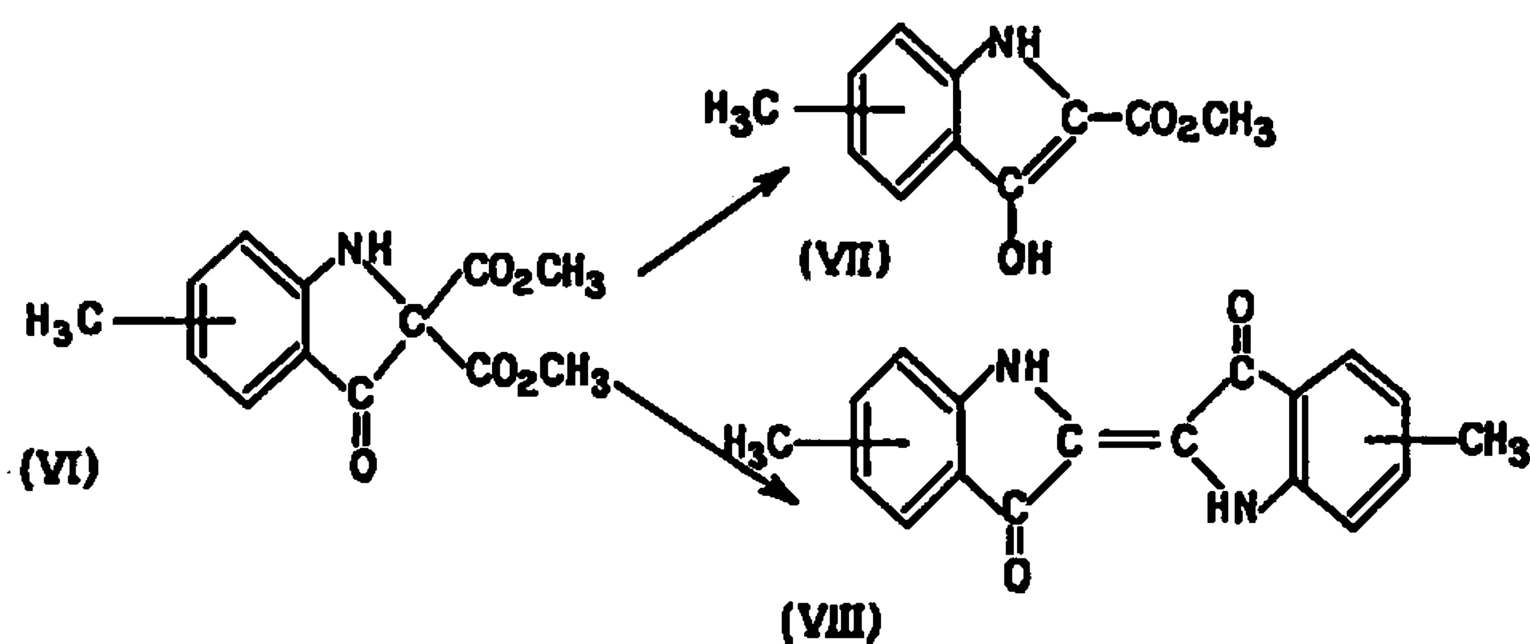
Les longueurs d'onde du maximum d'absorption de leur solution dans le xylène sont les suivantes :

	λ (mμ).
Diméthyl-6.6′ indigo	588
Tétraméthyl-6.7.6′.7′ indigo	595
Tétraméthyl-4.7.4′.7′ indigo	602
Tétraméthyl-5.6.5′.6′ indigo	605
Tétraméthyl-4.6.4′.6′ indigo	594

D. *Action de l'acide sulfurique concentré sur les dérivés de l'hydroxy-*3 H-3 *indole dicarboxylate-*2.3 *de méthyle* (II). — Ces composés se dissolvent en jaune dans l'acide sulfurique concentré froid. Par dilution avec un mélange d'eau et de glace, il se forme un précipité cristallin jaune qui est un dérivé méthylé de l'oxo-3 indoline dicarboxylate-2.2 de méthyle (VI).



Cette structure est proposée pour les raisons suivantes : Tout d'abord la couleur jaune de ces composés est en accord avec une telle formule. D'autre part, le spectre infrarouge présente, en plus d'une bande ν (C=O) à 1750 cm^{-1} due aux fonctions esters, une forte bande d'absorption à 1695 cm^{-1} qu'on peut attribuer à l'absorption d'un groupement carbonyle conjugué d'un noyau aromatique. De plus, ces composés sont susceptibles d'être acétylés. Enfin, par saponification à la potasse méthanolique, on peut parfois isoler, moyennant quelques précautions, l'indoxylate de méthyle correspondant (VII), alors que la potasse aqueuse, à l'air, conduit directement à des dérivés méthylés de l'indigo (VIII).



Le tableau ci-dessous indique les points de fusion instantanés des dérivés de l'oxo-3 indoline dicarboxylate-2.2 de méthyle (VI) obtenus, dans tous les cas, avec des rendements sensiblement quantitatifs.

	F_{inst} (°C).
Méthyl-6	145-146
Diméthyl-6.7	150
Diméthyl-4.7	144-145
Diméthyl-5.6	145
Diméthyl-4.6	193

(*) Séance du 22 mai 1967.

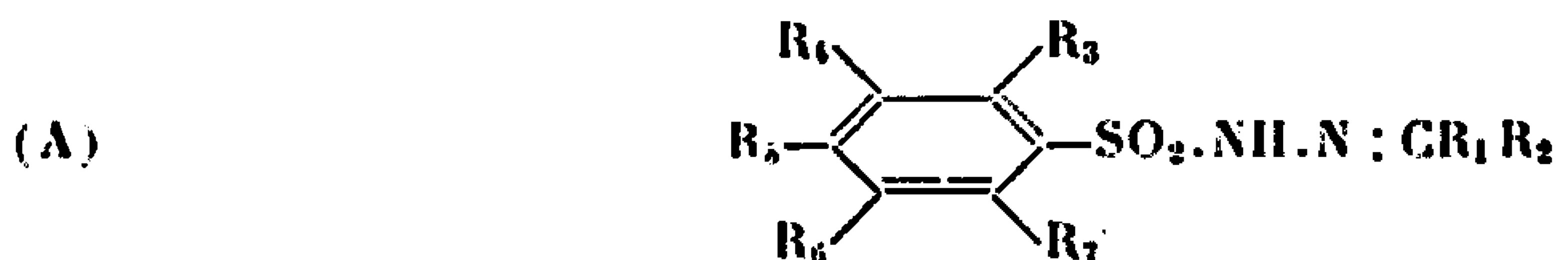
(1) A. Martinet, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1548.
(2) P. Ruggli et I. Marszak, *Helv. Chim. Acta*, 11, 1928, p. 180.
(3) E. Eegrive, *Z. Anal. Chem.*, 89, 1932, p. 123.

(*Institut de Chimie de la Faculté des Sciences, 32, rue Mégevand, Besançon, Doubs.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur la préparation et l'absorption dans l'ultraviolet moyen de quelques triméthyl-2.4.6 benzènesulfonylhydrazones.* Note (*) de M. PANOS GRAMMATICAKIS, présentée par M. Georges Champetier.

La triméthylation-2.4.6 de la benzènesulfonylhydrazine et des benzènesulfonylhydrazones ne produit pas un changement de leurs principales relations spectrales qualitatives, mais elle est accompagnée par un effet bathochrome, contrairement à ce qui a été constaté pour les dérivés benzoylés des bases organiques.

Continuant des recherches chimiques et physiques sur les arylsulfonylhydrazones des composés carbonylés (1), j'ai été conduit à étudier l'absorption dans l'ultraviolet moyen et le visible des alkyl-, halogéno- et arylbenzènesulfonylhydrazones du type (A)



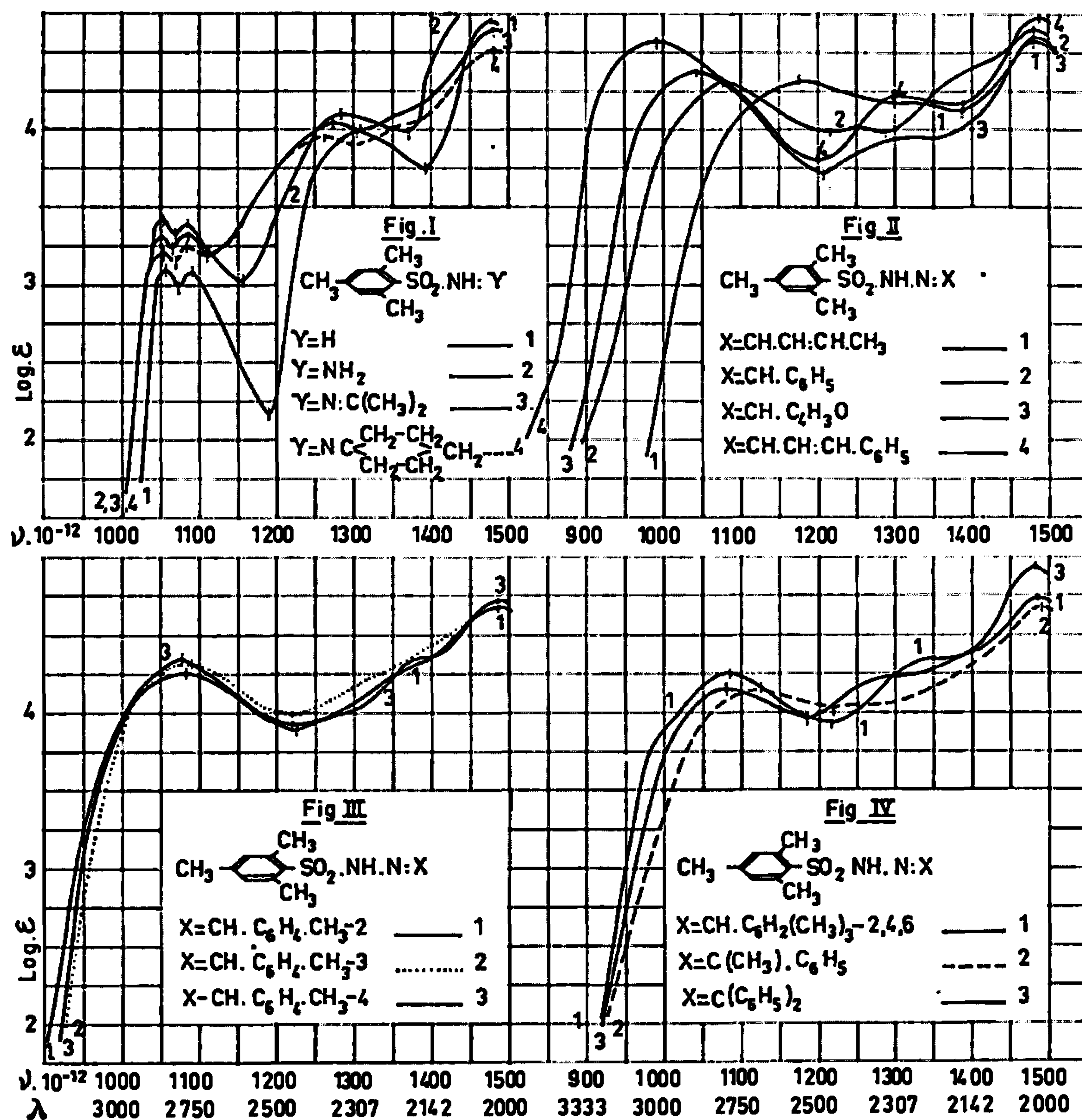
[où R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6 et R_7 = H, alkyle, halogène, aryle ou groupements spectralement aromatoïdes (hétérocycles, etc.)].

La présente Note contient quelques résultats concernant la préparation et l'absorption (2) de la *triméthyl*-2.4.6 *benzènesulfonamide* (3) [144°; aig. (2) dans le benzène], de la *triméthyl*-2.4.6 *benzènesulfonylhydrazine* (111°, 130°; aig. cotonneuses dans le benzène) et des *triméthyl*-2.4.6 *benzènesulfonylhydrazones* de : *acétone* (174°, 194°), *cyclohexanone* (140°, 148°), *crotonaldéhyde* (115°, 123°; feuillets dans l'éther + cyclohexane), *furfuraldéhyde* (153°, 158°), *cinnamaldéhyde* (160°, 178°), *benzaldéhyde* (153°, 158°) et ses dérivés : *méthyl*-2- (165°, 180°), *méthyl*-3- (148°, 149°), *méthyl*-4- (150°, 154°), *triméthyl*-2.4.6- (154°, 170°), *hydroxy*-2- (178°, 182°; aig. jaunâtres dans le $CH_3OH + H_2O$), *hydroxy*-3- (164°, 175°; aig. jaunâtres dans l'éther), *hydroxy*-4- (208°, 227°), *méthoxy*-4- (163°, 170°), *nitro*-2- (180°, 212°; aig. jaunâtres dans le CH_3OH), *nitro*-3- (176°, 183°; aig. presque incolores dans le CH_3OH) et *nitro-4-benzaldéhyde* (170°, 153°; aig. presque incolores dans le CH_3OH), *acétophénone* (143°, 146°) et *benzophénone* (137°, 146°).

La triméthyl-2.4.6 benzènesulfonylhydrazine a été préparée en traitant le chlorure de l'acide triméthyl-2.4.6 benzènesulfonique, obtenu par action du Cl_2SO sur l'acide correspondant, avec l'hydrazine en excès.

Les triméthyl-2.4.6 benzènesulfonylhydrazones des composés carbonylés ont été préparées par action du chlorure de l'acide triméthyl-2.4.6 benzènesulfonique sur les hydrazones correspondantes ainsi que par traitement, suivant les méthodes classiques (1), de la triméthyl-2.4.6 benzènesulfonylhydrazine avec les composés carbonylés correspondants.

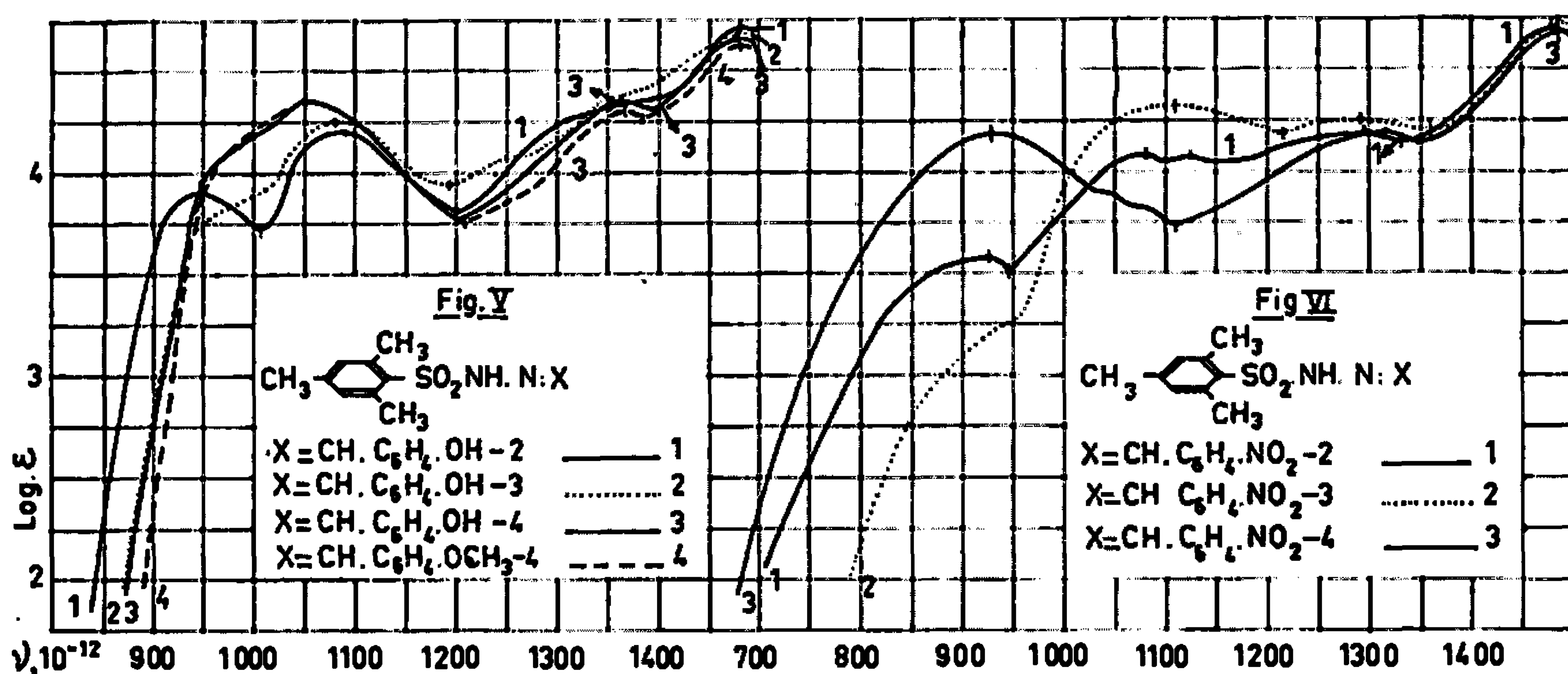
La comparaison des absorptions des triméthyl-2.4.6 benzènesulfonylhydrazones (*fig.* I, II, III, IV, V et VI) et des triméthyl-2.4.6 benzoylhydrazones ([2]) avec les composés non méthylés correspondants montre que la triméthylation-2.4.6 du phényle des benzènesulfonylhydrazones, comme celle du phényle des benzoylhydrazones, ne modifie pas, en général, leurs principales relations spectrales qualitatives; mais, tandis que la triméthyla-



tion-2.4.6 de la benzoylhydrazine et des benzoylhydrazones produit un effet *hypsochrome* ([6]) ($5 \leqq \Delta\nu \leqq 50$), celle de la benzènesulfonylhydrazine et des benzènesulfonylhydrazones se traduit par un effet *bathochrome* ($-10 \leqq \Delta\nu \leqq -30$). En d'autres termes, tandis que le (C_6H_5 | SO_2.NXX′) (où X, X′= H, OH, NH, N : CR_1R_2, ...), qui est faible, ne diminue pas avec les orthosubstitutions du C_6H_5, le (C_6H_5 | CO.NXX′), qui est assez fort, diminue avec les mêmes substitutions. En accord avec ceci, le passage des triméthyl-2.4.6 benzènesulfonylhydrazones aux triméthyl-2.4.6 benzoylhydrazones correspondantes se traduit par un effet *bathochrome* ($-20 \leqq \Delta\nu \leqq -45$) *moins important* que celui accompagnant le passage

des benzènesulfonylhydrazones aux benzoylhydrazones ($-40 \leqq \Delta\nu \leqq -85$), sauf pour la triméthyl-2.4.6 benzènesulfonylhydrazone du nitro-4 benzaldéhyde; dans ce cas, l'effet de substitution au groupement C_6H_5CO du $C_6H_5SO_2$ est bathochrome ($\Delta\nu = -20$). Enfin, rappelons que l'effet spectral de la benzènesulfonylation des hydrazones se rapproche de celui de leur carbamylation et de leur acétylation [1]. En particulier, on constate que :

1° Les absorptions des dérivés triméthyl-2.4.6 benzènesulfonylés de l'amine, de l'hydrazine, des hydrazones de l'acétone, de la cyclohexanone et des composés carbonylés spectralement apparentés ont la même allure



et se composent de trois bandes principales A (1000-1200), B (1200-1400) et C ($\geqq 1400$) d'intensités croissantes (*fig.* I). Il est à noter que la bande A de ces composés est bien plus fortement structurée que la bande A des composés benzoylés correspondants. Ceci peut être attaché au faible ($C_6H_5 | SO_2.NXX'$).

2° La triméthyl-2.4.6 benzènesulfonylation des hydrazones du crotonaldéhyde et des composés carbonylés plus absorbants que celui-ci (benzaldéhyde, furfuraldéhyde, cinnamaldéhyde, etc.), comme il était à pressentir d'après le ($C_6H_5.SO_2 | NH.N : CR_1R_2$), ne modifie que très faiblement leur absorption (*fig.* II).

3° Les variations de l'absorption de la triméthyl-2.4.6 benzènesulfonylhydrazone du benzaldéhyde accompagnant la substitution aux hydrogènes du $C_6H_5.CH$ des différents groupements transparents (CH_3) auxochromes (OH, CH_3O) ou chromophores (NO_2, C_6H_5) sont analogues à celles constatées pour la benzoylhydrazone de ce même aldéhyde. En particulier, l'effet ortho anomal de la méthylation-2 et de la triméthylation-2.4.6 du benzylidène de la triméthyl-2.4.6 benzènesulfonylhydrazone du benzaldéhyde est négligeable (*fig.* III, IV, V et VI).

4° Les relations entre les effets spectraux des trialkyl-2.4.6 benzène-sulfonylations et des trialkyl-2.4.6 benzoylations des hydrazones sont, dans une certaine mesure, analogues à celles entre les effets de mêmes acylations d'autres bases organiques (arylamines, etc.) (recherches inédites).

Je poursuis ces recherches en vue de préciser le domaine de validité des relations spectrochimiques précédentes.

(*) Séance du 5 juin 1967.

(1) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1952, p. 446.

(2) *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 417.

(3) Les mesures d'absorption des substances étudiées ont été effectuées sur leurs solutions dans l'alcool à 95 % et aux concentrations N/3 000, N/30 000, N/1000 et N/10 000.

(4) Le premier nombre entre parenthèses indique le point de fusion lent et le second, s'il existe, le point de fusion instantané sur le bloc Maquenne. Les points de fusion des composés étudiés sont, très souvent, des points de transformation chimique (décomposition, etc.).

(5) Toutes les substances étudiées purifiées par cristallisations dans l'éther ou dans l'éther + cyclohexane se présentent sous forme d'aiguilles fines incolores, sauf mention explicite du contraire. Leur analyse élémentaire (C, H, O, N, S) est en accord parfait avec leur formule élémentaire.

(6) L'effet spectral étudié ici est limité à celui sur les bandes « benzéniques » principales A, sauf mention explicite du contraire. La signification des symboles (nombres, formules) entre parenthèses est celle indiquée précédemment (*Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1559).

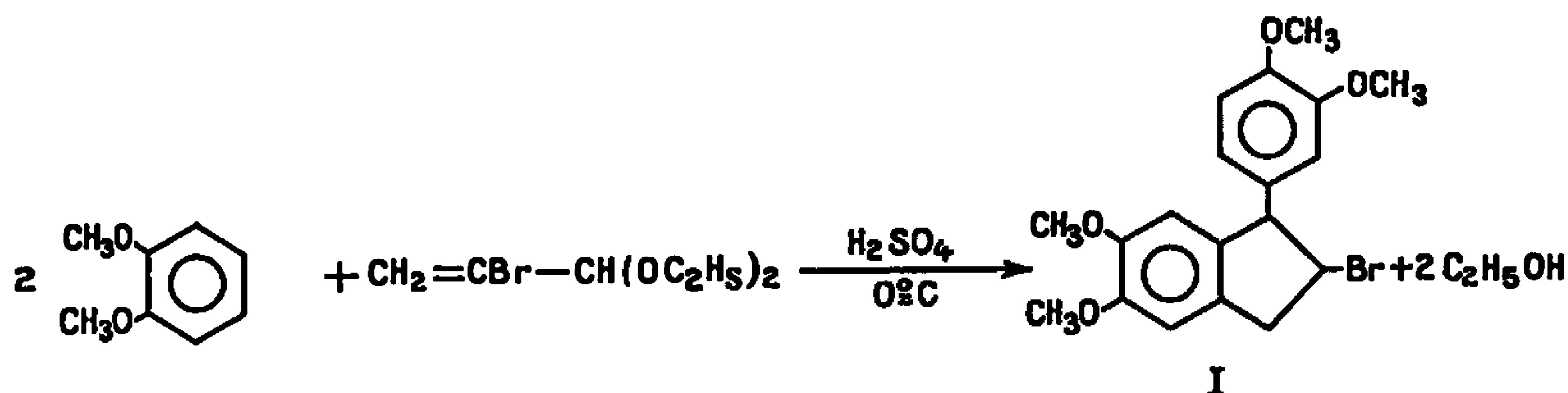
(*Laboratoire de Chimie organique I de la Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation de l'acétal du bromo-2 propénal sur les noyaux aromatiques.* Note (*) de Mme **Colette Becquet** et Mlle **Anne-Marie Touzin**, présentée par M. Henri Normant.

L'acétal diéthylique du bromo-2 propénal se condense sur le vératrole en milieu acide pour donner le (diméthoxy-3'.4' phényl)-1 bromo-2 diméthoxy-5.6 indane dont on a vérifié la structure.

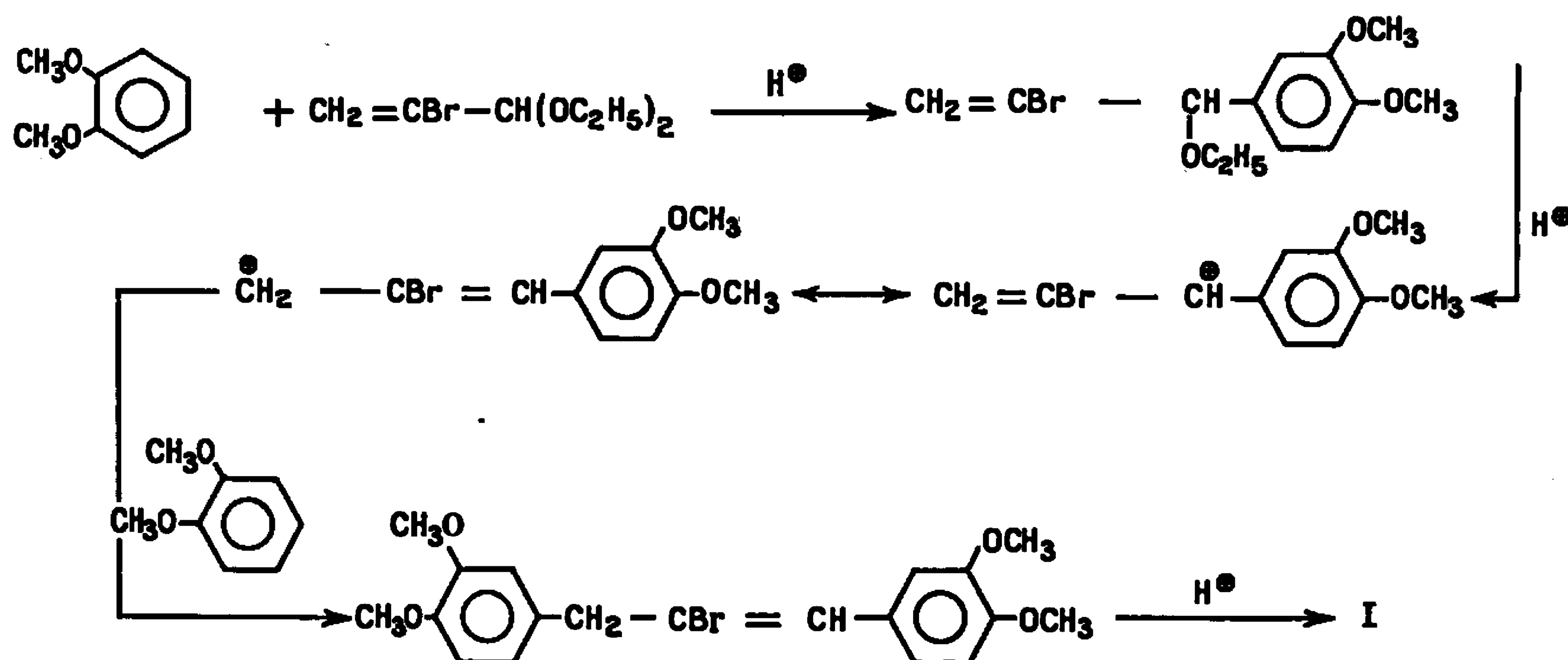
Les halogénoacétals diéthyliques saturés se condensent facilement sur les éthers phénoliques en milieu acétosulfurique pour donner des gem α, α-diaryl β-halogénoalcanes (1).

Nous avons cherché à étendre cette réaction aux halogénoacétals insaturés; la littérature ne signale, à notre connaissance, aucune réaction avec ce genre de composés. Notre étude porte actuellement sur l'acétal diéthylique du bromo-2 propénal, préparé suivant Claisen (2). La condensation de cet acétal sur le vératrole conduit au (diméthoxy-3'.4' phényl)-1 bromo-2 diméthoxy-5.6 indane (I).



L'obtention de ce composé semble être le résultat d'une transposition allylique du cation formé dans le deuxième stade, suivie d'une cyclisation, rendue possible par la présence sur les noyaux de groupements méthoxy activateurs.

Ce qui pourrait se résumer de la façon suivante :



Une étude est actuellement en cours pour vérifier cette hypothèse.

Mode opératoire. — On ajoute, à 0°, à une solution de 21 g (0,1 M) d'acétal et 28 g (0,2 M) de vératrole dans 70 cm³ de CH_3CO_2H, 50 cm³ d'un mélange équivolumique de H_2SO_4 pur et de CH_3CO_2H. L'agitation est poursuivie pendant 2 h à 0°. Le tout est ensuite versé dans l'eau glacée, extrait au benzène et lavé à l'eau.

L'élimination du solvant laisse un résidu qui cristallise par addition d'éther.

Le (diméthoxy-3'.4' phényl)-1 bromo-2 diméthoxy-5.6 indane ($C_{19}H_{21}O_4Br$) recristallise dans l'éthanol. F 147°, Rdt 41 %.

Analyse : calculé %, C 58,03; H 5,39; Br 20,32; trouvé %, C 58,24; H 5,62; Br 20,50.

La structure de ce composé a été vérifiée par les réactions suivantes :

Réduction en indane. — Il a été possible d'obtenir le (diméthoxy-3'.4' phényl)-1 diméthoxy-5.6 indane (II) ($C_{19}H_{22}O_4$), F 88° (méthanol) soit par hydrogénation catalytique en présence de nickel de Raney (sous pression et à 80°), soit par réduction chimique par le zinc et CH_3CO_2H. Les rendements sont équivalents.

Ce composé (II) a déjà été signalé par Feemann [3] qui l'a obtenu en réduisant l'indanone correspondante.

Nous avons également préparé cet indane (II) à partir de la tétraméthoxy-3.4.3'.4' chalcone [4]; $LiAlH_4$ l'a réduite en alcool qui a été déshydraté par distillation en présence de $KHSO_4$. Les alcools ayant cette structure conduisent normalement aux diaryl-1.3 propènes [5] sauf dans le cas où les noyaux sont activés.

Oxydation. — L'oxydation de l'indane a été réalisée de deux manières différentes :

Le permanganate en milieu alcalin a conduit au (diméthoxy-3'.4' phényl)-3 diméthoxy-5.6 phtalide (III) ($C_{18}H_{18}O_6$), F 189° [litt. : F 189° [6]].

L'anhydride chromique a fourni l'acide vératroyle vératrique (IV) ($C_{18}H_{18}O_7$), F 223° (éthanol) [litt. : F 223-224° [7]].

Déshydrohalogénation. — L'action de la N, N-diéthylaniline à reflux sur le (diméthoxy-3'.4' phényl)-1 bromo-2 diméthoxy-5.6 indane (I), donne lieu à une déshydrohalogénation accompagnée d'une transposition du radical phényle; le (diméthoxy-3'.4' phényl)-2 diméthoxy-5.6 indène (V) se forme. ($C_{19}H_{20}O_4$), F 208° (benzène), Rdt 60 %.

Analyse : calculé %, C 73,21; H 6,46; trouvé %, C 72,80; H 6,37.

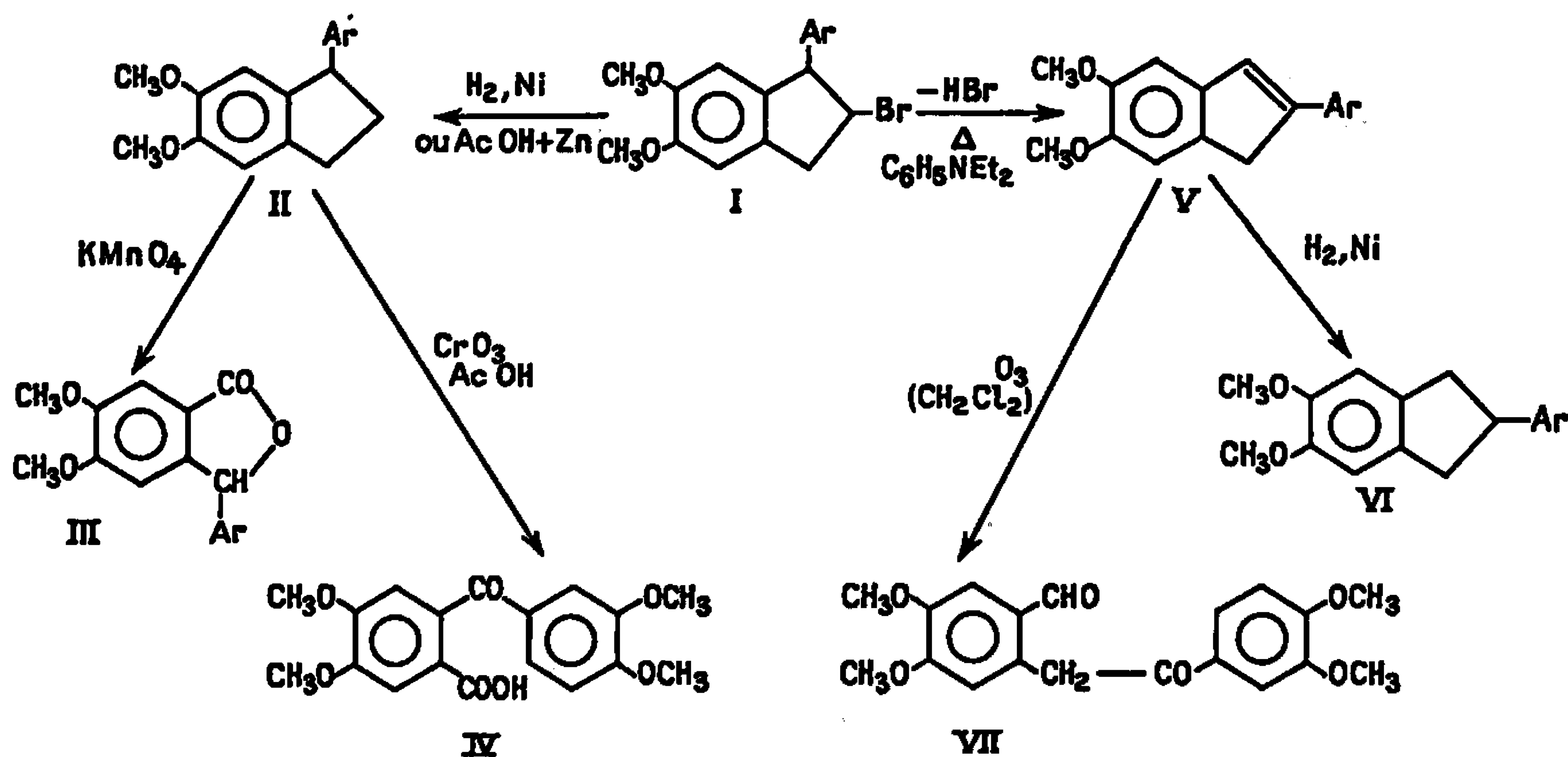
Cet indène (V) a été hydrogéné catalytiquement sous pression et à 90°, en présence de nickel de Raney en (diméthoxy-3'.4' phényl)-2 diméthoxy-5.6 indane (VI) ($C_{19}H_{22}O_4$), F 152° (éthanol).

Analyse : calculé %, C 72,60; H 7,06; trouvé %, C 72,47; H 7,22.

L'ozonolyse de l'indène (V) a fourni la méthylal-2 tétraméthoxy-4.5.3'.4' désoxybenzoïne (VII) ($C_{19}H_{20}O_6$), F 220° (éthanol).

Analyse : calculé %, C 66,26; H 5,86; trouvé %, C 65,78; H 6,07.

Spectre infrarouge : ν(C=O) aldéhyde : 1700 cm⁻¹; ν(C=O) cétone : 1670 cm⁻¹.



(*) Séance du 29 mai 1967.

(1) R. Quelet et Mme C. Broquet-Borgel, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1966.
(2) L. Claisen, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 31, n° 1, 1898, p. 1015.
(3) J. F. Feemann et E. D. Amstutz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 1526.
(4) Kauffmann et Kieser, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 46, 1913, p. 3798.
(5) C. S. Rondestredt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 4509.
(6) G. Traverso, *Gazz. Chim. Ital.*, 88, 1958, p. 653.
(7) Haworth et Mavin, *J. Chem. Soc.*, 1931, p. 1363.

(Laboratoire de Chimie organique II, Faculté des Sciences de Paris, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la présence de jasmonate de méthyle lévogyre* [*(pentène-2 yl)-2 oxo-3 cyclopentylacétate de méthyle*, cis] *dans l'huile essentielle de romarin de Tunisie.* Note (*) de M. LAURENT CRABALONA, présentée par M. Henri Normant.

L'huile essentielle de romarin de Tunisie renferme environ 0,01 % d'un constituant lourd qui a été identifié au jasmonate de méthyle.

Le romarin de Tunisie (*Rosmarinus officinalis* L.) donne par hydrodistillation des tiges une huile essentielle que nous avons fractionnée et dont nous avons étudié la fraction la plus lourde. Cette dernière est une huile distillant entre 105 et 115°C sous 1,5 torr d'où l'on isole par saponification 7,63 % d'acides gras qui, à l'état brut, possèdent des constantes physiques très voisines de celles de l'acide jasmonique isolé par Demole et coll. de l'absolue éthéropétrolique de jasmin d'Égypte ([1]). Estérifiés par le méthanol, ils fournissent avec un rendement de 84 % une substance odorante qui nous a semblé identique au jasmonate de méthyle et qui, par ailleurs, renferme 99 % d'un constituant unique selon les résultats de la chromatographie en phase vapeur.

Afin de posséder un terme de comparaison, nous avons estérifié par le méthanol de l'acide jasmonique isolé d'une fraction, $É_1$ 97-107°, extraite de l'essence concrète hexanique de jasmin de Grasse.

Les deux esters possèdent la même odeur, le même temps de rétention en chromatographie gaz-liquide, le même spectre infrarouge, semblable à celui publié par Demole ([1]) et des constantes physicochimiques très voisines. Enfin les acides jasmoniques qu'ils fournissent par hydrolyse alcaline ont la même dinitrophénylhydrazone. Ces résultats sont rapportés dans le tableau suivant :

	Jasmonate de méthyle du		
Constantes.	Romarin.	Jasmin (LC).	Jasmin (Demole).
d_4^{20}	1,0241	1,0226	1,0231
n_D^{20}	1,4743	1,4732	1,4738
α_D^{20} (l = 0,2 *dm*) (°)	—16,70	—16,25	—
$[\alpha]_D$ (°)	—81,5	—79,5	—76,5 (MeOH, *c* = 3,4)
I. A.	1,8	1,0	—
I. E. (th. / 250)	249,8	251,4	248,4
CG-L : temps de rétention (mn)	19	19	—
RM_D trouvé	61,50	61,47	61,57
RM_D calculé, 61,23	—	—	—
I. R., bandes à (cm^{-1})	1740	1350 1200	1170 1025 1000

Une chromatographie en phase vapeur faite directement sur cette fraction de l'essence de romarin nous a permis d'estimer à 10 % environ sa teneur en un constituant chromatographiquement identique au jasmo-

nate de méthyle. Tenant compte du fait qu'elle représente 0,07 % de la matière première, nous admettons que l'huile essentielle de *Rosmarinus officinalis* contient environ 0,01 % de jasmonate de méthyle. Ce produit, découvert dans l'essence de jasmin pouvait être tenu jusqu'à présent pour un constituant spécifique de *Jasminum grandiflorum* L. Il nous a paru intéressant de signaler sa présence dans une famille botanique très différente

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — *Traitement de l'huile essentielle de romarin de Tunisie.* — L'essence mise en œuvre possédait les constantes suivantes : d_{20}^{20} 0,914; n_D^{20} 1,4681 ; α_D^{20} + 3°,1 ; I. A. 0,2; I. E. 6,7; I. E. A. 30,2.

On en a distillé 198 kg sous 7 torr dans un appareil industriel, obtenant 188 kg de distillat. Le résidu, soit 7,620 kg, a été traité dans une colonne Vigreux sous 3 torr et a donné les fractions suivantes :

Fraction 1, < 85° : 5,548 kg; Fraction 2, 85-100° : 0,927 kg; Fraction 3, 100-135° : 0,440 kg; résidu non distillé : 0,683 kg.

La fraction 3, fractionnée systématiquement sous 1,5 torr, au moyen d'une colonne Vigreux de 70 cm, a fourni les fractions suivantes :

Fraction.	T — V (°).	Poids (g).	d_4^{20}.	n_D^{20}.	α_D^{20} (°).	I. A.	I. E.
I..............	86– 94	202	0,9370	1,5032	+ 5,5	0,3	4,6
II..............	94–105	67	0,9600	1,5023	—16,8	0,9	11,6
III.............	105–115	138	0,9746	1,5065	—30,5	1,7	32,6
Fonds..........	–	32	–	–	–	–	–

Isolement des acides organiques de la fraction III. — 135 g de la fraction III sont saponifiés par ébullition à reflux pendant 30 mn avec une solution de potasse alcoolique 1 N. Après addition d'eau et séparation des phénols par CO_2, la solution hydroalcoolique est acidifiée puis extraite au benzène. On sépare finalement 10,32 g d'acides bruts sous forme d'une huile jaune brun, très visqueuse : d_4^{20} 1,0708; n_D^{20} 1,4909; $[\alpha]_D$ — 83° (dans MeOH, c = 5,06).

Préparation du jasmonate de méthyle. — On estérifie 10 g du mélange des acides bruts par le méthanol froid en présence d'acide paratoluène-sulfonique (3 jours). Après séparation, le produit de la réaction (9,63 g) est rectifié sous 1 torr au moyen d'une petite colonne Vigreux. On recueille 8,98 g de distillat passant entre 100 et 101° et laisse un résidu de 0,60 g (Rdt 84 %). Le distillat est considéré comme jasmonate de méthyle de romarin.

En traitant de la même façon 910 mg d'acide jasmonique tiré du jasmin, nous avons obtenu 780 mg de jasmonate de méthyle qui nous a servi de témoin.

Dinitrophénylhydrazones. — Les dinitro-2.4 phénylhydrazones des acides jasmoniques ont été faites sur ces acides régénérés par saponification de

leur ester méthylique, selon la technique de Demole et coll. [1]. Les deux dérivés fondent à 150° et ne présentent, en mélange, aucune dépression de ce point de fusion.

Les points de fusion sont non corrigés, instantanés, sur bain de mercure.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un spectrographe à réseaux « Perkin-Elmer Infracord 237 ».

Les chromatographies gaz-liquide ont été faites avec un chromatographe « F et M » sur « Carbowax 20 M »; colonne de 3 m à 20 % de phase fixe; température de colonne : 210°; débit du gaz vecteur (azote) : 1 ml/s.

Les spectres infrarouges et les chromatographies gaz-liquide ont été effectués dans les Laboratoires de la Faculté des Sciences de Marseille. Les mesures et leur interprétation ont été faites par M. L. SAVIDAN.

(*) Séance du 12 juin 1967.

(1) E. DEMOLE, E. LEDERER et D. MERCIER, *Helv.*, 45, 1962, p. 683.

(*Laboratoires R. E. A. C., route Saint-Mathieu, Grasse, Alpes-Maritimes.*)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesure de l'énergie d'activation du début du frittage du bioxyde d'uranium par la méthode de Dorn.* Note (*) de MM. JEAN-JACQUES BACMANN et GEORGES CIZERON, présentée par M. Francis Perrin.

La méthode de Dorn, utilisée généralement pour des mesures d'énergies d'activation du phénomène de fluage, a été transposée à l'étude du premier stade du frittage du bioxyde d'uranium. Une énergie d'activation voisine de 100 kcal a été trouvée, qui confirme les résultats obtenus par d'autres méthodes.

Une étude dilatométrique (1) du début du frittage du bioxyde d'uranium, sous hydrogène et à des températures comprises entre 700 et 850°C, a montré que les courbes de retrait isotherme peuvent être représentées par une équation de la forme

$$\frac{\Delta L}{L_0} = kt^n, \qquad (1)$$

$\Delta L/L_0$, retrait isotherme relatif de l'échantillon;
k, constante dépendant de la température, de la taille des particules, des caractéristiques du matériau;
t, temps;
$n \simeq 1/3$.

Des équations empiriques semblables ont été trouvées dans le cas d'autres céramiques ou métaux. Parallèlement différentes hypothèses émises sur le processus de transport de matière responsable du frittage permettent de proposer des valeurs théoriques pour n et pour k. Tous les modèles tels que [(2), (3), (4)] reposant sur un mécanisme de diffusion conduisent à adopter pour k des expressions de la forme

$$k = \frac{k}{T^n} \exp\left(-\frac{nW}{RT}\right), \qquad (2)$$

n, exposant relatif au temps dans les équations représentatives de la cinétique de retrait isotherme [équation (1)];
W, chaleur d'activation du phénomène;
R, constante des gaz parfaits;
T, température absolue (°K).

Soit pour un intervalle de température suffisamment restreint :

$$k \simeq k_1 \exp -\frac{nW}{RT}. \qquad (3)$$

Dès lors, il semble que la méthode (différentielle) préconisée par Dorn (5) pour l'étude des mécanismes de fluage puisse être utilisée avec succès.

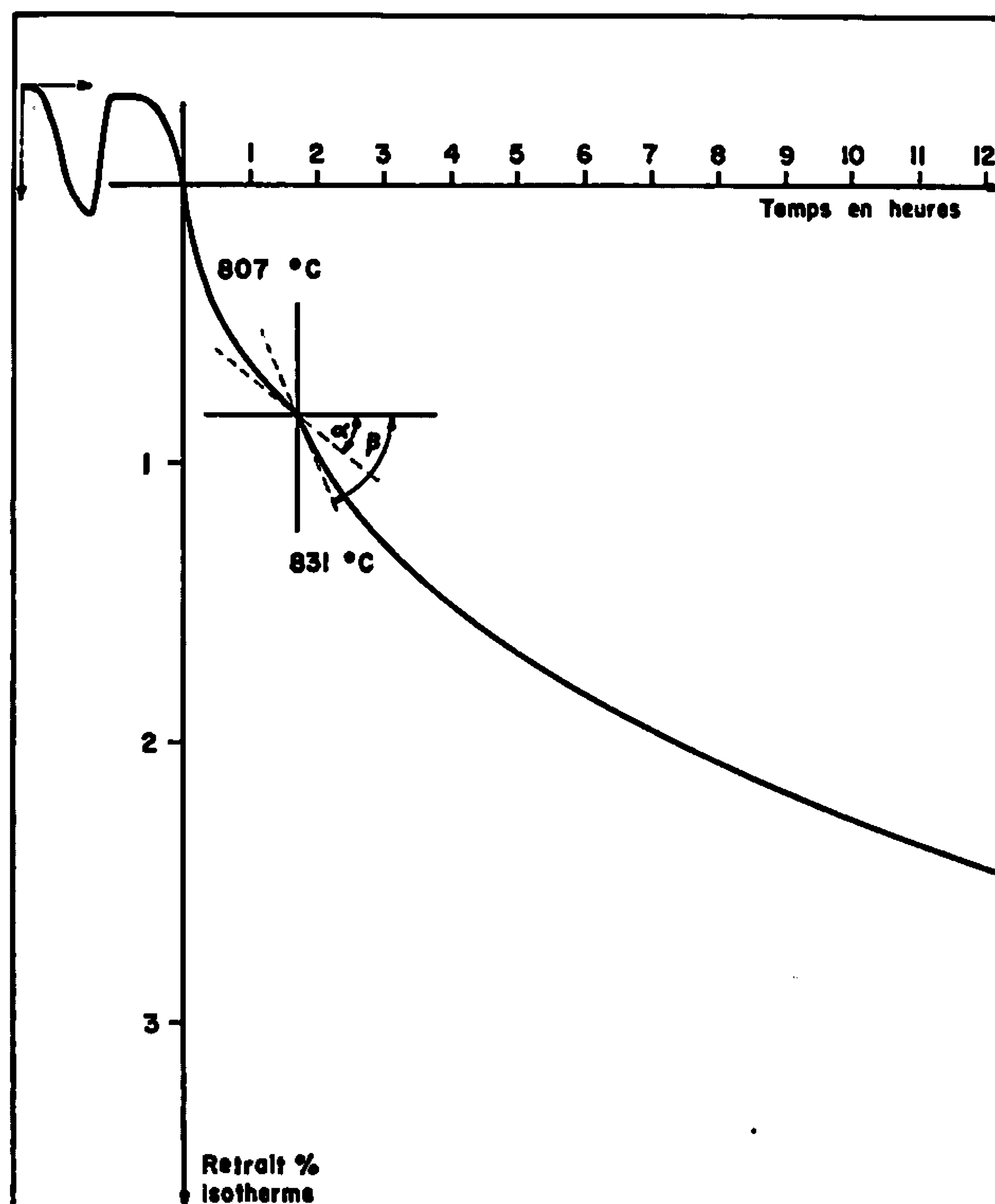


Fig. 1. — Influence d'une élévation de température sur une courbe de retrait isotherme.

En effet, la vitesse instantanée de retrait isotherme d'un échantillon peut s'écrire d'après l'équation (1) :

$$v = nkt^{n-1} = nk^{\frac{1}{n}}\left[\frac{\Delta L}{L_0}\right]^{1-\frac{1}{n}}.$$

Si au cours d'un traitement thermique isotherme, on élève brusquement la température de 10 à 30°C et si l'on continue l'enregistrement de la courbe de retrait à cette nouvelle température, le rapport des vitesses de frittage mesurées au point anguleux est

$$\frac{v_1}{v_2} = \left[\frac{k_1}{k_2}\right]^{\frac{1}{n}},$$

ce qui entraîne, compte tenu de la relation (3) :

$$w = \frac{RT_1T_2 \operatorname{Log} \frac{v_1}{v_2}}{T_1 - T_2}.$$

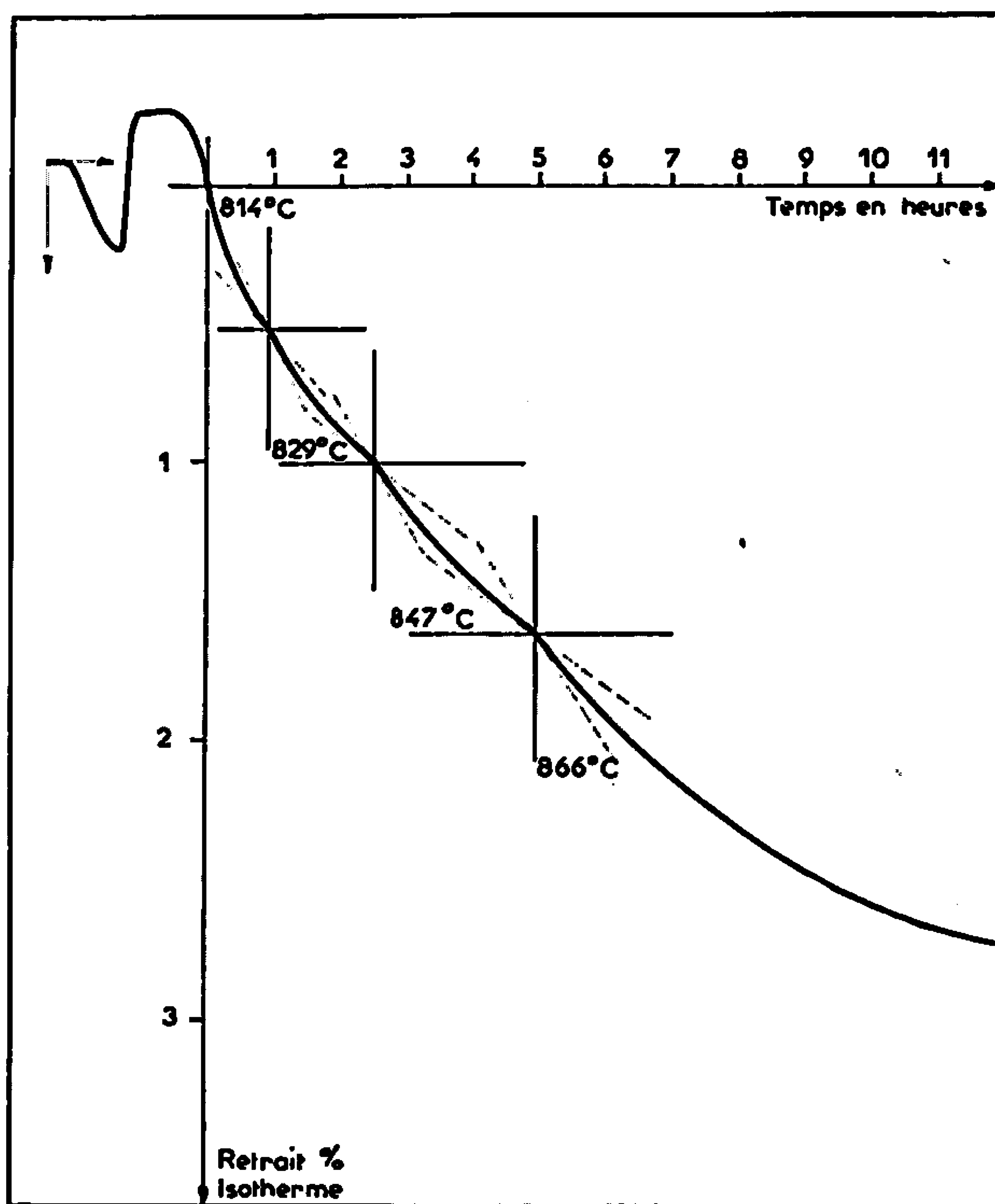


Fig. 2. — Influence d'élévations de température successives sur une courbe de retrait isotherme.

Nous avons réalisé des essais selon cette méthode en prenant pour référence les résultats obtenus lors de notre Note précédente [1]; à cette fin, nous avons utilisé le même matériau dans des conditions expérimentales identiques.

La figure 1 représente un enregistrement dilatométrique effectué suivant la méthode que nous venons de décrire. Nous avons choisi le début du traitement thermique isotherme comme origine des axes dont seules les directions sont nécessaires à l'interprétation de la courbe. La valeur de l'énergie d'activation déduite de cette courbe est de 107 kcal/mole.

La figure 2 montre qu'avec un même échantillon il est possible de répéter successivement la mesure et de trouver ainsi une valeur sensiblement constante de l'énergie d'activation dans un intervalle de température donné. En effet, les valeurs expérimentales mesurées, soit 96, 107 et 106 kcal/mole, sont en bon accord avec le résultat obtenu auparavant [1], compte tenu de la précision avec laquelle il est possible de mesurer, en un point, la pente de la tangente à une courbe.

La méthode de Dorn avec laquelle Lenel ([6]) a également obtenu des résultats satisfaisants en étudiant le frittage de comprimés de cuivre, permet d'atteindre l'énergie d'activation du phénomène en un seul essai expérimental.

Cette façon de mesurer l'énergie d'activation constitue un contrôle rapide des résultats obtenus au cours de l'étude du début de frittage par une méthode de dilatométrie isotherme. Toutefois, la précision avec laquelle l'énergie d'activation est connue quand on utilise la méthode de Dorn n'est que de l'ordre de ± 10 %. Au contraire, la méthode dilatométrique isotherme permet de déterminer l'énergie d'activation avec une précision de l'ordre de ± 3 %; du moins ceci est valable si l'on estime ce chiffre à partir du seul tracé de la droite d'Arrhenius, si l'on fait abstraction de la précision avec laquelle n est déterminé et si l'on suppose également que le bioxyde d'uranium conserve une composition constante durant tous les essais.

([*]) Séance du 5 juin 1967.

([1]) J. J. Bacmann, G. Cizeron et R. Delmas, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 14.
([2]) W. D. Kingery et M. Berg, *J. Appl. Phys.*, 26, n° 10, 1965, p. 1205.
([3]) R. L. Coble, *J. Amer. Cer. Soc.*, 41, n° 2, 1958, p. 55.
([4]) D. L. Johnson et I. B. Cutler, *J. Amer. Cer. Soc.*, 46, n° 11, 1963, p. 541.
([5]) J. E. Dorn, *Activation energies for creep*, Creep and Recovery A. S. M. Cleveland, 1957, p. 258.
([6]) F. V. Lenel, *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 24, n° 6, 1964, p. 523.

(*C. E. A., Service Documentation,*
B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Moments dipolaires de composés constitutifs des acides nucléiques.* Note (*) de MM. **Pierre Mauret** et **Jean-Pierre Fayet**, transmise par M. Paul Pascal.

On a déterminé les moments dipolaires à 25°C en solution dioxannique du ribose, du désoxyribose, de l'uracile, de la thymine, de la thymidine et de l'uridine. Par comparaison avec les valeurs de moments dipolaires calculés on a pu déduire, pour les sucres, les configurations spatiales les plus probables.

Sur une série de solvants apolaires essayés, seul le dioxanne s'est révélé capable de dissoudre le désoxyribose, le ribose, l'uracile, la thymine, la thymidine et l'uridine à une concentration suffisante ($\omega_2 \leq 0{,}0015$) pour permettre des mesures de moments électriques. Nous avons obtenu la solubilisation des produits préalablement pulvérisés en maintenant la température à 45°C pendant 2 jours; on a vérifié que le mode opératoire utilisé conduisait à des résultats corrects sur des composés connus (benzophénone, etc.). Pour la thymine, l'uracile, la thymidine et l'uridine on a également constaté que les spectres infrarouges des solutions dioxanniques correspondaient aux spectres des substances solides en pastilles de KBr.

2-*désoxy-D-ribose.* — Sous la forme pyrannique [1] les groupes OH sont trop éloignés pour qu'il puisse y avoir des liaisons H intramoléculaires. Si l'on admet la libre rotation ou un ensemble de configurations privilégiées équivalentes on peut calculer un moment dipolaire dont la valeur est située entre 0,6 et 0,8 D; ces calculs utilisent les données de Mauret [2] et Lombroso [3] (*fig.* 1).

Le moment dipolaire expérimental étant très supérieur (3,40 D) on est conduit à envisager la forme furannique qui permet une liaison hydrogène intramoléculaire et conduit à plusieurs structures de polarités élevées. Une étude bibliographique [4] montre que, pour les pentoses, le choix de la structure pyrannose est loin d'être définitif. A partir des chaleurs de combustion, on a montré que la différence de stabilité entre le tétrahydrofuranne et le tétrahydropyranne est de 3 kcal/mole. Mais entre le tétrahydropyranne-2 ol et le tétrahydrofuranne-2 ol en solution dans un mélange eau-dioxanne cette différence n'est que de 0,4 kcal/mole [5]. Actuellement [4] on admet que « la différence de stabilité entre formes furannoses et pyrannoses n'est pas grande et que des substituants, convenablement placés, peuvent inverser l'ordre de stabilité ».

L'une de ces formes furanniques (*fig.* 2) a un moment en bon accord avec le moment expérimental; le calcul conduit à une valeur voisine de 3,5 D si l'on suppose :

1° que le moment du cycle tétrahydrofurannique est identique en direction et en intensité à celui du tétrahydrofuranne (1,84 D) [6];

2° que le groupement OH porté par C_3 est orienté vers l'intérieur du cycle

2-Désoxy-D-ribose.

ω_2.	ε_{12}-ε_1.	V_{12}.
0	0	0,973 36
0,000 600	0,006 17	
0,000 796	0,008 23	0,973 28
0,001 081	0,011 31	
0,001 253	0,012 69	
0,001 595	0,016 80	0,973 20

$\alpha = 10,5$, $\beta = -0,1$;
$P_{2\infty} = 265,94$ cm³, $R_{MD} = 29,45$;
$\mu = 3,40 \pm 0,04$ D.

D(—)-ribose.

ω_2.	ε_{12}-ε_1.	V_{12}.
0	0	0,973 36
0,000 386	0,003 43	
0,000 596	0,005 31	
0,000 703	0,006 34	
0,000 790	0,007 20	0,973 43
0,001 032	0,010 63	0,973 09

$\alpha = 9,0$, $\beta = 0$;
$P_{2\infty} = 264,83$ cm³, $R_{MD} = 30,98$;
$\mu = 3,38 \pm 0,04$ D.

Uracile.

ω_2	ε_{12}-ε_1.	V_{12}.
0	0	0,972 31
0,000 663	0,020 92	
0,000 754	0,019 92	
0,000 983	0,032 85	0,972 10
0,001 109	0,037 80	
0,001 490	0,045 27	0,971 98

$\alpha = 30$, $\beta = -0,2$;
$P_{2\infty} = 579,27$ cm³, $R_{MD} = 28,6$-$29,3$;
$\mu = 5,18 \pm 0,05$ D.

Thymine.

ω_2	ε_{12}-ε_1.	V_{12}.
0	0	0,972 59
0,000 543	0,007 20	
0,000 735	0,011 14	
0,000 785	0,013 03	0,972 327
0,000 895	0,013 71	
0,001 159	0,019 20	0,972 242

$\alpha = 15,3$, $\beta = -0,2$;*
$P_{2\infty} = 352,82$ cm³, $R_{MD} = 33,25$ à $33,99$
$\mu = 3,95 \pm 0,04$ D.

Uridine.

ω_2.	ε_{12}-ε_1.	V_{12}.
0	0	0,973 36
0,000 524	0,005 65	
0,000 763	0,009 43	
0,001 009	0,013 37	
0,001 308	0,016 29	
0,001 520	0,019 72	0,973 21

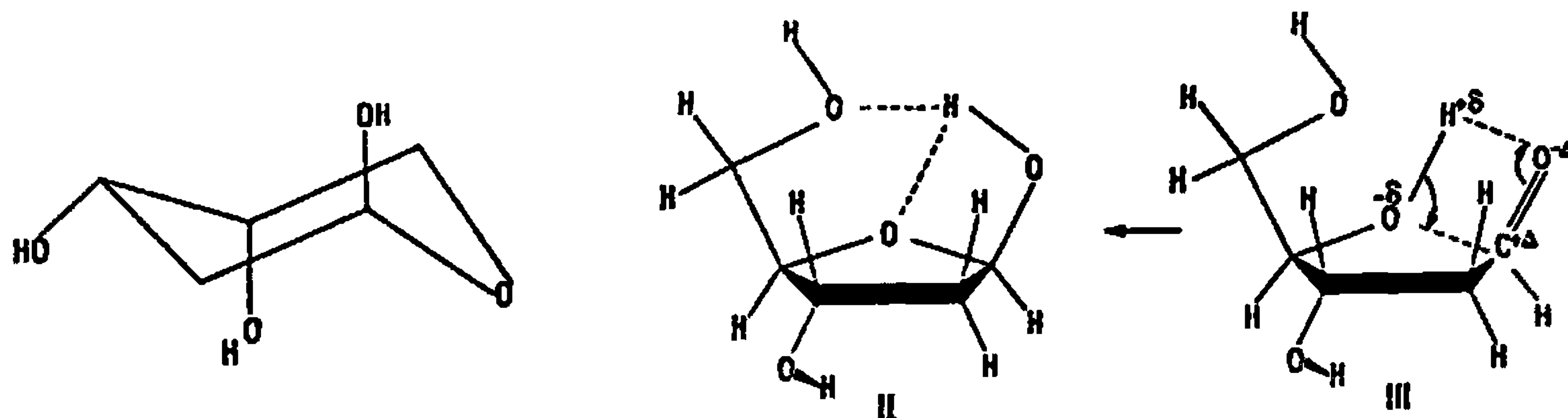
$\alpha = 13,0$, $\beta = -0,1$;
$P_{2\infty} = 584,91$ cm³, $R_{MD} = 56,00$;
$\mu = 5,08 \pm 0,05$ D.

Thymidine.

ω_2.	ε_{12}-ε_1.	V_{12}.
0	0	0,973 36
0,000 577	0,007 88	
0,000 626	0,00 857	0,973 20
0,001 024	0,012 18	
0,001 268	0,015 26	
0,001 511	0,018 17	0,972 89

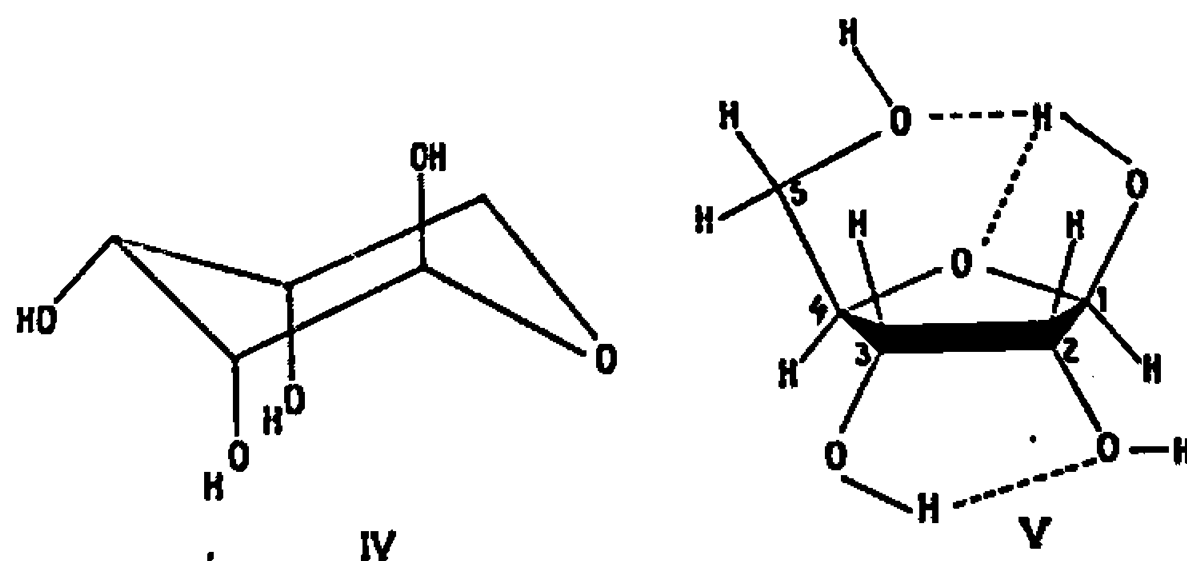
$\alpha = 11,7$, $\beta = -0,3$;
$P_{2\infty} = 514,32$ cm³, $R_{MD} = 59,50$;
$\mu = 4,71 \pm 0,05$ D.

Cette structure (*fig.* 2) est également en accord avec la stéricité et les attractions dipôle-dipôle. Elle conduit à envisager une liaison hydrogène à trois centres négatifs; des liaisons intramoléculaires de ce type ont déjà été proposées ([4]). Elle explique le passage facile de la structure aldéhyde à la structure semi-acétal par un transfert électronique carré n'entraînant qu'un faible déplacement atomique.



En solution dioxannique la présence de forme aldéhyde en quantité notable paraît exclue. Le moment correspondant serait de 5,9 D. Pour obtenir cette valeur on a supposé que la formation d'un quadrupôle intramoléculaire figeait la molécule aldéhydique (*fig.* 3) dans la structure préfigurant la forme furannose.

D (—)-*ribose*. — La forme pyrannique permet une liaison hydrogène comme le montre le schéma de la figure 4. Les autres groupes OH pouvant être en libre rotation, le moment calculé est alors de 3,2 D. Sous la forme furannique une étude analogue à celle qui a été effectuée sur le désoxyribose



conduit à proposer la structure de la figure 5. Cette structure a un moment calculé de 3,5 D. La forme aldéhyde correspondante aurait pour moment 6D. Le moment dipolaire expérimental (3,38 D) permet de penser que la forme aldéhyde est absente. Mais la différence de moment entre les formes pyranniques et furanniques n'est pas assez importante pour qu'on puisse faire un choix définitif à partir de ce seul critère. Cependant on ne voit pas de raison pour que la structure de ce sucre soit différente de celle proposée pour le désoxyribose. De plus on note que cette forme peut être stabilisée par deux liaisons hydrogène internes alors que la forme pyrannique n'en permettrait qu'une seule.

Remarquons enfin que les structures furannoses ainsi déterminées en solution dioxannique sont précisément celles qui ont été mises en évidence dans les acides nucléiques. L'étude structurale des autres composés est en cours.

(*) Séance du 5 juin 1967.

(1) S. Furberg, *Acta Chem. Scand.*, 14, 1960, p. 1357.
(2) Mauret, *Thèse*, Toulouse, 1952.
(3) Lombroso et coll., *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 844, 887 et 1947.
(4) E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyale et G. B. Morrisson, *Conformational Analysis* p. 374 à 378.
(5) Hurd et Saunders, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 5324.
(6) Smyth et Walls, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 3230.

(*Laboratoire de Chimie systématique, Faculté des Sciences, 118, route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Produits d'insertion ternaires graphite-alcalin-tétrahydrofuranne.* Note (*) de MM. MICHEL NOMINÉ et LUCIEN BONNETAIN, présentée par M. Maurice Letort.

Dans une Note précédente, Stein, Golé et Bonnetain [1] ont montré que des produits d'insertion du graphite se formaient lorsque celui-ci était mis au contact de solutions de naphtalène-alcalin dans le tétrahydrofuranne (THF).

Ces produits ont été décrits par ces auteurs comme étant des produits binaires ne contenant que du carbone (sous forme graphitique) et du métal alcalin. En fait, l'absence de THF et de naphtalène n'a été contrôlée analytiquement que dans un produit d'insertion du potassium; cette constatation était d'ailleurs corroborée par les similitudes entre le diagramme de rayons X d'un produit obtenu par cette méthode et celui du composé binaire KC_{24} connu antérieurement. Par analogie, la constitution binaire avait été supposée pour les produits d'insertion du sodium et du lithium sans preuve expérimentale directe.

Nous avons repris l'étude de ces produits afin de déterminer complètement leur structure cristalline. Dès le début de ce travail, il est apparu très difficile d'interpréter les diagrammes de rayons X en supposant que les produits d'insertion contenant du lithium ou du sodium étaient simplement binaires. De plus, deux publications récentes [(2), (3)] ont signalé des composés du lithium (préparés par l'action directe de la vapeur) qui ne correspondent pas à ceux obtenus par notre méthode. Pour ces diverses raisons, nous avons été amenés à reconsidérer la possibilité d'insertion concomittante de molécules organiques et de métal alcalin.

Afin de bien mettre en évidence la présence de molécules organiques, les produits d'insertion ont été chauffés en vase clos sous vide, les vapeurs étant condensées en permanence à — 80°C dans un tube fin. Ces expériences nous ont montré que la décomposition de tous les produits d'insertion libérait des quantités notables de THF, mais des quantités très faibles de naphtalène.

Ainsi les produits d'insertion qui se forment au contact d'une solution de naphtalène-alcalin en milieu THF sont des produits ternaires graphite-métal-THF.

A la suite de diverses études analytiques des produits d'insertion du graphite naturel de Ceylan séchés, il a été possible de déterminer les rapports atomiques C/M et N/M respectivement entre le nombre d'atomes de carbone (C), de molécules de THF (N) et d'atomes métalliques (M) insérés.

Métal inséré.	$\frac{C}{M}$.	$\frac{N}{M}$.
K...............	24 ± 0,5	1,3 ± 0,2
Na...............	32 ± 1,5	3,5 ± 0,3
Li...............	20 ± 2	2,2 ± 0,2

Il s'agit ici de valeurs globales moyennes, car en général les produits sont des mélanges de plusieurs phases, et, de plus, les quantités de THF recueillies, en particulier dans le cas du potassium, dépendent des conditions de séchage.

L'étude de la structure cristalline des produits d'insertion du graphite de Ceylan a permis de caractériser chacune des phases présentes dans les produits par la valeur de la période I_{c_0} suivant l'axe $\vec{c}$. Les conclusions peuvent se résumer comme suit :

a. Produits d'insertion du lithium. — Le produit séché sous vide est généralement diphasé φ_1(Li) et φ_2(Li) et parfois triphasé φ_3(Li). Les périodes I_{c_0} suivant l'axe c ont été déterminées :

$$\varphi_1(\text{Li}) = 7{,}24\ \text{Å},$$
$$\varphi_2(\text{Li}) = 12{,}45\ \text{Å},$$
$$\varphi_3(\text{Li}) = 17{,}2\ \text{Å}.$$

b. Produits d'insertion du sodium. — Le produit séché contient toujours deux phases dont les périodes I_{c_0} sont :

$$\varphi_1(\text{Na}) = 7{,}24\ \text{Å},$$
$$\varphi_2(\text{Na}) = 11{,}12\ \text{Å}.$$

Par chauffage progressif des produits vers 100°C, les phases φ_2(Li), φ_3(Li) et φ_2(Na) se transforment respectivement en φ_1(Li) et φ_1(Na) en même temps que s'élimine une partie du THF inséré.

c. Produits d'insertion du potassium. — Il a été possible de mettre en évidence sur un produit séché peu de temps (moins de 1 h) à température ordinaire une phase de période 7,18 Å contenant du THF. Ce dernier s'élimine complètement, soit par séchage prolongé sous vide à température ambiante, soit par chauffage modéré sous vide et le diagramme Debye-Scherrer du produit obtenu présente la série de raies (00*l*) caractéristiques du composé binaire KC_{24}. Ce résultat est donc en accord avec les observations antérieures [1].

Les produits d'insertion du graphite naturel de Madagascar contiennent aussi du THF et présentent par chauffage progressif des évolutions de structure analogues à celles des produits d'insertion du graphite de Ceylan.

L'étude structurale de ces produits sera poursuivie afin de préciser le stade de l'insertion et l'orientation ainsi que la position des ions solvatés dans la couche insérée.

(*) Séance du 19 juin 1967.

(1) C. Stein, J. Poulenard, L. Bonnetain et J. Golé, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4503; C. Stein, J. Golé et L. Bonnetain, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3166-3175.

(2) M. Bagouin, D. Guérard et A. Hérold, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 557.

(3) R. Juza et V. Wehle, *Naturwiss.*, 52, n° 20, 1965, p. 560.

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
Faculté des Sciences et E.N.S.E.E.G.,
39-41, *boulevard Gambetta, Grenoble, Isère.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Dosage des composés d'insertion des métaux alcalins dans le graphite.* Note (*) de M. CLAUDE STEIN, présentée par M. Maurice Letort.

L'action des complexes du type naphtalène-métal alcalin-tétrahydrofuranne sur le graphite conduit à des composés d'insertion. Le lithium et le potassium donnent des composés de formules identiques quelle que soit l'origine du graphite. L'insertion du métal semble avoir lieu sous forme d'ions solvatés par le tétrahydrofuranne.

Nous avons décrit dans une Note précédente [1] une méthode permettant d'insérer les métaux alcalins dans le graphite, à partir de complexes métalliques d'hydrocarbures aromatiques en solution dans le tétrahydrofuranne (THF). L'originalité de cette méthode réside dans la possibilité de déterminer la composition des produits d'insertion obtenus sans avoir à les hydrolyser : un appareillage adapté permet en effet de doser avec précision les solutions résiduelles de complexes aromatiques; le dosage préalable de la solution d'origine permet alors de déterminer, par différence, le nombre d'atomes de métal alcalin insérés. Par rapport à la méthode classique, consistant à doser par acidimétrie la quantité d'hydroxyde alcalin libéré par hydrolyse du composé, cette méthode présente l'avantage d'éliminer tout risque d'hydrolyse ou d'acidolyse incomplètes pouvant conduire à des formules erronées. Or, lors de travaux antérieurs [2] fondés sur la méthode de dosage classique, nous avions abouti à des formules différentes selon que nous utilisions le graphite de Madagascar ou de Ceylan. Grâce à la nouvelle méthode il était possible de vérifier s'il s'agissait vraiment de composés différents ou si, au contraire, les formules obtenues étaient erronées du fait d'une hydrolyse ou d'une acidolyse incomplètes. Dans la présente Note, nous rendons compte de travaux effectués dans ce but; nous signalons en outre divers faits constatés grâce à la technique opératoire utilisée et à la précision des mesures, et concernant la nature du transfert du métal dans le graphite.

1. En utilisant l'appareillage mis au point récemment, nous avons préparé des composés d'insertion par action, à température ambiante, de solutions de complexe aromatique environ 0,5 N sur des échantillons de 500 mg de graphite. La quantité d'agent alcalin était de l'ordre de 4 fois supérieure à celle nécessaire à la formation des composés attendus. Le graphite de Madagascar se présentait sous forme de paillettes d'environ 1 mm de diamètre, celui de Ceylan sous forme d'une poudre fine obtenue par broyage des loupes au mortier. Les temps de contact du graphite avec le complexe aromatique variaient entre 50 h (Ceylan) et 100 h (Madagascar).

Le tableau ci-dessous reproduit les résultats moyens des dosages effectués sur un grand nombre d'essais. A titre comparatif nous avons porté aussi les résultats obtenus par dosage des composés eux-mêmes après leur hydrolyse.

	Graphite de Ceylan.		Graphite de Madagascar.	
	Dosage de la solution.	Dosage du composé.	Dosage de la solution.	Dosage du composé.
Lithium	$LiC_{17,5\mp1}$	$LiC_{17,5\mp1,5}$	$LiC_{19,8\mp1}$	$LiC_{53\mp3}$
Sodium	$NaC_{30,5\mp0,5}$	$NaC_{30,5\mp1,5}$	$NaC_{50,5\mp2,5}$	$NaC_{121\mp5}$
Potassium	–	$KC_{24,5\mp1}$	$KC_{25,2\mp1}$	$KC_{32\mp2}$

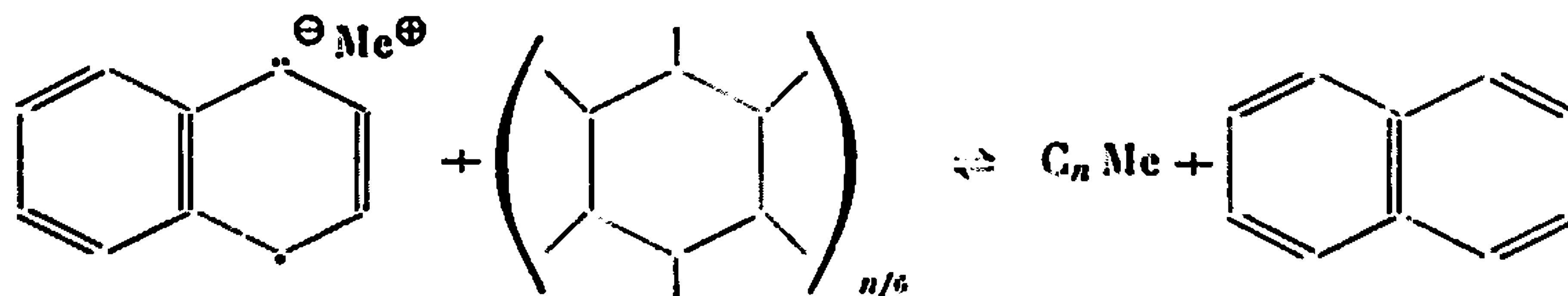
Discussion. — *a*. En ce qui concerne les composés du graphite de Ceylan, il apparaît que la méthode de dosage des solutions résiduelles conduit aux mêmes résultats que la méthode classique. Il était d'ailleurs probable qu'il en serait ainsi étant donné que le composé du potassium pour lequel le dosage classique donne la formule $KC_{24,5\mp1}$ possède bien un diagramme de rayons X en accord avec cette formule (²). Les deux méthodes de dosage conviennent donc pour les composés du graphite de Ceylan.

b. Il n'en est pas de même avec le graphite de Madagascar. Dans ce cas les résultats montrent qu'une proportion importante de métal inséré échappe au dosage par la méthode classique qui est donc à rejeter. Par contre la méthode consistant à doser les solutions aromatiques résiduelles conduit à des formules qui sont en bon accord avec celles des composés du graphite de Ceylan, du moins dans le cas du lithium et du potassium. Les temps de contact nécessaires à la réalisation des composés de formules limites sont toutefois bien plus longs dans le cas du graphite de Madagascar que dans celui du graphite de Ceylan. La taille des particules ou même celle des cristallites joue probablement un rôle important dans la cinétique de transfert du métal.

c. Il faut cependant remarquer que dans le cas du sodium les formules des composés du graphite de Madagascar et de celui de Ceylan divergent notablement. Nous ne nous expliquons pas encore cette divergence qui subsiste après des temps de contact de 100 h, bien que certains indices à confirmer tendent à montrer que le composé s'enrichit encore en sodium au cours de temps bien plus longs.

2. Comme nous l'avons déjà signalé, nous avons réalisé ces insertions par mise en contact du graphite avec un gros excès de complexe aromatique. Une série d'essais a cependant consisté à réaliser l'insertion du lithium dans le graphite de Madagascar avec un nombre d'atomes métalliques inférieur à celui que nécessite la formation du composé $LiC_{19,8\mp1}$. 1/24 atome de carbone graphitique (500 mg) est capable d'insérer, dans les conditions utilisées, $2,1.10^{-3}$ atome de lithium. Ces 500 mg de graphite ont été mis

en présence de $1,5.10^{-3}$ atome de lithium complexé par le naphtalène. Le dosage de la solution résiduelle après insertion et lavage a montré qu'il restait $0,08.10^{-3}$ atome de lithium et que le composé correspondait à $LiC_{20,5}$. De plus, cette solution résiduelle était de couleur rouge orangé caractéristique du dianion non radicalaire du naphtalène qui est incapable de transférer le métal sur le graphite [2]. Il en résulte que dans la réaction



l'équilibre est situé au moins à 95 % vers la droite, du moins dans le cas du lithium.

3. Le dispositif à deux compartiments utilisé pour la réalisation de l'insertion et le lavage des composés obtenus [1] permet d'éviter toute perte et tout nouvel apport de solvant. Il était donc possible, après condensation de tout le tétrahydrofuranne libre dans le compartiment gradué, de comparer le volume condensé avec celui présent avant insertion. C'est ainsi que nous avons pu constater que les dernières traces de solvant étaient très difficiles à condenser, particulièrement dans le cas des composés du graphite de Madagascar. Le défaut de volume de THF était dans certain cas de l'ordre de 0,3 ml pour un poids de graphite traité de 500 mg. Compte tenu de sa surface spécifique, le graphite ne peut adsorber une telle quantité de solvant. Nous avons d'ailleurs vérifié expérimentalement qu'après avoir mis du THF au contact de graphite de Ceylan ou de Madagascar pendant 100 h, tout le solvant peut être récupéré par distillation sur paroi froide. Le défaut de volume de THF observé lors de la préparation des composés d'insertion semble donc impliquer l'insertion simultanée de solvant. Étant donné que le métal est complexé par le naphtalène sous forme d'ions solvatés par une ou plusieurs molécules de solvant [3], il est probable que son transfert depuis le naphtalène jusque dans le graphite a lieu lui aussi à l'état solvaté. Après insertion des ions solvatés, le départ du solvant au cours du séchage sera essentiellement fonction des forces de solvatation qui sont d'autant plus faibles que l'ion est plus gros. Il apparaît que dans le cas du potassium tout le THF est capable de quitter les interstices, les diagrammes du composé KC_{24} (Ceylan) [2] et du composé de même formule préparé par Hérold [4] étant identiques.

En conclusion, nous avons montré que, mis à part le sodium dont le comportement semble particulier, les métaux alcalins étudiés conduisent à des composés d'insertion de même formule quelle que soit l'origine du graphite; les différences constatées dans nos études antérieures prove-

naient de l'hydrolyse ou de l'acidolyse plus ou moins incomplètes des composés du graphite de Madagascar.

En ce qui concerne le processus de l'insertion, il semble que le transfert du métal ait lieu à l'état d'ions solvatés par une ou plusieurs molécules de tétrahydrofuranne.

(*) Séance du 19 juin 1967.

(1) C. Stein, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 16.
(2) C. Stein, L. Bonnetain et J. Gole, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3166.
(3) T. E. Hogen-Esch et J. Smid, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 307.
(4) A. Herold, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 999.

(*Centre d'Études et Recherches des Charbonnages de France, Verneuil-en-Halatte, Oise;* B. P. n° 27 à *Creil, Oise.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude d'une électrode à brome utilisable en milieux fondus.* Note (*) de MM. JEAN LEONARDI et JEAN BRENET, présentée par M. Louis de Broglie.

A partir d'un montage déjà décrit pour une électrode à chlore, nous avons réalisé une électrode à brome nouvelle qui permet de préciser des données thermodynamiques de AgBr liquide, notamment au voisinage du point de fusion.

L'électrode à brome, sous la forme de graphite support de l'halogène, a déjà été utilisée [(1), (2)] pour des mesures électrochimiques dans les sels fondus : elle présente cependant l'inconvénient d'exiger un traitement préalable et son encombrement entraîne la réalisation d'appareillages de grandes dimensions. L'utilisation d'une électrode de conception identique à celle décrite précédemment (3) comme électrode à chlore a permis d'obtenir dans un domaine de température bien supérieur à ceux de Salstrom ou de Murgulescu, 420-810°C, la f.é.m. standard de la pile de formation $\langle Ag \rangle / (AgBr) / (Br_2)$.

TABLEAU I.

Données thermodynamiques.

Substances.	ΔH^0_{298} (kcal/mole).	S^0_{298} (cal/mole°).
Ag (solide)	-	$10,20 \pm 0,05$
Br_2 (gaz)	$-7,3 \pm 0,1$	$58,63 \pm 0,05$
AgBr (solide)	$-23,7 \pm 0,2$	$25,6 \pm 0,1$

Transformation.	Température de la transformation (°K).	Température de transformation (kcal/mole).
AgBr (solide) → AgBr (liquide)	693	$L_f = 2,2 \pm 0,4$

Substances.	C_p (cal/mole°).	Intervalle de validité (°K).
Ag (solide)	$5,09 + 2,04.10^{-3}\,T + 0,36.10^{5}\,T^{-2}$	298-F
1/2 Br_2 (gaz)	$4,52 - 0,18.10^{5}\,T^{-2}$	298-1600
AgBr (solide)	$7,93 + 15,40.10^{-3}\,T$	298-F
AgBr (liquide)	14,9	F-900

Le brome gazeux obtenu par vaporisation du brome liquide préalablement déshydraté et distillé sur KBr provient d'un générateur (*fig.* 1) du type de ceux utilisés par Chemla (4), puis Menes (5).

La f.é.m. stable à 0,05 mV près, s'obtient dès que la pression de l'halogène est en équilibre avec la pression atmosphérique. Le potentiel d'asymétrie délivré par deux électrodes identiques plongées dans le même bain, est de ±0,1 mV.

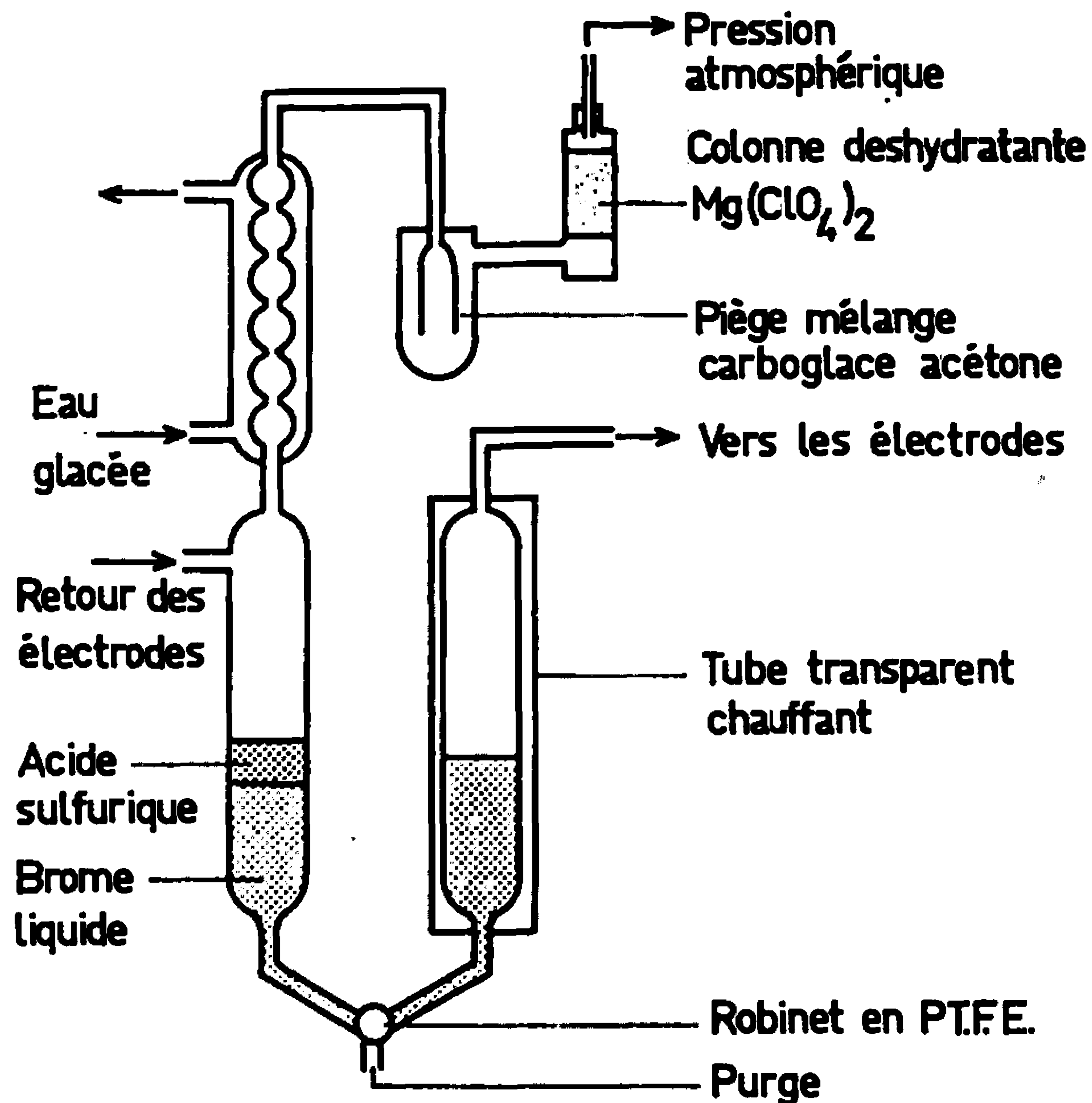


Fig. 1. — Générateur permettant une circulation de brome en circuit fermé.

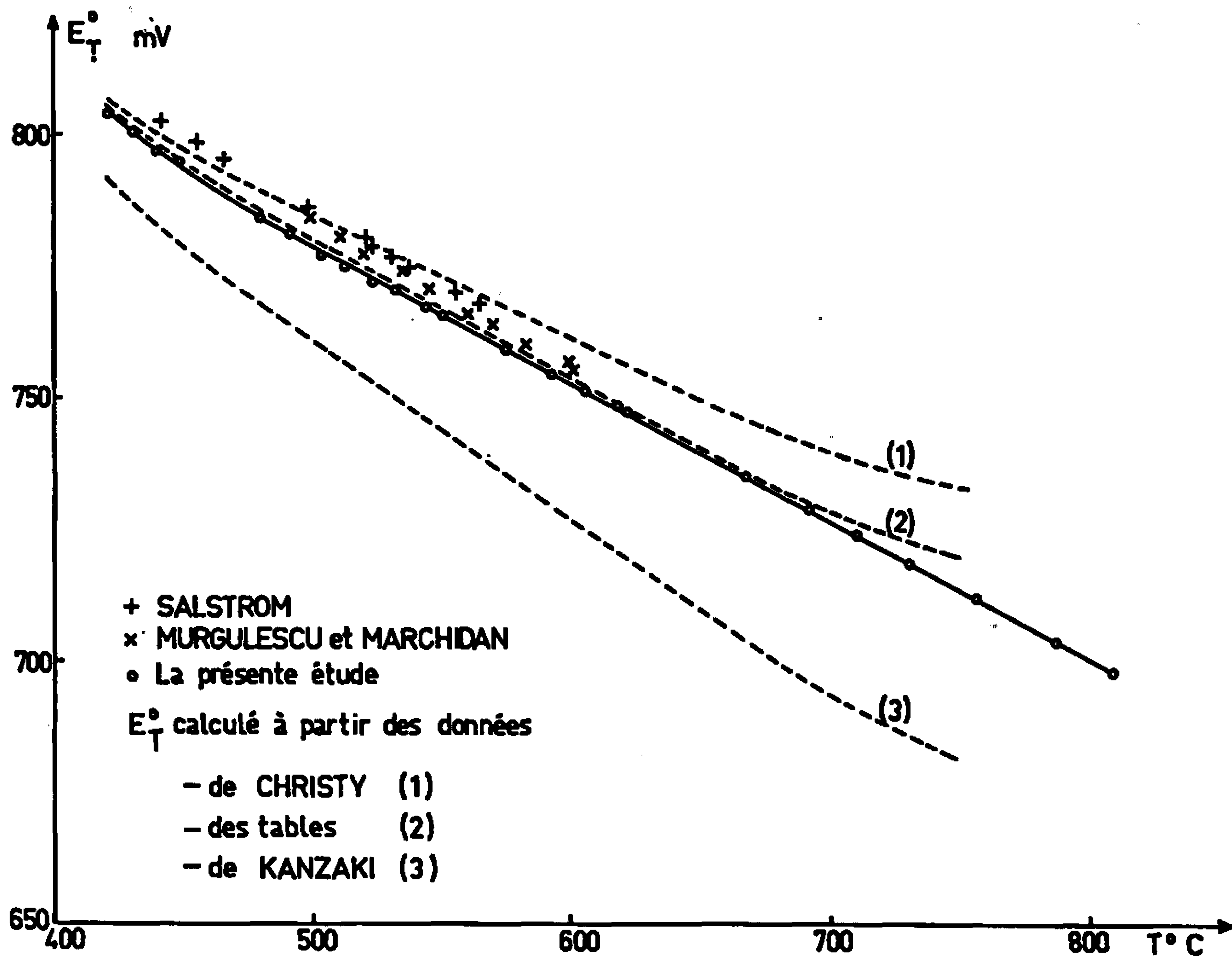


Fig. 2. — Valeurs comparées de la f. é. m. standard de la pile ⟨ Ag ⟩/(AgBr)/(Br_2).

Les résultats reproductibles à 1 mV près, ne déterminent qu'au-dessus de 480°C une droite d'équation

$$E_T^0 = -0,263 (T - 273) + 911,4.$$

Les données thermodynamiques du tableau I conduisent aux expressions de l'enthalpie et de l'entropie de la réaction

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{693}^0 - 3\,202,04 + 5,29\,T - 1,02.10^{-3}T^2 + 0,18.10^5 T^{-1},$$
$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{693}^0 - 33,153 + 12,177 \log T - 2,04,10^{-3}T - 0,09.10^5 T^{-2}.$$

Le tableau II rassemble les valeurs de ΔH_{693}^0 et ΔS_{693}^0 suivant que les calculs sont effectués par intégration numérique de la chaleur spécifique

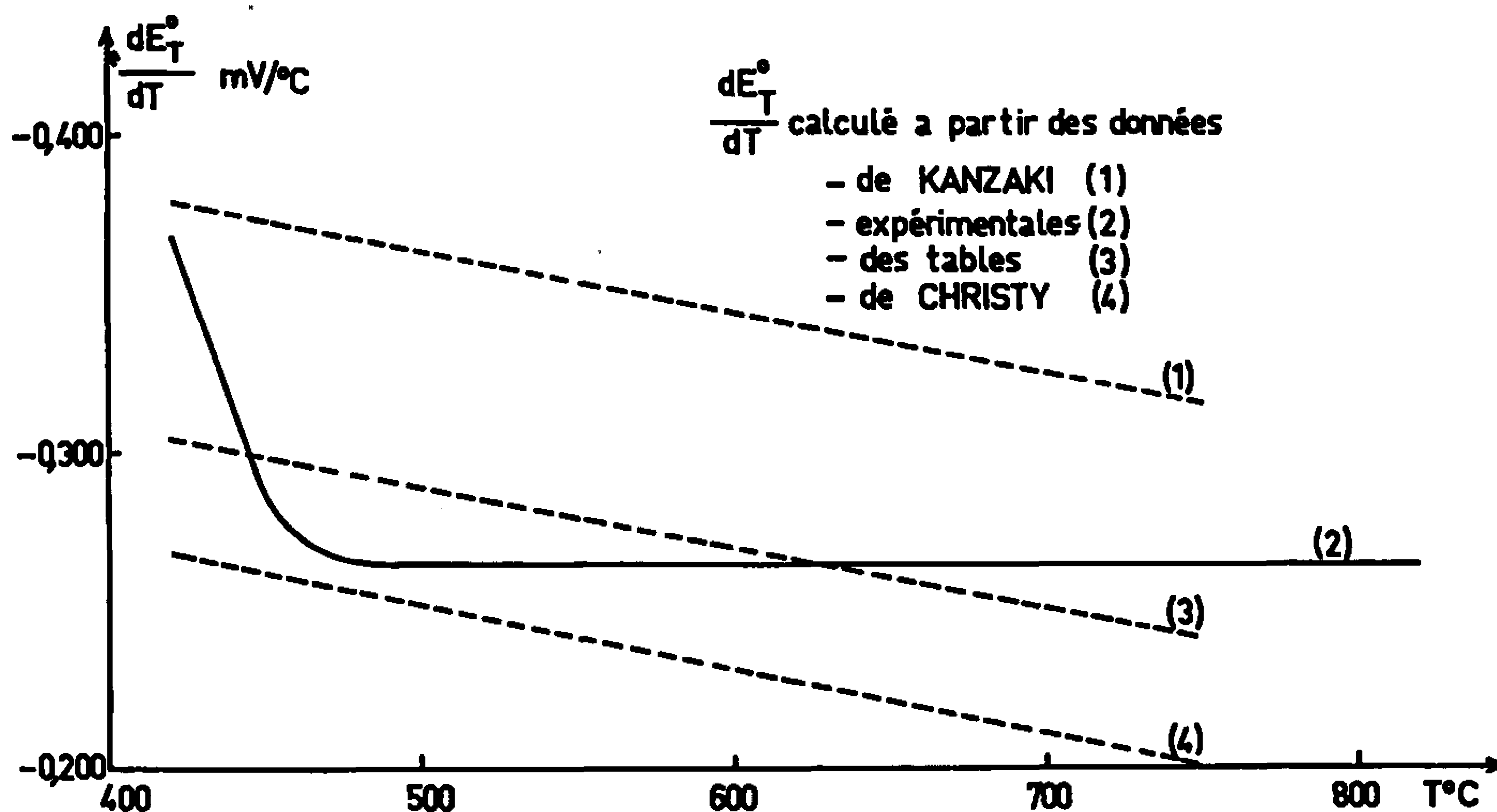


Fig. 3. — Valeurs comparées de la pente dE_T^0/dT.

de ⟨AgBr⟩ donnée par les tables ou par intégration graphique de celle donnée par Christy [6] et Kanzaki [7]. On en déduit

$$E_T^0 = \frac{1}{23,06}[T\,\Delta S_{693}^0 - \Delta H_{693}^0]$$
$$+ 138,85 + 0,528\,T \log T - 1,657\,T - 0,044.10^{-3}\,T^2 + 0,004.10^5\,T^{-1}.$$

La courbe expérimentale (*fig.* 2) est très voisine de celle obtenue à partir des chaleurs spécifiques des tables et que proposait Hamer [8].

Le calcul de la pente dE_T^0/dT est indépendant des enthalpies plus imprécises que les entropies. Au voisinage du point de fusion, observé à 420°C, la pente expérimentale (*fig.* 3) rejoint les données de Kanzaki.

Cependant, en plus du désaccord concernant le point de fusion et la chaleur spécifique de AgBr la solubilité du brome crée un état de non-stœchiométrie : des mesures complémentaires de cette donnée thermodynamique permettront de préciser dans ce domaine l'influence de la dissolution.

TABLEAU II.

Valeurs comparées des enthalpies (cal/mole) *et des entropies* (cal/mole°) *au point de fusion de* AgBr.

	Tables.	Christy.	Kanzaki.	Expérimentales.
ΔH^0_{693}	—23 293	—22 736	—24 154	—24 440
ΔS^0_{693}	—7,18	—6,34	—8,89	—8,48

Les résultats obtenus avec le chlore et le brome laissent prévoir un fonctionnement identique de la même électrode avec les autres halogènes.

D'autre part, en vue d'effectuer des mesures très sensibles de pouvoir thermoélectrique, les performances de l'électrode font l'objet d'une étude poussée.

(*) Séance du 19 juin 1967.

(1) E. J. SALSTROM et J. H. HILDEBRAND, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 1930, p. 4650.
(2) J. G. MURGULESCU et O. J. MARCHIDAN, *Rev. Chem. Acad. R. P. R.*, 3, 1958, p. 1.
(3) J. LEONARDI et J. BRENET, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 113; Brevet d'invention n° 1.455.920. GOln-Société d'Électrochimie, d'Électrométallurgie et des Aciéries électriques d'Ugine.
(4) J. PERIE, M. CHEMLA et M. GIGNOUX, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 7, 1961, p. 1249.
(5) F. MENES, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 1107.
(6) R. W. CHRISTY et A. W. LAWSON, *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 517.
(7) H. KANZAKI, *Phys. Rev.*, 81, 1951, p. 884.
(8) W. J. HAMER, M. S. MALMBERG et B. RUBIN, *J. Electrochem. Soc.*, 112, 1965, p. 750.

(*Laboratoire d'Électrochimie*
et de Chimie physique du Corps solide,
Faculté des Sciences,
1, *rue Blaise-Pascal, Strasbourg-Esplanade, Bas-Rhin.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur l'adaptation de la cellule électrolytique à fluor de Lebeau et Damiens à la production et à la récupération du perfluorure de nickel « brut ».* Note (*) de M. MICHEL PAGE, présentée par M. Paul Pascal.

La cellule électrolytique productrice de fluor de Lebeau et Damiens dans laquelle nous avions remarqué la formation en très faible quantité d'un perfluorure de nickel, a été profondément transformée en vue de favoriser le plus possible sa production, sa concentration par sédimentation au sein de l'électrolyte FK.3 FH fondu et sa récupération sans altération à l'état « brut » en mélange relativement enrichi avec ce dernier.

Depuis la découverte par Moissan en 1886 du fluor, cet élément qui est le plus électronégatif de tous et également le plus « réactif » des « halogènes », plusieurs « cellules » à électrolyse répondant à des impératifs variés furent décrites. Nous allons décrire à notre tour une cellule qui présente par rapport à toutes ses devancières la particularité qu'on n'y considère plus le fluor que comme un « sous-produit » gênant dont il y aura lieu de se débarrasser, tandis que nous avons cherché à favoriser « au maximum » l'attaque de l'anode de nickel par les ions F^- dégagés à son contact, de manière à obtenir aussi abondamment que possible le perfluorure de nickel [1] dont nous avions précédemment soupçonné l'existence dans certains cas comme déchet résiduel à la suite de l'utilisation prolongée comme source de fluor de la cellule de Lebeau et Damiens, en remarquant la coloration rose plus ou moins intense que sa présence communiquait après refroidissement et solidification de l'électrolyte à certaines portions de celui-ci généralement voisines de l'anode constituée d'une tige de nickel. Son existence qui nous parut longtemps hypothétique comme entité chimique distincte sans « complexation » du sel KF.3 HF en présence duquel il se forme, nous fut ensuite révélée quand il y a cinq ans, nous sommes parvenu à l'isoler après l'avoir purifié en le débarrassant du KF.nHF et du NiF_2 grâce à la mise au point après bien des déboires dans ce but de dispositifs expérimentaux adéquats qui seront décrits par ailleurs [2].

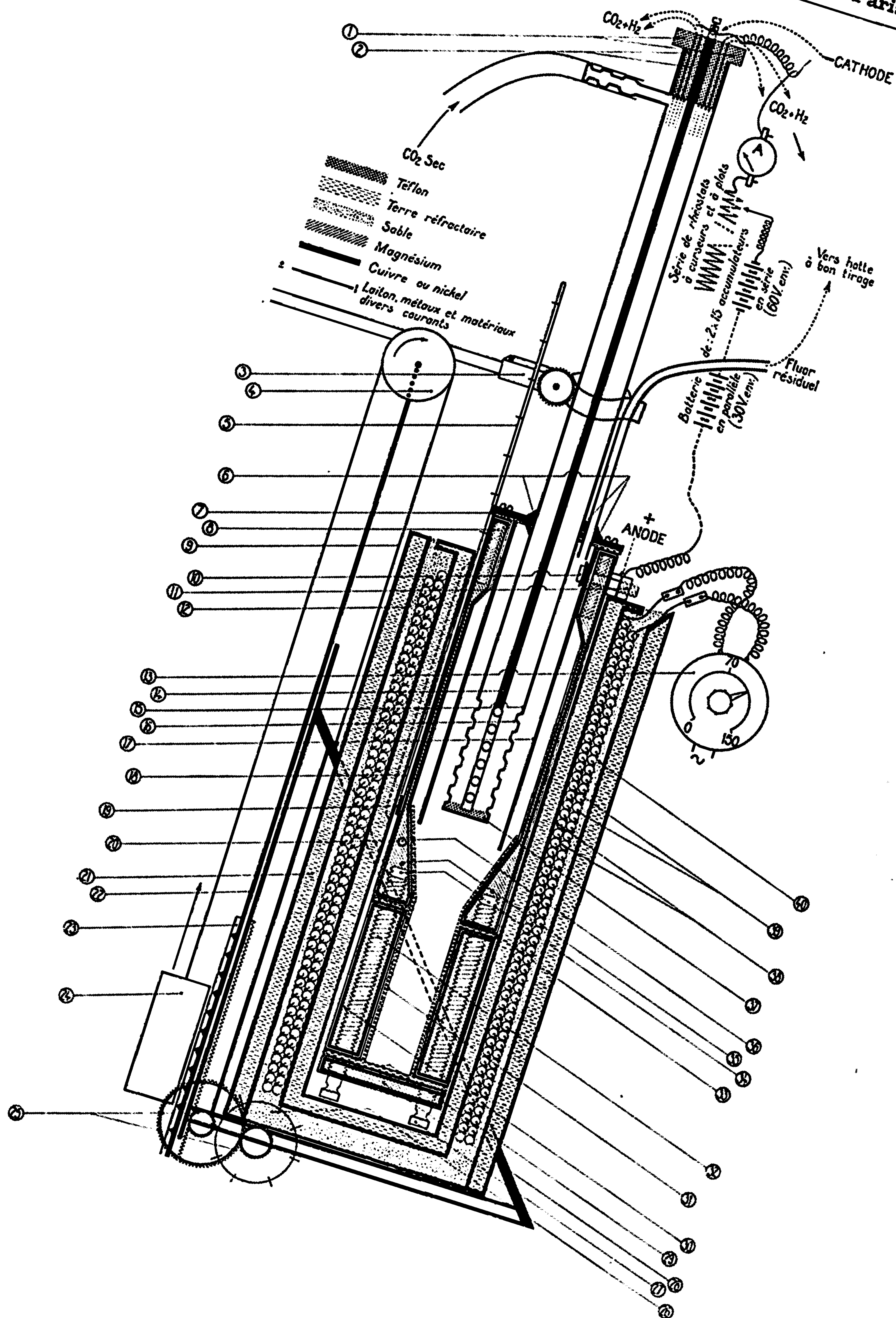
DESCRIPTION DE LA CELLULE ET DE SES ANNEXES [3]. — Ses caractéristiques essentielles ressortent clairement de la légende accompagnant la figure ci-après complétée par les deux photographies de la Planche I, auxquelles on voudra bien se reporter.

Nous ajouterons cependant quelques commentaires faisant ressortir les avantages de certains dispositifs particuliers. L'anode de nickel, génératrice de perfluorure est constituée *dans le but d'augmenter la surface d'attaque* par une plaque de nickel épaisse de 2 mm « enroulée » en cylindre et introduite « à force » dans l'ouverture saillante par un épaulement de la cellule, l'électrolyte baignant ainsi les deux surfaces externe et interne de l'anode. Une borne de nickel filetée à épaulement reposant sur une rondelle

malléable de cuivre recuit permet une excellente transmission électrique par le serrage énergique d'un écrou extérieur. Le dispositif cathodique dépasse de 25 cm hors du couvercle de cuivre garni d'un joint de « téflon » fermant hermétiquement la cellule, pour mettre les orifices punctiformes de sortie du mélange ($CO_2 + H_2$) percés dans le bouchon de téflon ainsi que la tubulure latérale d'arrivée du CO_2 *sec* aussi haut que possible au-dessus de la surface du « bain » d'électrolyse, ce qui réduit considérablement les risques d'obstruction par d'inévitables projections d'élec-

EXPLICATION DE LA FIGURE.

(1) Bouchon « téflon » traversé par la cathode.
(2) Canalicules capillaires d'évacuation des gaz.
(3) Pince de maintien pour enlèvement progressif de la gaine chauffante.
(4) Poulie de câble de contre-poids de plomb.
(5) Thermomètre.
(6) Soudures « à l'étain ».
(7) Joint de « téflon ».
(8) Huit boulons de laiton.
(9) Câble de contre-poids.
(10) Rondelle malléable de cuivre « recuit ».
(11) Borne filetée de nickel avec écrou et contre-écrou.
(12) Poterie interne de « terre réfractaire ».
(13) Alternostat « 0-150 V » sur « secteur » : « 220 V ».
(14) Cathode : longue tige de cuivre, s'encastrant dans la rondelle (37).
(15) « Gaine » cathodique de cuivre (canalisant H_2).
(16) Quatre rangées équidistantes de six trous.
(17) Anode cylindrique de nickel (plaque de 2 mm enroulée).
(18) « Gouttière » à thermomètre creusée dans la poterie.
(19) Réservoir du thermomètre.
(20) Trou « borgne » d'introduction perpendiculaire de celui-ci au stade du refroidissement
(21) Poterie externe de « terre réfractaire ».
(22) Support à niveau variable en pièces « Meccano ».
(23) Crémaillère du dit support.
(24) Masse de plomb équilibrant l'ensemble chauffant.
(25) Engrenages.
(26) Volant de commande du support.
(27) « Têtes » soudées à l'étain des six « tiges filetées-boulons ».
(28) Fond discoïdal de magnésium perforé de six trous « à vis ».
(29) « Joint de « téflon » circulaire formant fond de récipient.
(30) Récipient cylindrique de magnésium avec paroi perforée de six trous « à vis », à perfluorure « brut ».
(31) Plaque de « téflon » enroulée en cylindre.
(32) Vis (tiges filetées) de laiton vissées dans les trous « borgnes ».
(33) « Joint » de « téflon » d'étanchéité.
(34) Trous « borgnes » taraudés creusés dans le magnésium.
(35) « Entonnoir » tourné dans la masse de magnésium de la cellule.
(36) Plaque de « téflon » tronconique tapissant l'entonnoir.
(37) Rondelle d'isolement en « téflon », dans laquelle vient s'encastrer la cathode.
(38) Deux couches de gros cordon d'amiante (spires jointives).
(39) Fil « résistant » de « nichrome » en spires intercalaires.
(40) Sable noyant résistance chauffante et amiante entre les deux poteries.


CO2+H2
CATHODE
CO2+H2
A
CO2 Sec
Téflon
Terre réfractaire
Sable
Magnésium
Cuivre ou nickel
Laiton, métaux et matériaux divers courants
Série de rhéostats à curseurs et à plots
de 2 à 15 accumulateurs en série (60V env.)
Batterie en parallèle (30V env.)
Vers hotte à bon tirage
Fluor résiduel
+ ANODE
70
0
150

trolyte en fusion. Une feuille d'une seule pièce de téflon tapisse entièrement la « chambre » de concentration du perfluorure « brut » en empêchant l'attaque du magnésium par celui-ci et sa décomposition partielle. Un serrage maximal de tous les boulons supérieurs et inférieurs assure une étanchéité parfaite de l'ensemble, cellule et « chambre », par écrasement des trois joints de téflon.

DISPOSITIF DE CHAUFFAGE AMOVIBLE. — Un certain « jeu » permettant la dilatation doit être ménagé entre la poterie de terre cuite cylindrique et la cellule qui y pénètre « à frottement doux », l'ensemble étant chaud.

Le dispositif chauffant représenté a l'avantage de permettre l'uniformisation de la température dans toute la masse de la cellule et ainsi d'obtenir une fluidité parfaite de la totalité de l'électrolyte, ce qui facilite la concentration par sédimentation du perfluorure dans le récipient de récupération inférieur détachable de la cellule.

Celle-ci, solidement maintenue en haut par sa « gaine » cathodique émergeante repose avec l'enceinte chauffante la contenant sur un support à niveau variable permettant de l'en dégager quand il devient nécessaire de permettre son refroidissement, puis d'adapter autour le serpentin réfrigérant [3].

Selon le stade — chauffage ou réfrigération — de fonctionnement de la cellule, un thermomètre logé, soit verticalement à son contact dans une « gouttière » creusée dans la poterie, soit horizontalement dans un trou « borgne » pratiqué presque tangentiellement à l'entonnoir en pleine masse de magnésium de la cellule, permet de régler constamment la température au-dessous de 100° [3].

(*) Séance du 29 mai 1967.
(1) M. PAGE, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1138.
(2) M. PAGE, 1967 (à paraître).
(3) En collaboration avec M. C. Dagron.

(19, *rue Lamartine,*
Coeuilly-Champigny, Val-de-Marne.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur la dissociation des acides dans le diméthylformamide.*

Note (*) de MM. **Jean Juillard** et **Antoine Mallet**, présentée par M. Paul Pascal.

Les constantes de dissociation de quelques acides et phénols sont déterminées à l'aide d'une pile comprenant une électrode de verre et une électrode au calomel. Une extrapolation linéaire de la force électromotrice de la pile à dilution infinie est justifiée. On utilise une échelle de pH récemment établie dans ce milieu.

Soit un acide HA en solution dans le diméthylformamide. Nous avons montré (1) que dans la plupart des cas les deux équilibres de dissociation :



$$\mathrm{HA} \rightleftharpoons \mathrm{H^+} + \mathrm{A^-}$$

et d'homoconjugaison :



$$\mathrm{HA} + \mathrm{A^-} \rightleftharpoons \mathrm{AHA^-}$$

coexistaient.

Soient K_1 et K_2 les constantes correspondant à ces équilibres. On a

$$\mathrm{p}K_1 = -\log a_{\mathrm{H^+}} - \log \frac{a_{\mathrm{A^-}}}{a_{\mathrm{HA}}},$$

les activités, exprimées ici dans l'échelle molaire, étant rapportées à un état normal défini dans le diméthylformamide; on admet que le facteur d'activité de l'acide, y_{HA}, est égal à l'unité.

Dans une solution où les concentrations en sel AB et en acide sont égales :

$$c_{\mathrm{A^-}} = \alpha c^{*}_{\mathrm{AB}} - c_{\mathrm{AHA^-}}$$

et

$$c_{\mathrm{HA}} = c^{*}_{\mathrm{AB}} - c_{\mathrm{AHA^-}},$$

c^{*}_{AB} étant la concentration analytique en sel, c_{HA}, $c_{\mathrm{A^-}}$, $c_{\mathrm{AHA^-}}$ les concentrations réelles en acide, en anion simple et associé, α le coefficient de dissociation du sel.

L'équation précédente devient

$$\mathrm{p}K_a = -\log a_{\mathrm{H^+}} - \log \frac{\alpha c^{*}_{\mathrm{AB}} - c_{\mathrm{AHA^-}}}{c^{*}_{\mathrm{AB}} - c_{\mathrm{AHA^-}}} - \log y_{\mathrm{A^-}}.$$

Si la concentration en acide et en sel tend vers zéro, α et $y_{\mathrm{A^-}}$ tendent vers 1 et le pH du tampon tend vers le $\mathrm{p}K_a$ de l'acide. La constante de dissociation d'un acide peut donc être déterminée si l'on peut, d'une part, mesurer le pH des tampons constitués par cet acide et un sel de cet acide, d'autre part trouver un processus d'extrapolation satisfaisant en fonction de la concentration.

Le pH des solutions peut être mesuré [1] à l'aide de la pile :

Hg, Hg_2Cl_2, KCl sat. DMF//HA (c), AB (c)/Électrode de verre,

l'étalonnage étant effectué avec des tampons de pH connu [2].

Un calcul rigoureux du pK_a impliquerait la connaissance de la constante de dissociation K_d du sel et de la constante d'homoconjugaison de l'acide, K_2 Un calcul plus sommaire a été effectué dans le cas où K_2 est négligeable (cas de l'acide salicylique par exemple) en donnant à la constante de dissociation K_d les valeurs 0,02 et 0,01 et en calculant y_{A^-} par la formule de Debye-Hückel. Les courbes de pH en fonction de $\sqrt{c}$ ainsi obtenues sont très voisines des courbes expérimentales pour les mélanges acide salicylique-salicylate. Elles peuvent être assimilées à des droites, mais présentent cependant un certain infléchissement pour des concentrations très faibles. L'erreur commise en effectuant une extrapolation linéaire est respectivement de 0,02 et 0,01 unité de pH par excès pour les salicylates de lithium et de potassium.

Nous avons étudié les solutions équimolaires d'un acide et d'un sel de potassium ou de lithium de cet acide dans le diméthylformamide, les concentrations variant de 10^{-3} à 10^{-2} M. Les points représentatifs du pH en fonction de $\sqrt{c}$ se placent sur des droites; compte tenu des restrictions émises, on peut donc espérer atteindre les constantes de dissociation des acides. La pente de ces droites est plus grande, donc la précision sur le pK moins bonne, dans le cas des sels de lithium. Ces sels ne sont donc utilisés que si les sels de potassium sont trop peu solubles.

Les résultats obtenus, exprimés dans l'échelle des molarités, sont groupés dans le tableau suivant :

pK_a *de quelques acides et phénols dans le diméthylformamide.*

Acide.	Sel.	pK_a.
Dibromo-2.6 nitro-4 phénol....	K	5,70
Dichloro-2.6 nitro-4 phénol....	Na	5,71
Dinitro-2.6 phénol............	K	6,17
Dinitro-2.4 phénol............	K	6,33
Dinitro-2.5 phénol............	K	8,61
Paranitrophénol..............	K	12,18
Orthonitrophénol.............	K	12,19
Dichloro-2.6 phénol...........	K	12,55
Acide dinitro-3.5 benzoïque...	Li	8,48
» ortho-nitrobenzoïque....	K	10,05
» para-nitrobenzoïque.....	Li	10,62
» ortho-chlorobenzoïque...	Li	11,17
» salicylique.............	K et Li	8,23
» benzoïque.............	K	12,27

La précision de ces valeurs est estimée à ±0,05 unité de pK. Elles doivent être considérées comme plus sûres que celles indiquées précédemment pour certains de ces acides [3]. Ces dernières provenaient, en effet,

de l'étude de tampons constitués avec des sels d'ammonium quaternaires. On négligeait toute association de ces sels. Il convient de remarquer que nous avons noté que leur présence causait des variations anormales du potentiel de jonction liquide de l'électrode au calomel ([1]).

(*) Séance du 19 juin 1967.

([1]) J. JUILLARD, *J. Chim. Phys.*, 64, 1966, p. 1190.
([2]) J. JUILLARD et B. LOUBINOUX, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1680.
([3]) J. JUILLARD, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1923.

(Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences, 17 ter, rue Paul-Collomp, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude thermogravimétrique de l'électrolyse des zircones à conduction ionique.* Note (*) de Mme MICHELLE JACQUIN, MM. MICHEL GUILLOU et JACQUES MILLET, présentée par M. Georges Champetier.

Afin d'élucider la nature des mécanismes d'oxydoréduction se produisant aux interphases électrolyte solide à semi-conduction anionique par O^{2-} électrodes métalliques, l'électrolyse du binaire $(ZrO_2)_{0,85}(CaO)_{0,15}$ a été effectuée successivement avec et sans apport de réactif oxydoréducteur. De plus, les résultats obtenus permettent une détermination du nombre de transport ionique du matériau et mettent en évidence une conductivité de type électronique pour la zircone réduite (zircone noire).

Dans le domaine des applications des très hautes températures les zircones stabilisées en phase cubique, du fait de leurs propriétés physico-chimiques, sont des matériaux de choix. Les tentatives d'utilisation de ces matériaux comme constituants d'électrodes magnétohydrodynamiques ont nécessité, parallèlement aux essais de mise en œuvre technologique, leur étude fondamentale [(1), (2), (3)].

Plus précisément, la nature mixte ionique-électronique à prépondérance ionique de leur semi-conductivité nécessite l'analyse de leurs propriétés électrochimiques. Le comportement sous l'action du courant électrique de ce type particulier d'électrolyte solide fait apparaître aux interfaces céramique-métal, des réactions d'oxydoréduction permettant le transfert des charges, des porteurs ioniques aux porteurs électroniques.

Les oxydes réfractaires conducteurs anioniques par O^{2-} constituent des solvants particuliers qui, sans apport d'espèce rédox, c'est-à-dire sous atmosphère neutre, sont électrolysés par le courant électrique. Dans ces conditions, nous obtenons à l'anode l'oxydation des anions O^{2-} mobiles dans le réseau avec dégagement d'oxygène (4) et perte de masse de l'échantillon et, d'autre part, à la cathode la réduction des ions Zr^{+4}. Il apparaît alors une zircone noire sous-stœchiométrique par défaut d'oxygène qui progresse au cours de l'électrolyse vers l'anode électrochimique.

Nous avons effectué l'étude thermogravimétrique de ces phénomènes d'électrolyse sur une thermobalance « Ugine-Eyraud » permettant de travailler sous atmosphère contrôlée (argon contenant 30.10^{-6} d'oxygène). La température était de 1233°K. L'électrolyte solide étudié était un oxyde binaire zircone-chaux avec 15 % en moles de CaO. L'analyse cristallographique à température ambiante a mis en évidence uniquement la phase cubique type fluorine ($a = 5,15$ Å). La densité était de 4,0 et la porosité ouverte de 27 %. Par ailleurs, les données bibliographiques (5) indiquent la nature ionique prépondérante de la conductivité de ce matériau.

Dans le dispositif expérimental, l'échantillon est suspendu au fléau de la balance par deux fils de platine isolés assurant le départ et l'arrivée du courant électrique. Des fils d'argent extrêmement fins et souples sont

soudés sur deux bornes extérieures étanches. Ils permettent au courant électrique de traverser l'échantillon sans perturber le dispositif de mesure de la variation de la masse. Une alimentation régulée en courant permet d'imposer un courant constant d'électrolyse. Simultanément aux variations de masse, le dégagement d'oxygène est mesuré et enregistré au moyen d'un analyseur d'oxygène, type Hersch, permettant la mesure du taux d'oxygène compris entre 1 et 1000.10^{-6}, le débit d'argon dans l'enceinte étant constant (8 l/h). L'échantillon est porté à 1233°K sous argon purifié (taux $O_2 = 30.10^{-6}$). Dès le début de l'électrolyse effectuée sous 500 mA,

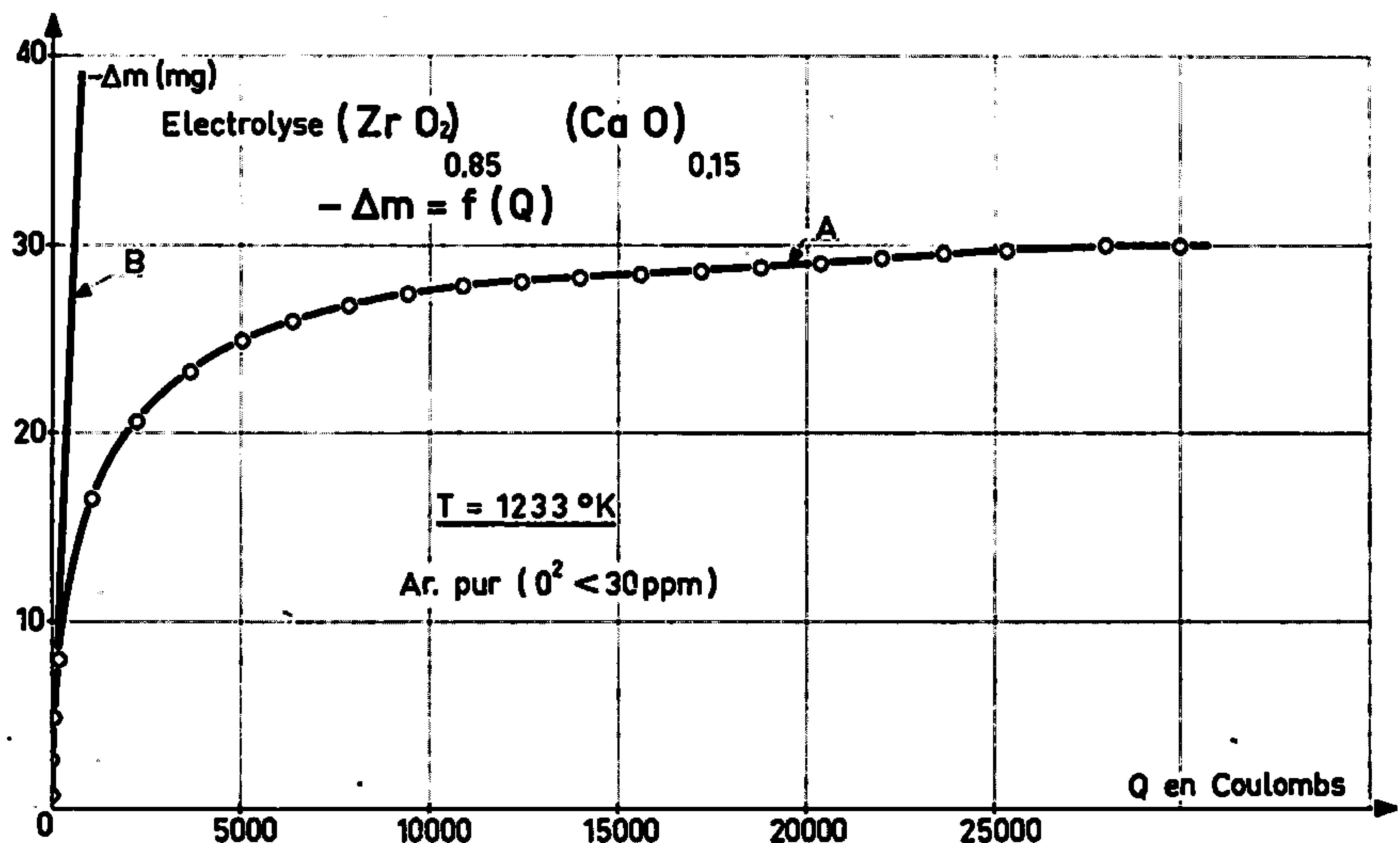


Fig. 1. — Variation de masse durant l'électrolyse sous argon de $(ZrO_2)_{0,85}(CaO)_{0,15}$ à 1233°K.

on observe corrélativement une perte de masse et un dégagement d'oxygène. On arrête l'électrolyse quand la variation de masse par unité de temps s'annule : on observe alors que le taux d'oxygène dans l'argon a repris sa valeur constante initiale (30.10^{-6}).

Du point de vue de l'électrolyse, l'existence d'une réaction d'oxydation du type ([6]) :



$$(1)\qquad O_0^x \rightarrow \frac{1}{2}O^2 + 2e + V_0^{++}$$

correspondant au couple rédox O^{2-}/O^2, conduit à une perte de masse de la forme

$$(2)\qquad \Delta m = -\frac{t_i M}{4F}\Delta C,$$

O_0^x représente l'anion O^{2-} en position normale dans le réseau, V^{++} est une lacune anionique dans le réseau, t_i représente le rapport faradaïque,

c'est-à-dire dans le cas considéré d'un électrolyte solide où les porteurs sont uniquement de type ionique ou électronique, le nombre de transport ionique du matériau; M est le poids moléculaire de l'oxygène; F le faraday; Δm et ΔC les variations de masse et de charges concomitantes.

Les résultats expérimentaux sont groupés dans la figure 1. En début d'expérience la perte de masse est proportionnelle à la quantité d'électricité traversant l'échantillon durant l'électrolyse. De plus, on constate une augmentation rapide du taux d'oxygène dans l'argon de circulation. L'application de la formule (2) conduit à un nombre de transport de 96 %

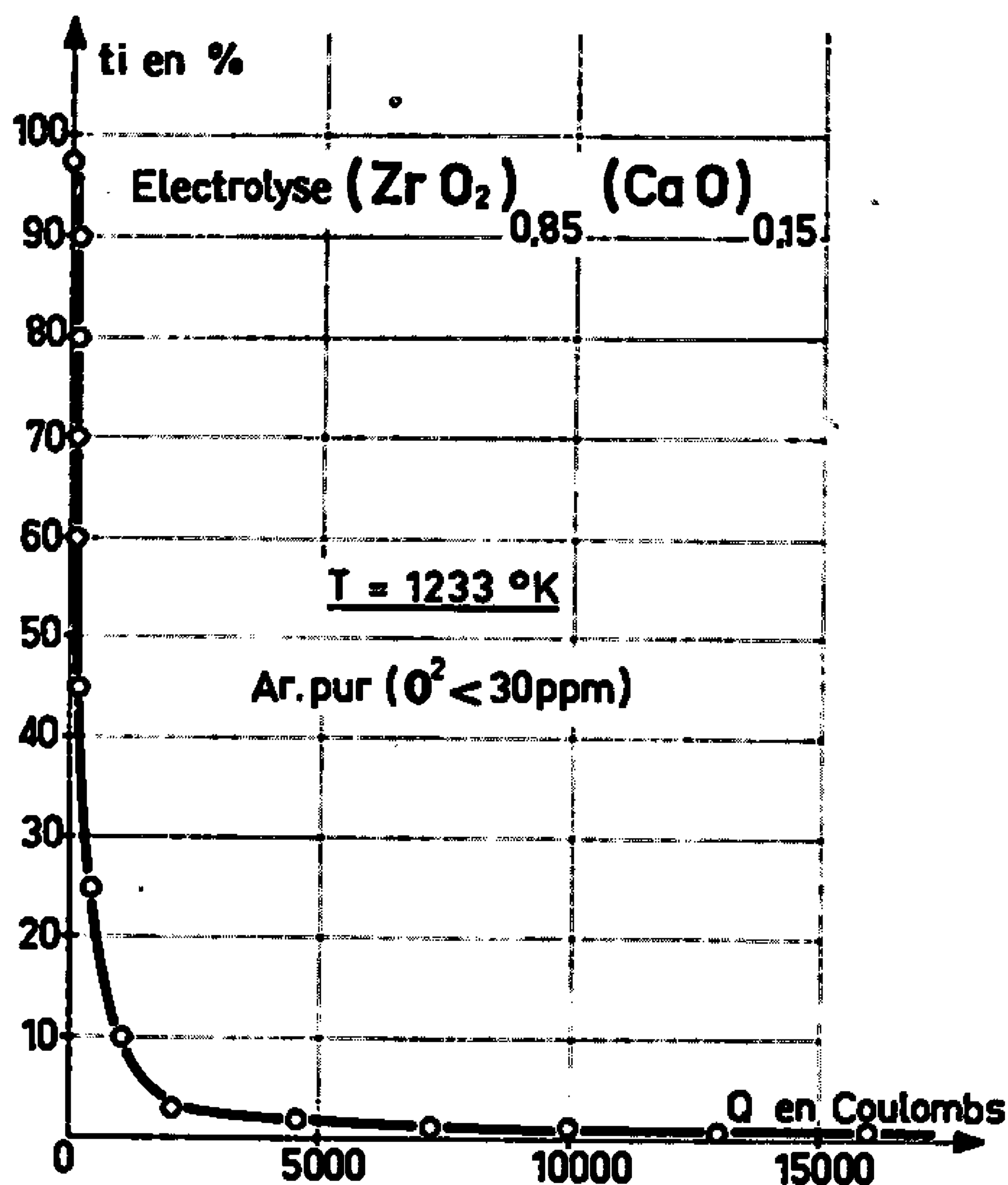


Fig. 2. — Variation du nombre de transport au cours de l'électrolyse.

très voisin de celui obtenu par la méthode de la pile de concentration sur ce matériau ([7]).

Par la suite, lorsqu'on poursuit l'électrolyse, la perte de masse devient moins rapide. Après 25 000°C elle est pratiquement nulle. Corrélativement le taux d'oxygène dans l'argon de balayage après avoir passé par un maximum, commence par décroître puis tend asymptotiquement vers le taux initial mesuré avant l'expérience.

La formule (2) appliquée de façon différentielle, permet de calculer, en fonction du nombre de coulombs d'électrolyse, le rendement faradaïque anodique, c'est-à-dire le nombre de transport ionique du matériau dans la région anodique contiguë à l'anode électrochimique. La courbe de la figure 2 met en évidence pour la zircone-chaux le passage, en cours d'électrolyse, d'une ionicité prépondérante à une électronicité totale. Par ailleurs, le matériau obtenu après refroidissement sous argon purifié

présente l'aspect caractéristique des zircones noires. Par ailleurs, l'électrolyse de l'échantillon sous oxygène n'entraîne pas de variation de masse. L'oxydation des O^{2-} est alors compensée par une réduction de l'oxygène à la cathode.

En résumé, cette étude thermogravimétrique précise quantitativement la nature du mécanisme d'oxydation anodique des zircones stabilisées. Elle constitue, en outre, une méthode de détermination du nombre de transport ionique de ces matériaux sous faible pression d'oxygène. De plus, elle permet de caractériser le type de conductivité des zircones noires. La zircone noire, sous-stœchiométrique, apparaît être un semi-conducteur à conductivité entièrement électronique. En cours d'électrolyse la cathode électrochimique dans les électrolytes solides n'est donc pas localisée à l'interface céramique-métal, mais est constituée par la région interphase zircone noire-zircone blanche, région dans l'étendue de laquelle la part de conduction ionique passe de l'unité à zéro. Corrélativement, la part de conduction électronique passe de zéro à l'unité.

(*) Séance du 19 juin 1967.

(1) J. Besson, C. Deportes, M. Kleitz, *Les piles à combustibles*, Éditions Technip, Paris, 1965.

(2) A. M. Anthony, A. Guillot, T. Sata et J. L. Bourgeois, *Rev. intern. Hautes Tempér. et Réfract.*, 3, n° 2, 1966, p. 147-157.

(3) M. Guillou, J. Millet, M. Asquiedge, N. Busson, M. Jacquin et S. Palous, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 616.

(4) M. Guillou, J. Millet et S. Palous, *C. I. T. C. E.*, Schloss-Elmau, 1967.

(5) J. Weissbart et R. Ruka, *J. Electrochem. Soc.*, 109, n° 8, 1962, p. 723.

(6) Les notations utilisées sont celles proposées par F. A. Kröger, *The Chemistry of Imperfect crystals*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1964.

(7) C. Deportes, *Rev. gén. Electr.*, 76, n° 1, 1967, p. 50-57.

(Direction des Études et Recherches de l'Électricité de France, 17, avenue de la Libération, Clamart, Hauts-de-Seine.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Utilisation d'une source haute fréquence pour révéler la structure métallographique d'un alliage.* Note (*) de M. **Henri Triché**, **Guy Pitet** et **Guy Ferré**, présentée par M. Paul Pascal.

La structure métallographique d'un alliage peut être révélée en utilisant une décharge haute fréquence à la pression atmosphérique. On utilise un auto-oscillateur symétrique. On effectue la décharge entre l'extrémité d'un fil métallique et la surface polie de l'alliage recouverte d'une goutte d'électrolyte.

L'appareil utilisé pour faire apparaître la structure est un générateur d'étincelles H. F. pourvu d'un seul circuit oscillant et fonctionnant sur le type auto-oscillateur symétrique dont le tube travaille en classe C. L'alimentation filtrée comprend un transformateur 110-800 V et sa puissance est de l'ordre de 80 W. Comme dans tous les générateurs H. F. la puissance de travail est assez difficile à mesurer parce que la charge est essentiellement variable : d'après nos estimations elle est de l'ordre de la dizaine de watts. D'après la relation classique entre la tension et la longueur de l'étincelle les tensions de pointe dans l'espace entre les électrodes sont de l'ordre de 20 000 V, pendant la décharge.

Lorsque l'étincelle est amorcée la fréquence de travail est imposée par le secondaire, elle est stable, un condensateur permet de la régler à sa valeur optimale pour chaque expérience entre 8 et 16 MHz.

Dans diverses expériences, nous avons observé l'apparition de la structure, directement, par action de l'étincelle H. F. sur l'alliage, mais dans ces conditions l'étincelle a tendance à passer préférentiellement par certains points très localisés des constituants. La surface totale du grain n'étant pas régulièrement utilisée, la révélation des structures n'est pas fidèlement reproductible.

Par contre, si l'on dépose au préalable sur la surface de l'alliage à étudier une goutte d'électrolyte (eau ordinaire, solution aqueuse de NaCl ou de $ZnSO_4$, etc.) l'attaque s'étend à toute la surface des grains et la structure de l'alliage est facilement mise en évidence en quelques dizaines de secondes. Le choix de l'électrolyte est fonction de la nature de l'alliage : dans le cas des aciers hypo-eutectoïdes par exemple, la solution aqueuse de NaCl donne de bons résultats.

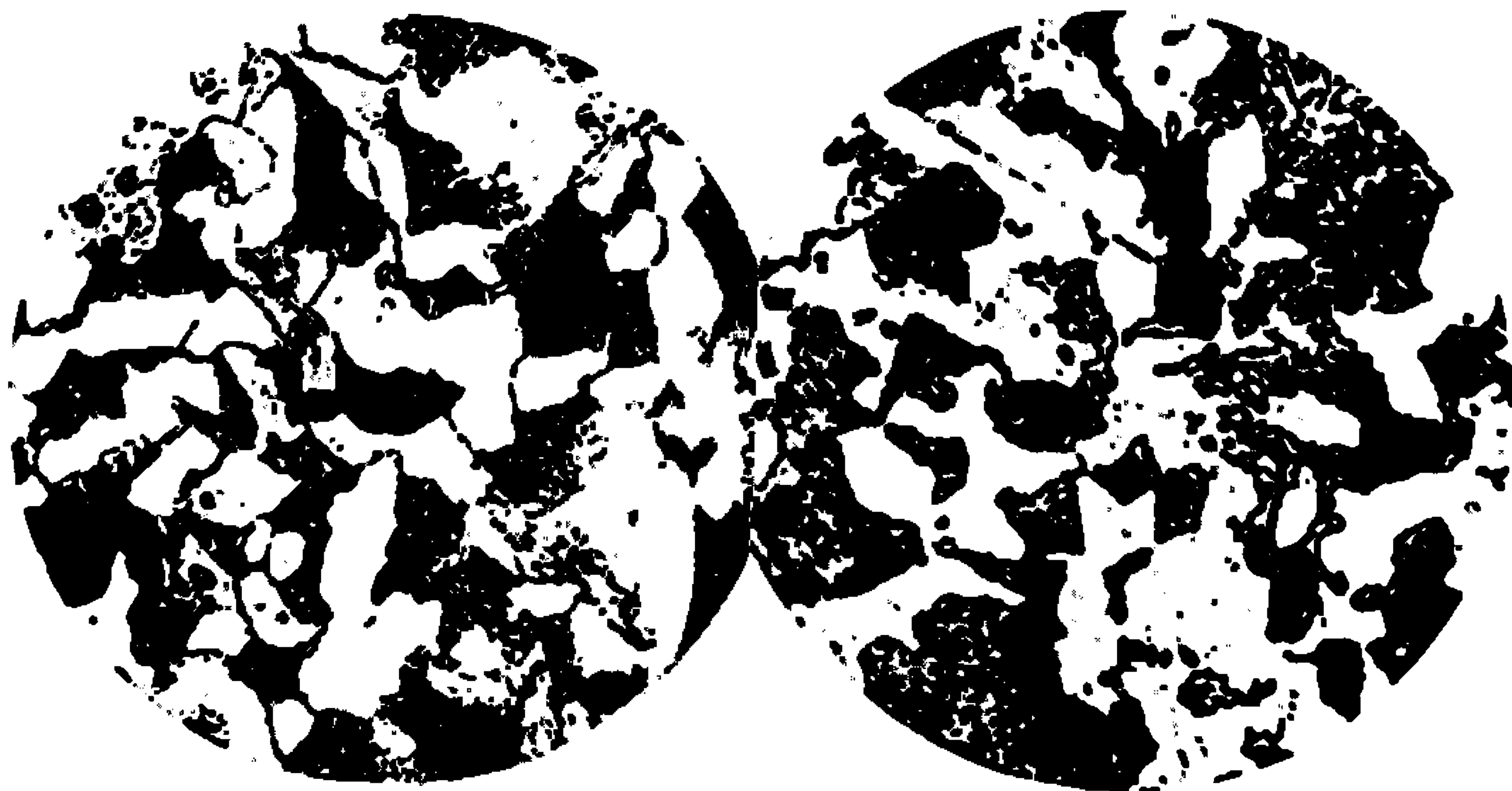
L'électrode supérieure est un fil métallique (cuivre, fer, tungstène par exemple); on constate que la forme de la décharge joue un rôle important.

L'étincelle passe entre l'extrémité du fil et la surface de la solution. Lorsque la décharge a un aspect bleuté l'attaque de l'échantillon est ponctuelle : elle se localise à quelques grains peu nombreux si bien que la structure n'est pas mise en évidence. Par contre, en augmentant la longueur de l'espace entre les électrodes la décharge devient très large et brillante et particulièrement apte à révéler les structures. Comme pour les autres

méthodes d'ailleurs, il y a un temps optimal pour l'attaque qui est ici de l'ordre de quelques dizaines de secondes.

Lorsqu'on augmente encore la longueur de la décharge la brillance de l'étincelle H. F. diminue : on distingue un point de départ à la base de l'électrode supérieure qui se subdivise en filets à peine visibles aboutissant au périmètre de la goutte.

Le temps nécessaire à l'attaque dépend de la nature de l'alliage. Pour un acier mi-dur de structure ferrite-perlite, en présence de solution aqueuse de chlorure de sodium, il est de l'ordre d'une minute : la perlite est attaquée et la structure lamellaire apparaît. Pour un laiton à deux phases α et β



Attaque chimique. Attaque H. F.
Acier hypo-eutectoïde.

il est notablement plus court en présence de la même solution de chlorure de sodium et il devient même possible de faire apparaître la structure simplement avec de l'eau ordinaire.

Les images obtenues au moyen de l'étincelle H. F. sont comparables à celles obtenues par voie chimique, comme le montrent les photographies ci-dessus. Toutefois, en ce qui concerne les aciers, on constate que la limite des grains de ferrite n'apparaît pas aussi facilement, tandis que pour les laitons à deux phases α et β, le constituant β apparaît en bleu plus ou moins foncé, le constituant α restant inattaqué sans que la limite des grains n'apparaisse nettement dans les conditions expérimentales de nos recherches préliminaires.

Par un procédé mixte mettant en jeu à la fois le réactif d'attaque chimique et l'étincelle H. F. la structure obtenue est la résultante des deux modes d'action (action chimique et action de décharge H. F.) : pour un laiton le constituant β apparaît bleuté tandis que la limite des grains α est mise en évidence.

Nous avons pensé que l'attaque H. F. pouvait être considérée comme une attaque chimique par le réactif qui prend naissance au cours du passage de l'étincelle à travers l'électrolyte. Mais si l'on place sur un alliage convenablement poli l'électrolyte préalablement traité par une décharge H. F., on n'observe qu'une action très faible, extrêmement lente.

L'hypothèse du réactif « naissant » constitué par des radicaux particulièrement actifs à durée de vie brève, engendrés extemporanément lors du passage de l'étincelle, ne doit pas être cependant écartée. Mais il nous semble que la H. F. joue un rôle propre, direct et important et que le procédé décrit implique un mécanisme différent à la fois du processus chimique et de celui de la pulvérisation ionique sous pression réduite qui utilise une tension constante.

Enfin la puissance mise en jeu dans l'espace inter-électrode joue un rôle important : si elle est faible l'attaque est ponctuelle et une dizaine de watts sont nécessaires pour révéler facilement la structure.

En résumé, l'attaque H. F. est comparable à l'attaque chimique, mais avec une tendance moins marquée à faire apparaître les limites des grains du constituant non attaqué.

(*) Séance du 12 juin 1967.

(*Laboratoire de Spectrographie-Métallurgie, Faculté des Sciences,*
118, *route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne*
et *Laboratoire de Chimie analytique,*
Faculté Mixte de Médecine et de Pharmacie,
31, *allées Jules-Guesde, Toulouse, Haute-Garonne.*)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Application de l'essai de compression interrompue à la distinction, dans le fer électrolytique, entre la restauration, la recristallisation par migration des joints et la recristallisation par germination.* Note (*) de M. JEAN-PIERRE HILGER, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude, à différentes températures, des variations de la limite élastique en fonction du temps, permet, dans le cas du fer électrolytique, de distinguer clairement la restauration de la recristallisation et, de façon un peu moins nette, les deux processus de recristallisation (¹).

Comme dans le cas de l'essai de traction interrompue (²), nous désignons par F la limite élastique de l'échantillon écroui et non recuit, et par L la limite élastique après recuit. Si L_0 est la limite élastique avant écrouissage, le rapport $x = (F - L)/(F - L_0)$ représente l'état d'écrouissage résiduel du métal entre l'état d'écrouissage maximal $L = F$ et son état initial $L = L_0$.

Les figures 1, 2 et 3 représentent les variations de x en fonction de la durée du recuit aux températures de 450, 500 et 550°C pour des taux de compression de 25, 40, 50, 55 et 60 %. Elles permettent de distinguer la

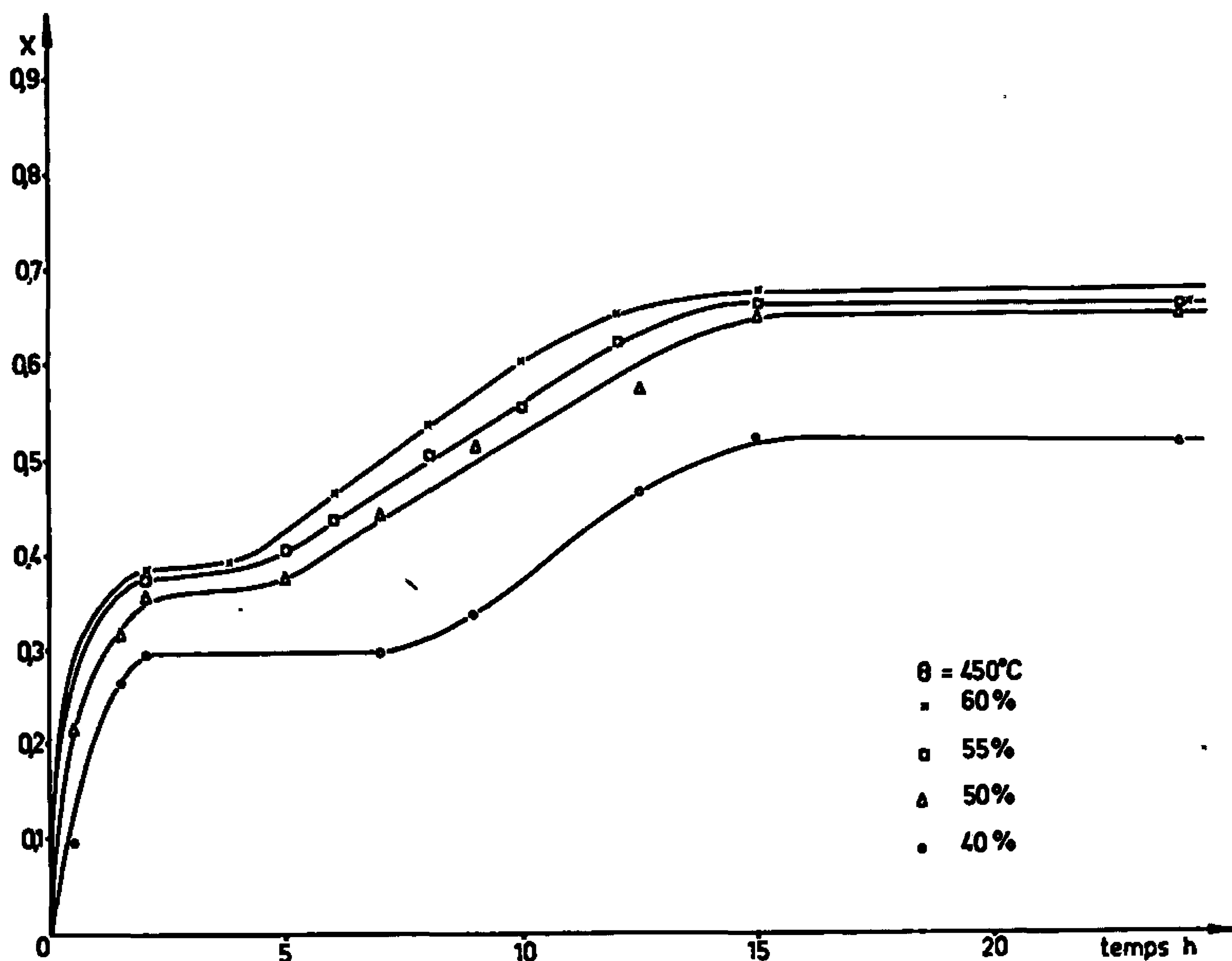


Fig. 1. — Courbes isothermes de variations de $x = (F - L)/(F - L_0)$ (L_0 étant la limite élastique de l'échantillon avant écrouissage, F après écrouissage et L après écrouissage et recuit) en fonction du temps de recuit t à 450°C pour des taux de compression de 40, 50, 55 et 60 %.

restauration qui intervient, dès le début du recuit, avec une vitesse élevée décroissant avec le temps ([3]), de la recristallisation qui ne se produit, avec une vitesse croissant depuis la valeur zéro ([3]), qu'après une période d'incubation d'autant plus grande que la température est plus basse et que le degré d'écrouissage est plus faible. A 450°C, pour un taux d'écrouissage de 40 %, la restauration et la recristallisation sont très bien séparées

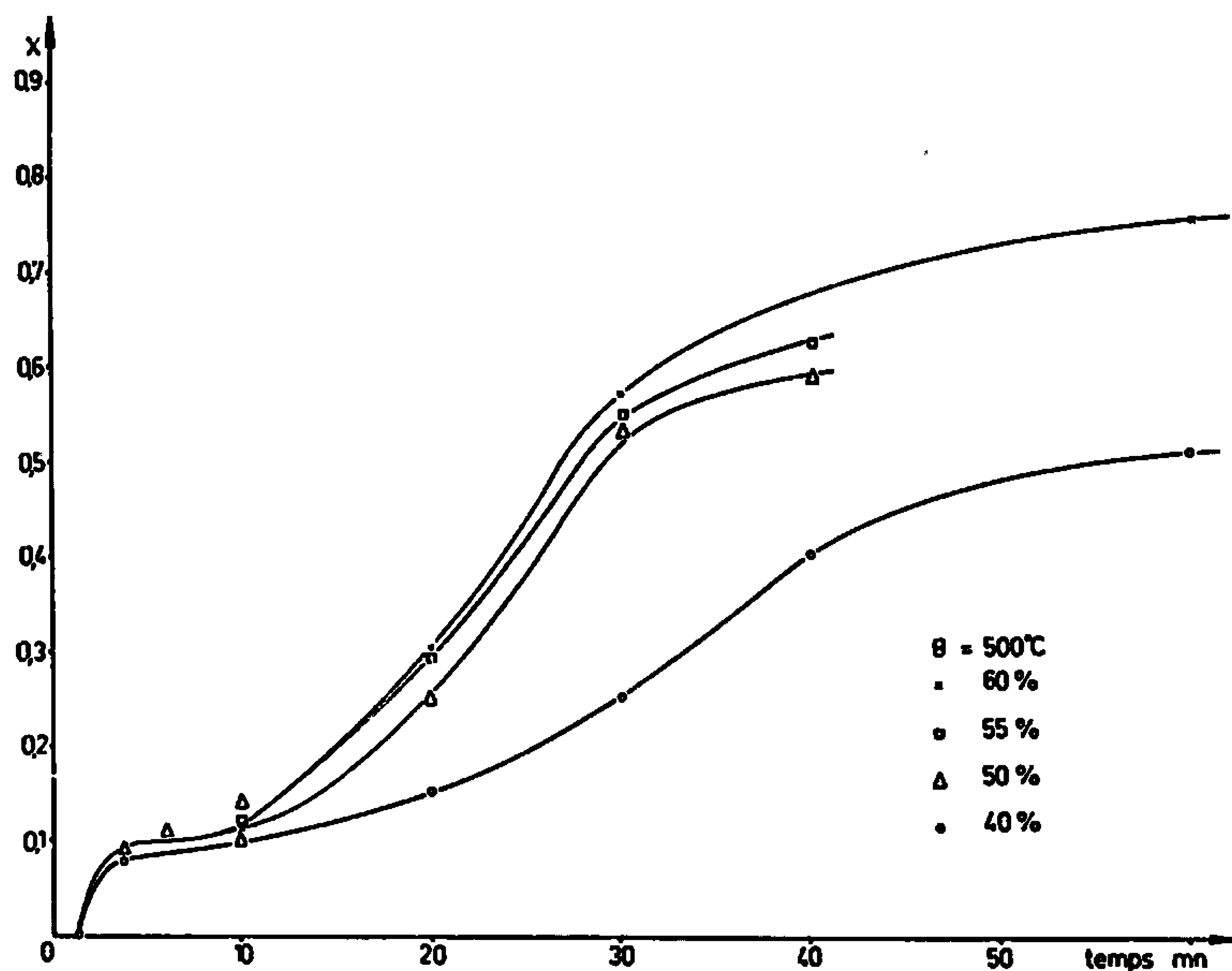


Fig. 2. — Isotherme 500°C; $x = f(t)$.

dans le temps et le palier d'incubation est très net. A 550°C, les deux phénomènes se superposent partiellement et l'on n'observe plus de véritable palier.

L'examen micrographique des échantillons nous a permis de confirmer que l'un ou l'autre des processus de recristallisation s'amorce dès la fin du palier (*fig.* 1 et 5 *a*). Il montre également (micrographies, *fig.* 4 et 5) qu'à 450°C, comme d'ailleurs à 700°C ([1]), le processus de recristallisation par migration des joints intervient seul aux taux de compression inférieurs à 50 % et la recristallisation par germination aux taux supérieurs à 55 %. Entre ces valeurs du taux de compression, les deux processus de recristallisation se superposent.

Les figures 1, 2 et 3 montrent que ces deux processus se distinguent par la position des courbes $x = f(t)$ pour les durées de recuit t élevées. Les courbes qui représentent le phénomène de recristallisation par germination seul (55 et 60 %) sont très voisines et situées nettement au-dessus

de la courbe qui correspond au processus de recristallisation par migration des joints seul (40 %). La courbe correspondant au taux intermédiaire de 50 % se rattache plutôt aux deux premières.

D'autre part, on voit que plus la température est élevée, plus l'état final du métal se rapproche de son état initial de référence caractérisé

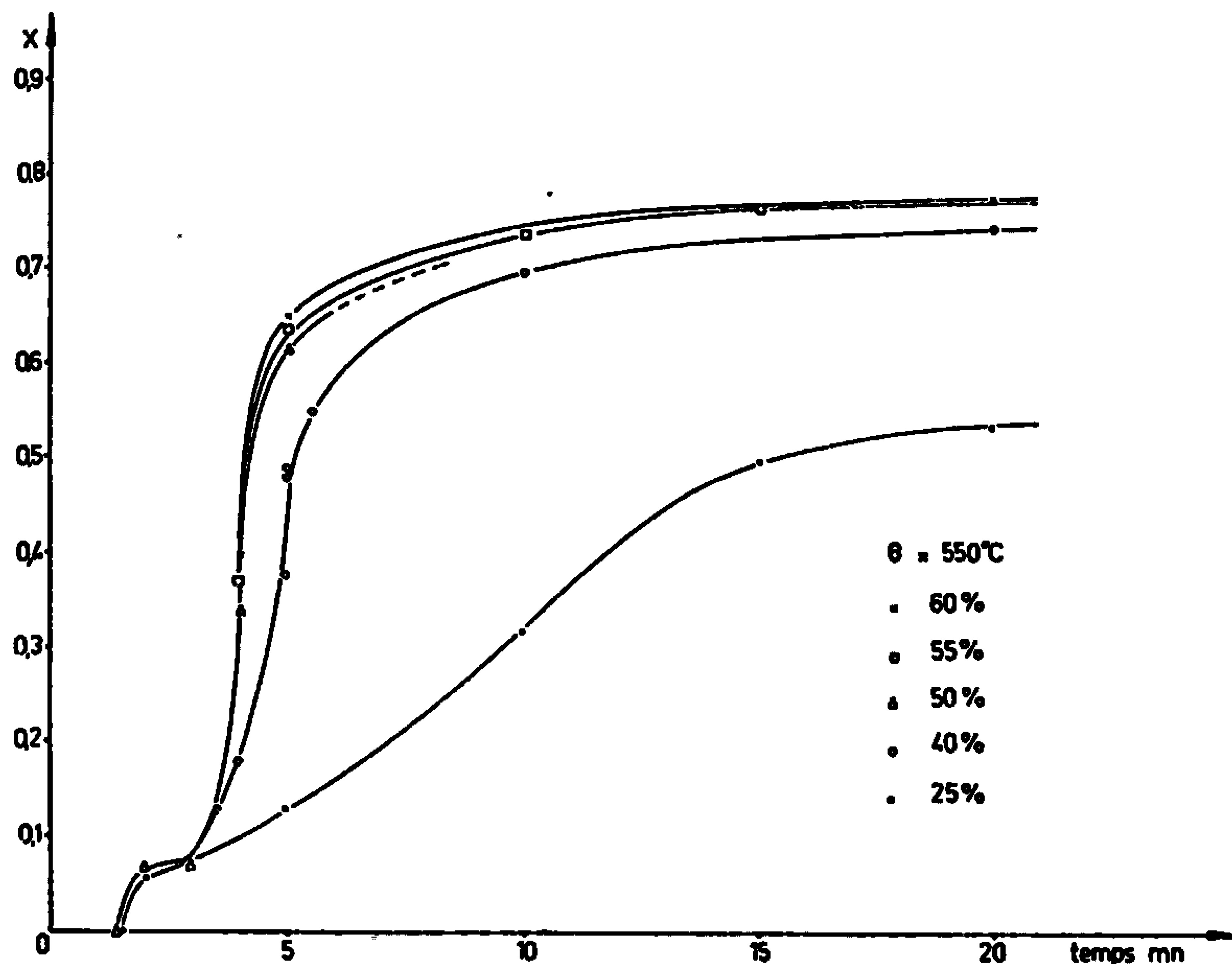


Fig. 3. — Isotherme 550°C; $x = f(t)$.

par $x = 1$. Cependant, à 550°C, cet état n'est pas encore atteint puisque x vaut seulement 0,78. Il faut opérer à une température supérieure à 600°C pour que cet état initial soit atteint par recristallisation.

Notre étude met en évidence l'extrême sensibilité de la limite élastique au phénomène de restauration et au début des phénomènes de recristallisation. Le paramètre $x = (F - L)/(F - L_0)$ que nous avons utilisé

Explication de la Planche.

Fig. 4. — Migration des joints.

(*a*) Écrouissage 40 %; attaque au nital avant et après un recuit de 15 h à 450°C.
(*b*) Même plage après un léger repolissage et une nouvelle attaque au nital.

Fig. 5. — Germination.

(*a*) Écrouissage 60 %; recuit de 6 h à 450°C; attaque au nital.
(*b*) Écrouissage 60 %; recuit de 24 h à 450°C; attaque au nital

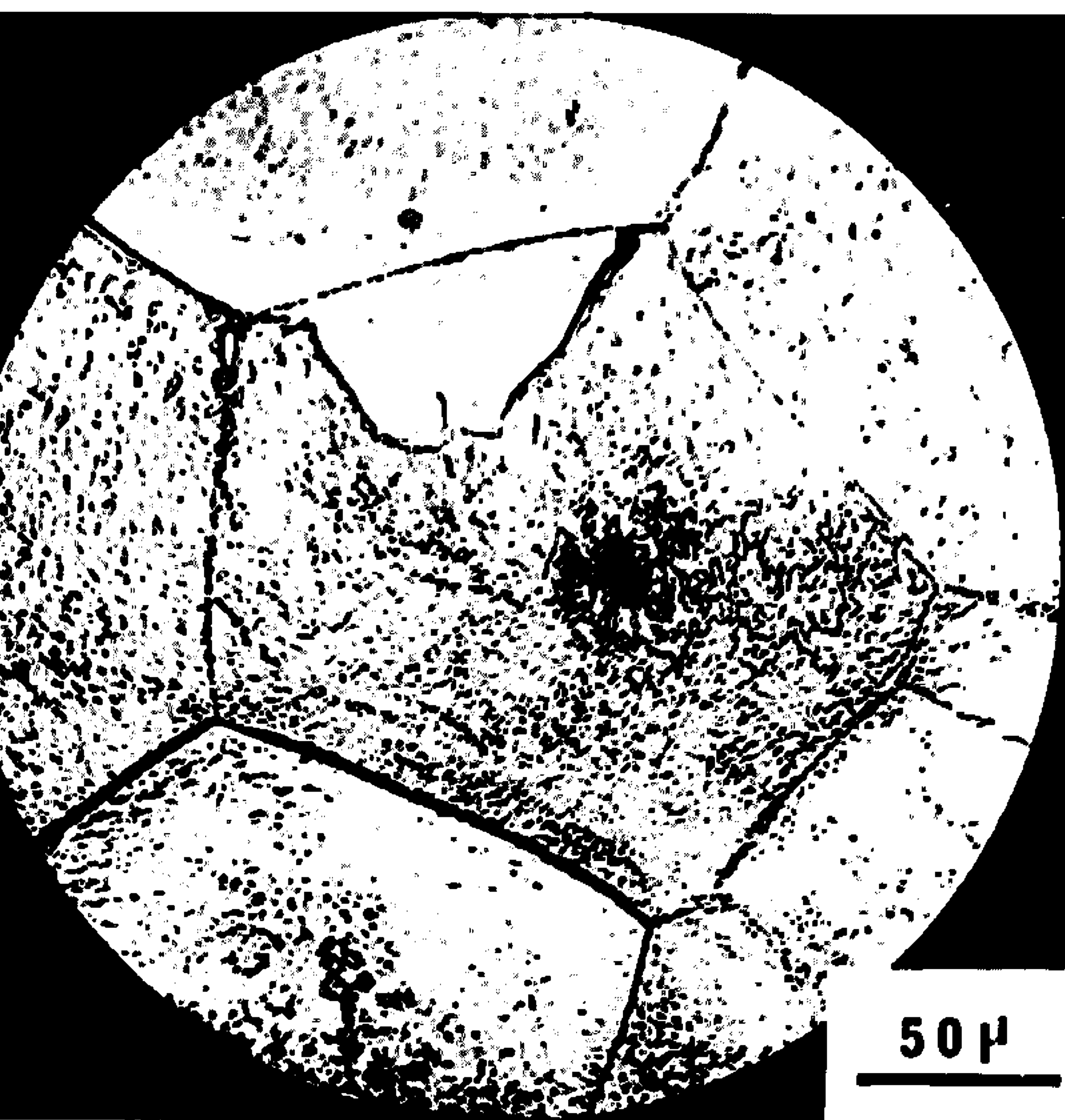


Fig. 4 *a*.

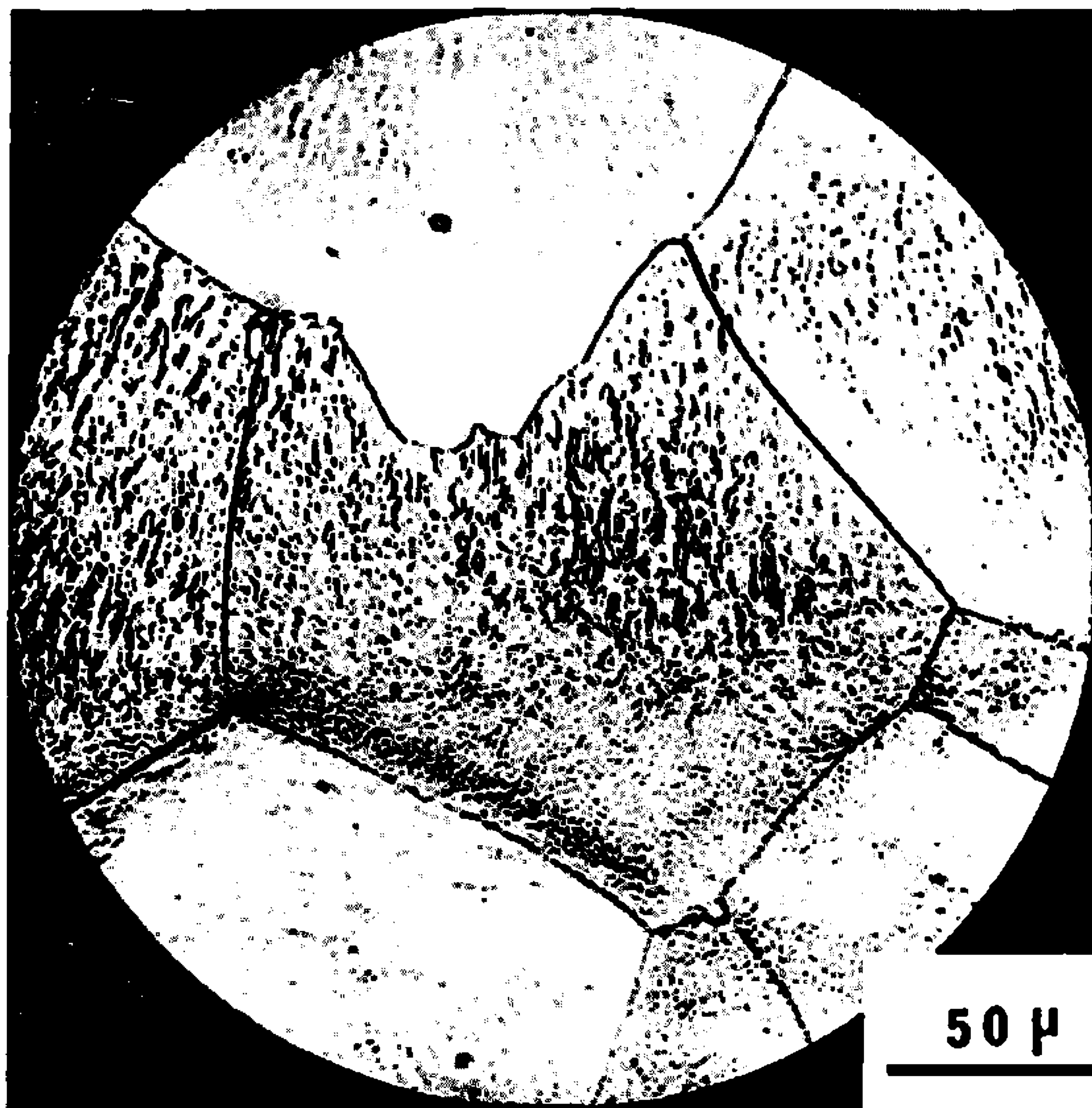


Fig. 4 *b*.

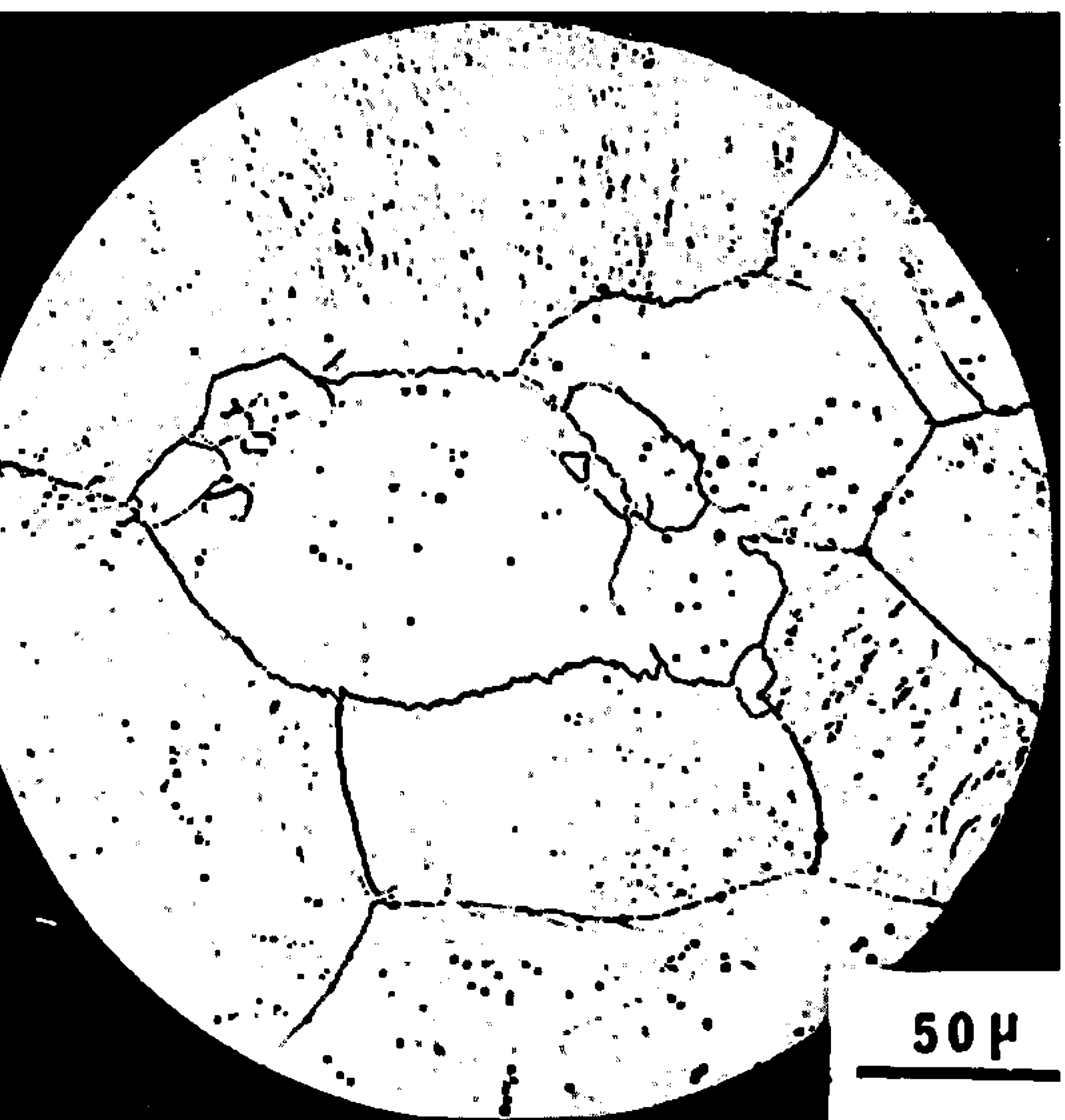


Fig 5 *a*.

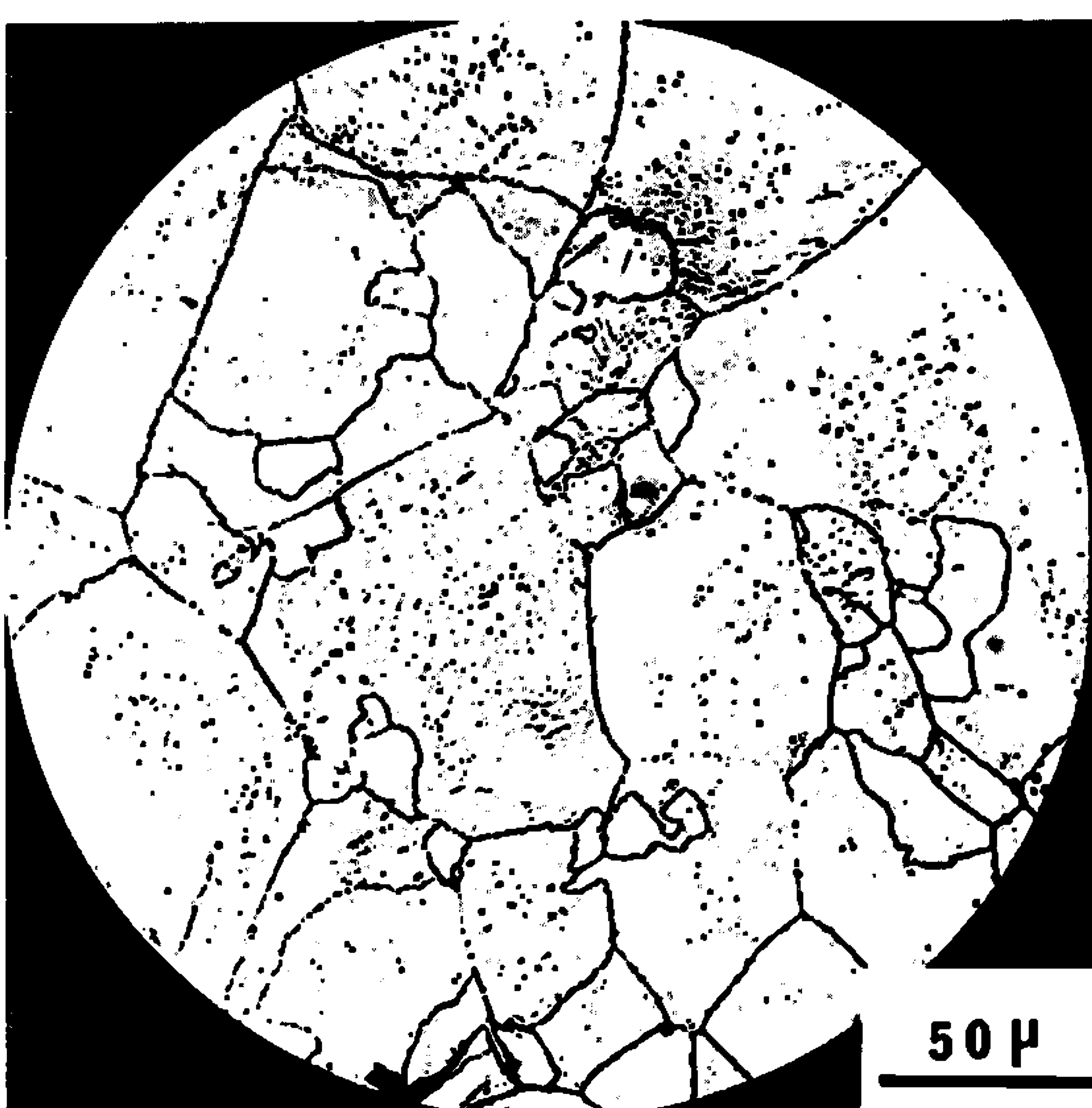


Fig. 5 *b*.

représente toujours de façon convenable l'avancement de la restauration. En ce qui concerne la recristallisation, il ne peut le faire que si, dans l'état final, les dimensions moyennes des cristaux sont voisines de celles de l'état intial. La figure 1 de notre Note précédente ([1]) montre que cette condition est bien remplie pour les taux de compression allant de 40 à 60 % que nous avons utilisés.

(*) Séance du 12 juin 1967.

([1]) J. P. Hilger, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 560.

([2]) J. P. Hilger et R. Faivre, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2108.

([3]) J. G. Byrne, *Recovery, Recrystallization and grain growth Macmillan Series in Materials Science*, New-York, 1965, p. 40 et 60.

(Laboratoire de Métallurgie et de Chimie du Solide
de la Faculté des Sciences de Nancy associé au C. N. R. S. sous le n° 26,
Groupe de Métallurgie physique E.N.S.M.I.M.,
parc de Saurupt, Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

MÉTALLURGIE. — *Mesures d'énergie libérée au cours du recuit d'échantillons de béryllium irradié par des neutrons* à 77°K. Note (*) de MM. **Emmanuel Bonjour, Jean-Claude Nicoud** et **Jean Delaplace**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des mesures d'énergie libérée au cours du recuit d'échantillons de béryllium irradié par des neutrons à 77°K mettent en évidence trois stades de restauration : de 85 à 145°K (stade II), de 145 à 210°K (stade III), de 210 à 320°K (stade IV). On envisage deux hypothèses pour l'interprétation du stade IV : disparition des lacunes sur des puits ou recuit des interstitiels sur les lacunes immobiles.

Nous avons effectué des mesures d'énergie libérée au cours du recuit d'échantillons de béryllium irradié par des neutrons à 77°K. Nous avons utilisé le dispositif calorimétrique réalisé par la Section PCBT du Centre d'Études nucléaires de Grenoble (¹).

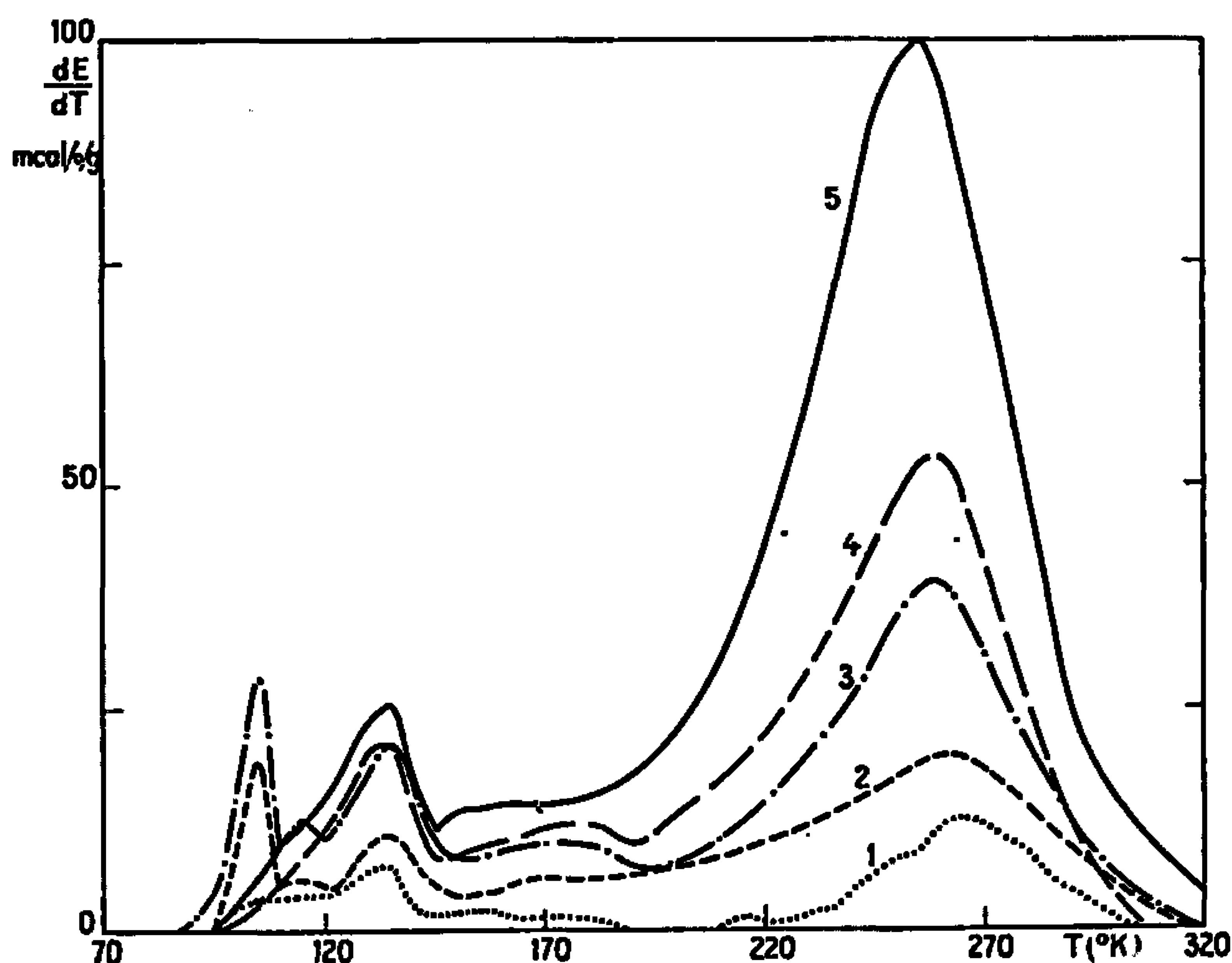


Fig. 1. — Variation de l'énergie libérée au cours du recuit d'échantillons de béryllium irradiés à 77°K par des neutrons.

(1) $0,88.10^{18}$ n.rap./cm².
(2) 1,25 »
(3) 3,80 »
(4) 5,30 »
(5) 11,0 »

Le béryllium étudié est du béryllium « Péchiney SR » dont la teneur en impuretés est voisine de 0,15 %.

Sur la figure 1 nous avons représenté l'énergie libérée dE/dT au cours du réchauffage en fonction de la température pour différentes valeurs du flux comprises entre 1.10^{18} et 1.10^{19} n.rap./cm². On distingue trois stades principaux de restauration, de 85 à 154°K (stade II), de 145 à 210°K

(stade III), de 210 à 320°K (stade IV). Ces stades présentent une sous-structure. Lorsque le flux augmente on observe une saturation rapide du stade II B alors que l'énergie libérée au cours du stade IV augmente de façon sensiblement linéaire avec le flux.

Ces résultats sont en tous points semblables à ceux obtenus par des mesures de résistivité électrique (*fig.* 2) ([2]) si ce n'est un décalage en température d'environ 10°C dû à la différence entre les techniques de réchauffage.

Le tableau I donne, pour deux valeurs du flux, l'énergie E libérée au cours des stades II B, III et IV, les variations correspondantes $\Delta\rho$ de la résistivité électrique et les valeurs du rapport $E/\Delta\rho$.

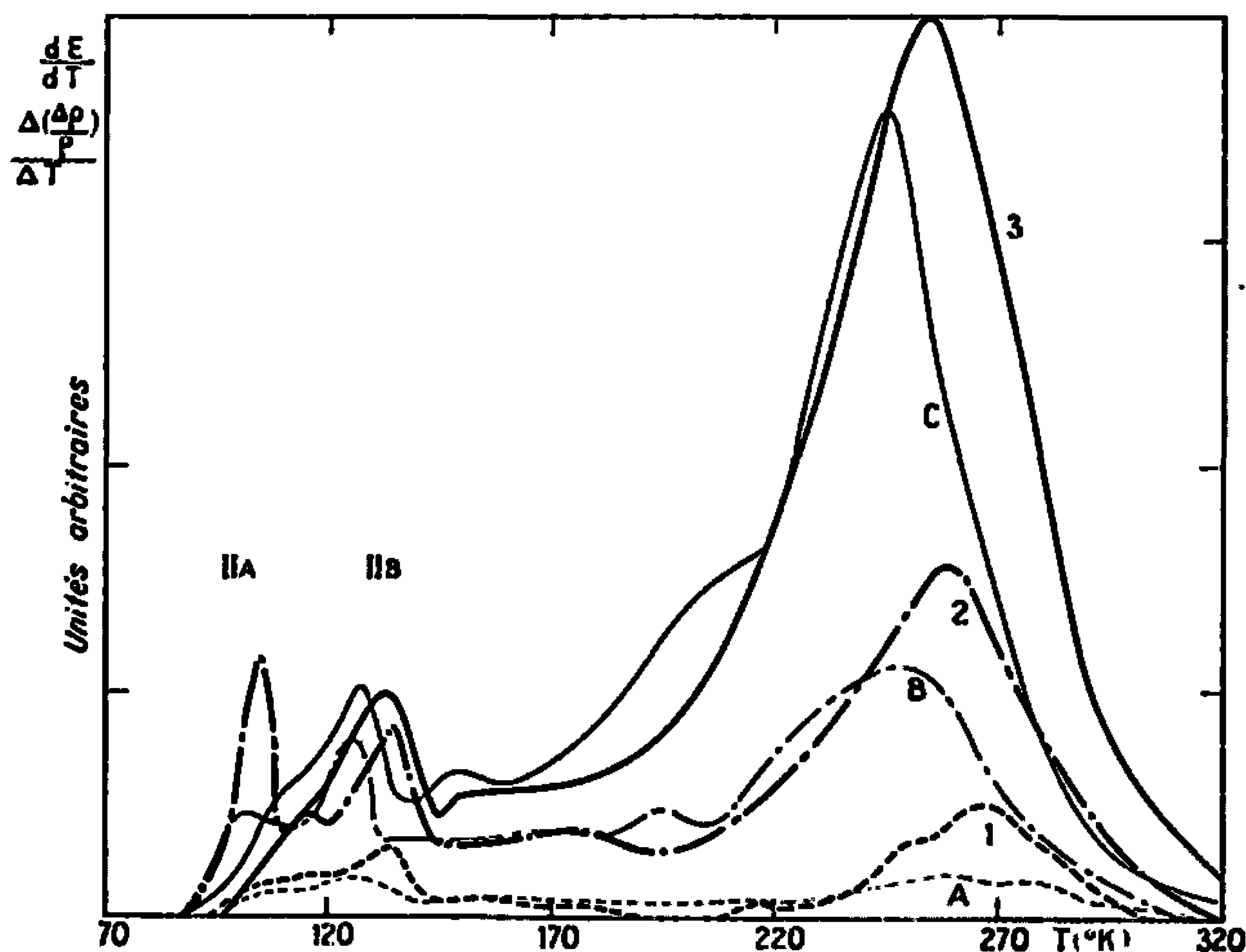


Fig. 2. — Comparaison de la restauration de la résistivité électrique et de la variation de l'énergie libérée au cours du recuit d'échantillons de béryllium irradiés à 77°K par des neutrons.

Énergie libérée :	(1)	$0{,}88.10^{18}$ n.rap./cm².	
	(2)	3,80	»
	(3)	11,0	»
Résistivité :	(A)	$0{,}46.10^{18}$ n.rap./cm².	
	(B)	3,00	»
	(C)	10,0	»

Les résultats obtenus par résistivité ([2]) nous ont amenés à attribuer le stade IV à la disparition des défauts du type lacunaire sur des puits, dislocations par exemple.

L'énergie de formation E_F des lacunes dans le béryllium n'est pas connue. On peut en déterminer une valeur approchée à partir de l'énergie d'autodiffusion $E_A = 1{,}6$ eV ([3]). Nous avons pris $E_F = 0{,}8$ eV. Dans le cas d'une irradiation de 1.10^{19} n.rap./cm² (tableau I) l'énergie libérée au cours du stade IV permet de déterminer une concentration en lacunes de 0,29 at. %. Connaissant la variation correspondante de la résistivité on en déduit pour valeur de la contribution des lacunes sur la résistivité,

TABLEAU I.

	Flux (n.rap./cm²)	Stade II B. E (cal/g)	Δρ (μcm)	$\frac{E}{\Delta\rho}$ $\left(\frac{\text{cal/g}}{\mu\Omega.\text{cm}}\right)$	Stade III. E.	Δρ.	$\frac{E}{\Delta\rho}$.	Stade IV. E.	Δρ.	$\frac{E}{\Delta\rho}$.
Énergie libérée...	1,1.10[19]	0,560	–	2,55	1,12	–	2,2	5,73	–	3,1
Résistivité.	1,0.10[19]	–	0,22		–	0,52		–	1,84	
Énergie libérée...	3,8.10[18]	0,425	–	2,5	0,544	–	2,1	2,08	–	2,9
Résistivité.	3,0.10[18]	–	0,17		–	0,26		–	0,73	

6,3 μΩ.cm/% at., valeur comparable à celles déterminées dans les autres métaux. Le même calcul effectué en supposant que le stade IV est dû au recuit d'interstitiels sur les lacunes immobiles et en prenant pour énergie de formation d'une paire 5 eV conduit à une concentration en défauts de 0,046 % at. On en déduit pour valeur de la contribution des paires sur la résistivité 40 μΩ.cm /% at. Ce résultat est très supérieur aux valeurs communément admises.

Des calculs théoriques donnent pour valeur de la contribution des lacunes sur la résistivité du béryllium 0,652 ([4]) et 0,296 ([5]) μΩ.cm/% at., valeurs inférieures d'un ordre de grandeur à celles que nous avons déterminées.

D'après ces résultats il semblerait que le stade IV soit dû à la disparition des défauts du type lacunaire. Toutefois les seules valeurs de la résistivité des défauts sont insuffisantes pour conclure. En effet, il faut remarquer que le rapport E/Δρ déterminé pour les stades II B, III et IV est indépendant du flux et qu'il varie peu pour chaque stade. Par analogie avec l'aluminium ([6]) on peut expliquer ce résultat en supposant qu'un seul type de défauts est mobile dans les différents stades : l'interstitiel. Ceci suppose néanmoins que le rapport E/Δρ varie beaucoup avec la nature des défauts considérés.

(*) Séance du 8 mai 1967.

([1]) E. BONJOUR et col.., *Calorimètre différentiel à puissance compensée*-196/400°C. Note PCBT-CEN/G n° 125.66, Rapport C. E. A. (sous presse).

([2]) J. C. NICOUD, J. DELAPLACE et J. HILLAIRET, *Étude des défauts créés dans le béryllium par irradiation à basse température* (10e *Colloque de Métallurgie*, Saclay, 1966) (sous presse).

([3]) J. M. DUPOUY, J. MATHIE et Y. ADDA, *Mém. Sc. Rev. Mét.*, 63, 1966, p. 481.

([4]) E. REALE, *Phys. Lett.*, 2, 1962, p. 268.

([5]) L. I. VAN TORNE, *Phys. Stat. Sol.*, 18, 1966, p. 737.

([6]) K. ISEBECK et coll., *Phys. Stat. Soi.*, 17, 1966, p. 259.

(Département de Métallurgie,
Service de Recherches de Métallurgie physique et chimique,
et Section de Physicochimie et Basses températures,
Centre d'Études nucléaires de Grenoble,
chemin des martyrs, B. P. n° 269, *Grenoble, Isère.)*

MÉTALLURGIE. — *Purification par zone fondue de l'aluminium de première électrolyse*. Note (*) de MM. **Gilles Revel** et **Philippe Albert**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons purifié par zone fondue un aluminium de première électrolyse et avons ainsi obtenu un métal ayant une pureté supérieure à celle de l'aluminium 99,99 de double électrolyse. Les impuretés principales de ce nouveau métal ne sont pas les mêmes que celles du métal industriel, ce qui se traduit par des propriétés très différentes.

La purification a été conduite dans une installation à fonctionnement automatique déjà décrite ([1]). Nous avons d'abord fait subir au métal de première électrolyse deux traitements de cinq et dix passages de zone à une vitesse de déplacement de 20 mm/h. Le premier passage a été effectué sous un vide de 1.10^{-3} torr pour favoriser l'élimination des impuretés volatiles. Le traitement a été poursuivi sous argon à une pression de 30 torr.

Tableau I.

Principales impuretés recherchées.	Concentrations exprimées en 10^{-6} en poids dans l'aluminium de première électrolyse. Avant purification.	Après 5 + 5 passages de zone à 20 mm/h.	Après la deuxième électrolyse.
Ag	0,65	≦ 0,01	0,01
As	0,01	≦ 0,001	0,01
Co	4	≦ 0,1	–
Cr	8,5	4,5	0,07
Cu	42	0,015	34
Fe	2 100	3,8	12
Ga	160	1,7	1
Mn	8	4	0,1
Na	3,6	≦ 0,01	1
Ni	2	≦ 0,1	–
Sb	0,014	≦ 0,0005	0,04
Se	0,15	–	0,15
Si	300	0,14	3 à 5
Th	0,03	≦ 0,001	0,045
U	1,7	≦ 0,0001	–
W	0,17	0,08	0,0024
Zn	140	3,5	8
Somme des impuretés détectées	2 800	18	60

Les courbes de variation de la résistivité électrique le long des deux lingots ainsi obtenus montrent qu'au bout de cinq passages de zone le gradient de concentration limite est à peu près atteint pour l'ensemble des impuretés directes qui migrent en queue du barreau (*fig.* 1). La migration en tête du barreau des impuretés inverses passe inaperçue à cause de leur teneur relativement faible par rapport à la concentration globale en

impuretés du métal de départ. Nous avons ensuite purifié deux lingots identiques par cinq passages de zone à 20 mm/h. La partie la plus impure de l'un d'eux a été remplacée par de l'aluminium prélevé entre 150 et 300 mm de la tête de l'autre lingot. Le traitement a été poursuivi par cinq nouveaux passages de zone à 20 mm/h. Le barreau obtenu est largement purifié et nous pouvons admettre que pour ce métal de départ la purification limite par zone fondue est atteinte (*fig.* 1).

Les résultats des analyses par radioactivation ([2]) rassemblées dans le tableau I montrent qu'après traitement par zone fondue, la première moitié du lingot a une pureté supérieure à celle de l'aluminium de double

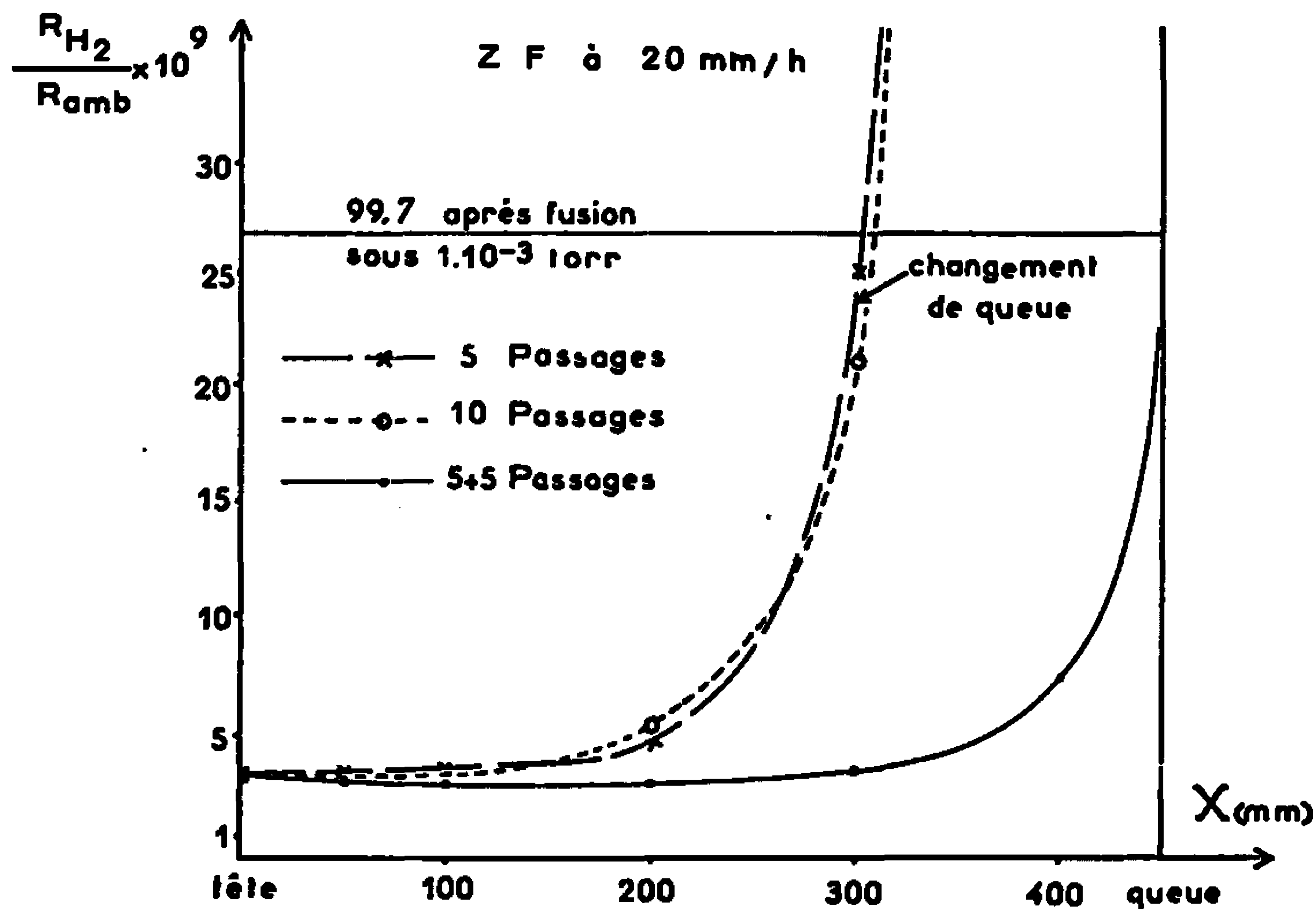


Fig. 1. — Efficacité de différents traitements de purification par zone fondue appliqués à un aluminium de première électrolyse.

électrolyse standard obtenu à partir du même métal de première électrolyse, mais surtout sa composition en impuretés est très différente de celle du métal industriel. Les teneurs en impuretés directes (cuivre, fer, silicium, etc.) sont nettement plus faibles dans le métal de zone fondue que dans le métal de double électrolyse. Par contre, les impuretés ayant un coefficient de partage défavorable (manganèse, chrome) sont relativement mal éliminées par zone fondue. Il nous a donc semblé intéressant d'étudier deux des propriétés de ce nouveau métal : sa recristallisation après déformation à basse température et sa résistance à la corrosion dans l'acide chlorhydrique 6 N.

Nous avons comparé la recristallisation de trois aluminiums d'origines et de compositions en impuretés différentes : l'aluminium industriel de double électrolyse, l'aluminium de zone fondue obtenu à partir du métal de première électrolyse et un aluminium de zone fondue obtenu à partir

d'un métal sélectionné de double électrolyse. Cet aluminium de zone fondue a une teneur globale en impuretés détectées inférieure à 1.10^{-6} [1].

Pour que les résultats de nos essais soient comparables aux travaux antérieurs faits au Laboratoire, nous avons adopté les conditions d'écrouissage, de recuit et d'observation à basse température qui y sont couramment utilisées [3].

Les courbes représentent la variation de la résistivité électrique en fonction de la température de recuit (*fig.* 2), montrent qu'après un premier stade d'évolution identique, correspondant à l'élimination des défauts

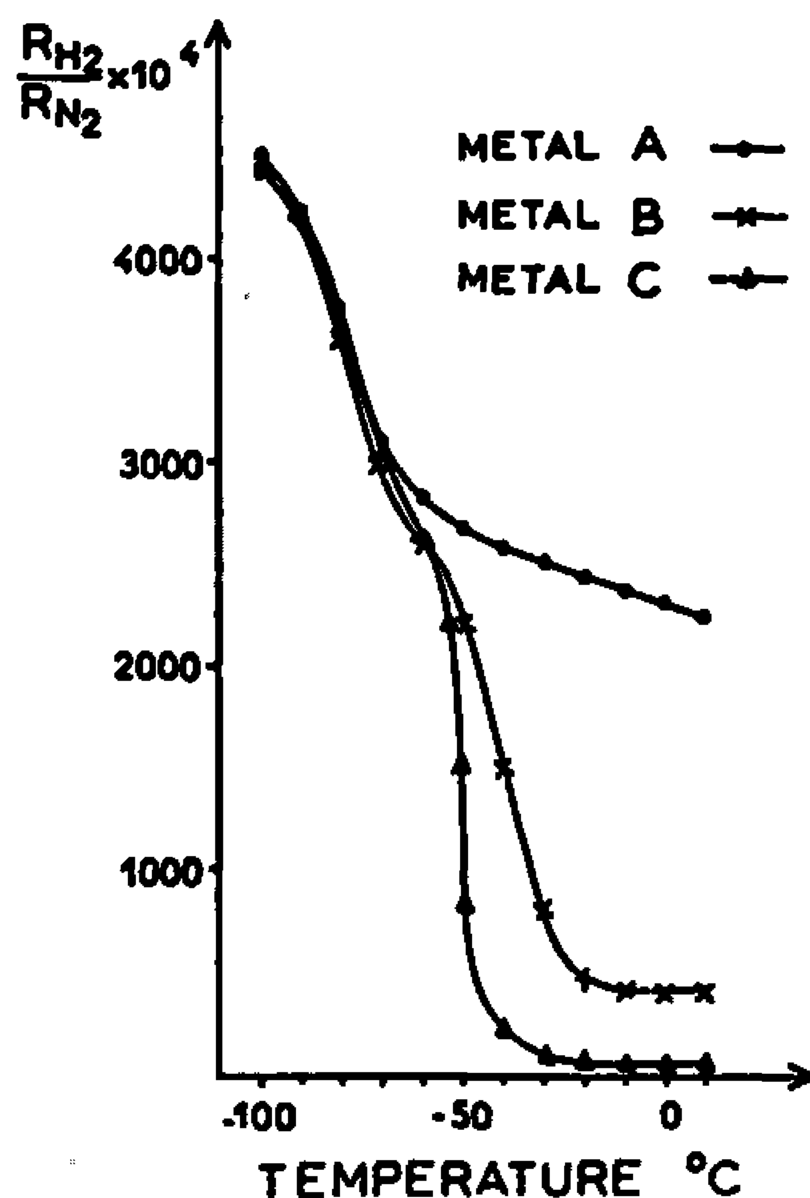


Fig. 2. — Variation de la résistivité électrique de trois échantillons d'aluminium polycristallins écrouis par laminage unidirectionnel dans l'azote liquide (taux de réduction : 97 %) et recuits successivement pendant 2 h à des températures croissantes de 10 en 10°C.

— le métal A est un aluminium industriel de double électrolyse.
— Le métal B est un aluminium de zone fondue obtenu à partir de l'aluminium de première électrolyse.
— Le métal C est un aluminium de zone fondue obtenu à partir d'un aluminium sélectionné de double électrolyse.

ponctuels, la recristallisation se développe à des vitesses différentes pour ces trois échantillons. L'aluminium de zone fondue le plus pur recristallise le plus rapidement. Cependant, le processus de la restauration de la résistivité électrique des deux métaux de zone fondue est très différent de celui du métal industriel.

Nous avons également comparé la résistance à la corrosion dans l'acide chlorhydrique des aluminiums étudiés. Des feuilles de 1 mm d'épaisseur, préparées par laminage de ces métaux, sont recuites 48 h à 600°C et refroidies lentement. La couche superficielle est décapée avant d'immerger ces plaquettes de 2 cm² de surface dans l'acide chlorhydrique distillé 6 N. La corrosion est suivie par perte de poids et par micrographie.

Nous constatons que l'aluminium de première électrolyse est entièrement corrodé en 80 h, l'aluminium de double électrolyse en 20 jours. Quant aux métaux de zone fondue, malgré leur grande différence de pureté leurs pertes de poids sont très voisines. Après 300 jours, elles sont de l'ordre de 35 % pour le métal le plus pur et de 45 % pour l'autre.

Les micrographies montrent que pour les métaux industriels l'attaque a lieu à la fois par piqûres de la surface et décohésion des joints de grains. Pour les métaux de zone fondue l'attaque a lieu préférentiellement à certains joints de grains.

En conclusion, l'aluminium de zone fondue, obtenu après un traitement très simple, appliqué à un aluminium de première électrolyse, présente une aptitude à la recristallisation et une résistance à la corrosion nettement supérieures à celles de l'aluminium de double électrolyse obtenu industriellement à partir du même métal de première électrolyse. Nous attribuons cette différence de comportement à une meilleure élimination de certaines impuretés telles le cuivre et le fer. Par contre, la mauvaise élimination du chrome et du manganèse par zone fondue empêche que le gain de pureté obtenu se traduise par une amélioration notable de la conductibilité électrique à basse température. Ces expériences montrent, une fois de plus, l'influence spécifique des impuretés résiduelles sur les propriétés des métaux purs.

(*) Séance du 19 juin 1967.

(1) G. Revel et Ph. Albert, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2101; G. Revel, *Thèse*, Paris, 1965.

(2) A. Lesbats, *Thèse*, Paris, 1966.

(3) O. Dimitrov, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 57, 1960, p. 794; *Colloque international Nouvelles propriétés physiques et chimiques des métaux de très haute pureté*, Paris, 1959.

(*C. N. R. S., Centre d'Études de Chimie métallurgique, 15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.*)

MÉTALLURGIE. — *Au sujet de la purification très poussée, par zone fondue, de l'aluminium de première électrolyse.* Note (*) de M. **Georges Chaudron**, Membre de l'Académie.

Dans une Note précédente (¹), les auteurs ont montré que la purification très poussée, par zone fondue, de l'aluminium de première électrolyse ne permet pas l'élimination de certains éléments qui ont une influence relativement importante sur certaines propriétés physiques et, en particulier, sur la haute conductibilité électrique aux basses températures.

Il est important de souligner que le choix du métal d'origine présente un intérêt essentiel. Ce métal initial peut être caractérisé par une grande pureté globale; mais, également, il doit être exempt de certains oligoéléments, qui ne peuvent pas être éliminés, même par une méthode très fine, comme la technique de la zone fondue.

C'est ce qui avait déjà été montré pour de nombreux métaux [(²), (³)]. Par exemple : à partir d'un fer pur initial, qui contient des faibles teneurs en nickel et en molybdène, il sera nécessaire d'utiliser plusieurs techniques successives de purification : tout d'abord, la méthode des échangeurs d'ions pour éliminer jusqu'à quelques 10^{-6} de nickel et de molybdène (³), puis l'électrolyse ou la méthode de la zone fondue [(³) et (⁴)].

(*) Séance du 19 juin 1967.

(¹) G. Revel et Ph. Albert, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 2115.

(²) Colloque international du Centre National de la Recherche Scientifique, sur *Les nouvelles propriétés physiques et chimiques des métaux de très haute pureté*, Paris, 1959.

(³) Vu Quang Kinh, *Comptes Rendus*, 260, 1965, p. 6907.

(⁴) Colloque international du Centre National de la Recherche Scientifique sur le *Fer de très haute pureté. Propriétés physiques et chimiques*, Paris, septembre 1966.

(Centre d'Études de Chimie Métallurgique, C.N.R.S., rue Georges Urbain, Vitry, Val de Marne.)

MÉTALLURGIE. — *Étude de la solubilité du soufre dans l'argent.* Note (*) de MM. NISSO BARBOUTH et JACQUES OUDAR, présentée par M. Georges Chaudron.

La solubilité limite du soufre dans l'argent a été déterminée entre 600 et 900°C par une méthode de traceur.

Au cours d'une étude antérieure effectuée sur le cuivre, l'un de nous a montré qu'il est possible de déterminer la solubilité du soufre dans un métal au moyen de l'isotope radioactif ^{35}S. Rappelons le principe de la méthode. Un étalonnage permet de faire correspondre à une quantité de soufre répartie uniformément à la surface d'un métal une activité mesurée à l'aide d'un dispositif de comptage approprié. Si le soufre est, non plus fixé en surface mais réparti de façon uniforme dans la masse du métal, il est nécessaire de tenir compte de l'atténuation par le métal du rayonnement β, pour en déduire la relation qui existe entre la concentration de cet élément et l'activité mesurée en surface.

Nous avons déterminé expérimentalement la loi d'atténuation du rayonnement β en intercalant des épaisseurs successives d'argent entre une source constituée par un échantillon d'argent sulfuré avec du soufre radioactif et la fenêtre du compteur (*fig.* 1). On constate que la loi obtenue est exponentielle. Elle est de la forme

$$A_e = A_0 \, e^{-0.34 x},$$

A_e, activité émergente mesurée pour une épaisseur x d'écran exprimée en microns;
A_0, activité de la source.

En intégrant depuis $x = 0$ jusqu'à $x = \infty$ on obtient la relation cherchée

$$A = \frac{A_0}{0.34},$$

A, activité mesurée en surface;
A_0 représente l'activité d'un cylindre de 1 μ de hauteur ayant comme surface de base l'ouverture utile du compteur.

Nous avons utilisé des échantillons d'argent de haute pureté (99,999 %) sous forme monocristalline. Ceux-ci étaient recouverts par action directe du soufre à 350°C d'une couche de Ag_2S^* dont l'épaisseur était suffisante pour saturer en soufre la masse du métal. La diffusion de soufre s'effectuait ensuite en ampoule de silice, préalablement scellée

sous vide, pendant des durées variant suivant la température de 48 h à 1 mois. Après refroidissement, la couche de sulfure résiduelle était dissoute dans une solution de cyanure de potassium. La surface était ensuite soumise à un polissage chimique dans une solution saturée d'acide chromique additionné d'acide chlorhydrique. L'échantillon était alors introduit dans le dispositif de comptage. Dans ces conditions, seule était mesurée la contribution de soufre dissous. Des mesures étaient effectuées

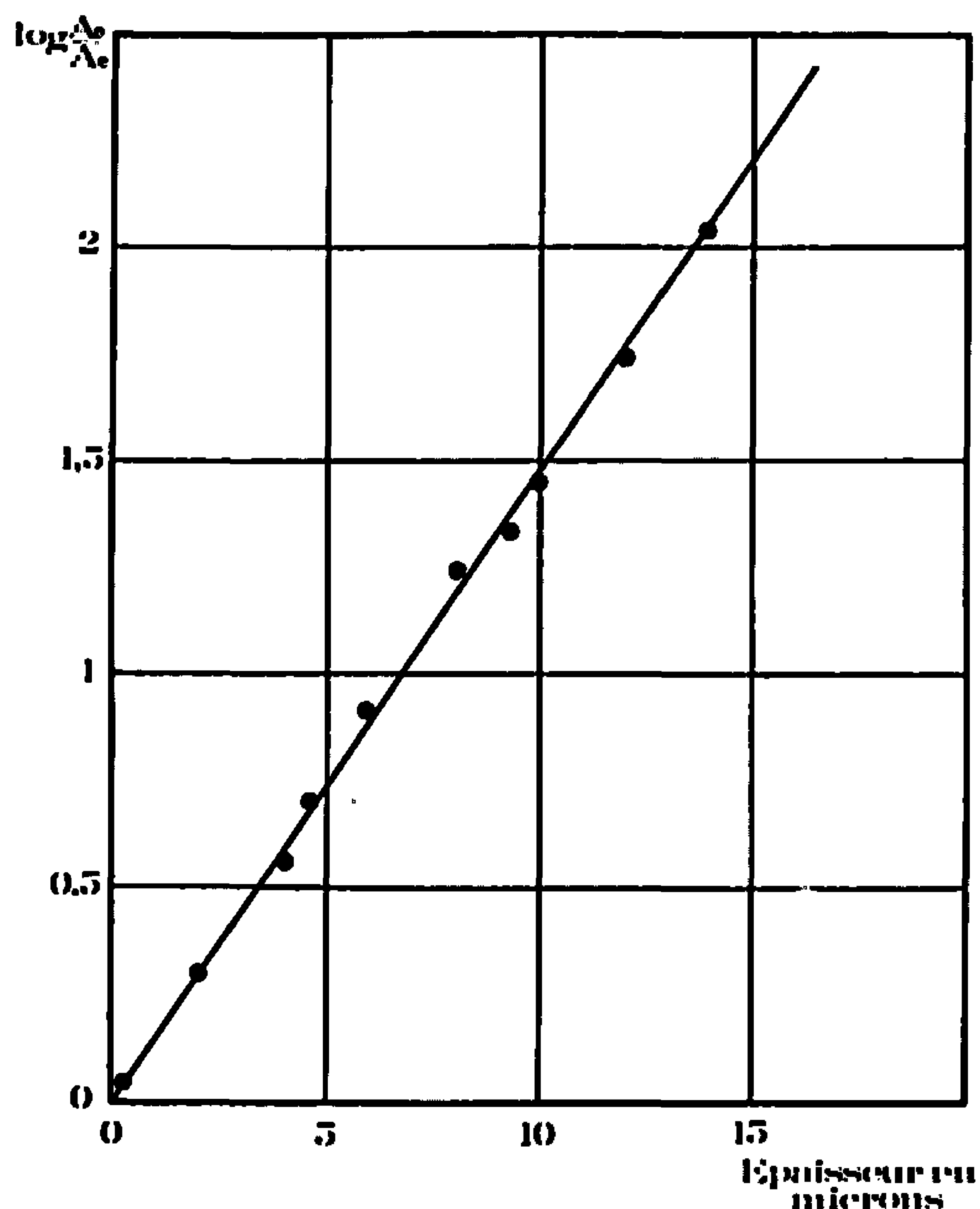


Fig. 1. — Détermination du coefficient d'absorption par l'argent des rayonnements β du soufre.

en différents points de la surface et à différentes profondeurs afin de s'assurer que la répartition du soufre à l'intérieur du réseau métallique était bien uniforme. Le domaine de température étudié était compris entre 600 et 900°C. Au-dessous de 600°C les expériences deviennent très longues car la diffusion de soufre à l'intérieur du métal est très ralentie comme nous l'avons montré dans une étude récente (²).

Les résultats obtenus en fonction de la température sont représentés sur la figure 2. Ils correspondent à des valeurs maximales pour la solubilité. La précision des résultats est essentiellement fonction des erreurs provenant de l'étalonnage. On peut évaluer l'erreur relative sur les mesures à environ 5 %. Une analyse chimique nous a permis de confirmer la validité de la méthode utilisée. Elle consistait à transformer le soufre

en SO_2 et à doser SO_2 par iodométrie. Sur deux échantillons contenant 197.10^{-6} (mesurés par traceur) nous avons trouvé en effet 182.10^{-6} et 187.10^{-6}.

Le problème se pose de savoir si la solubilité maximale observée à une température donnée est une propriété intrinsèque du réseau métallique ou si elle est imposée par la pression limite de dissociation du sulfure. Une étude de la solubilité du soufre dans l'argent réalisée dans des

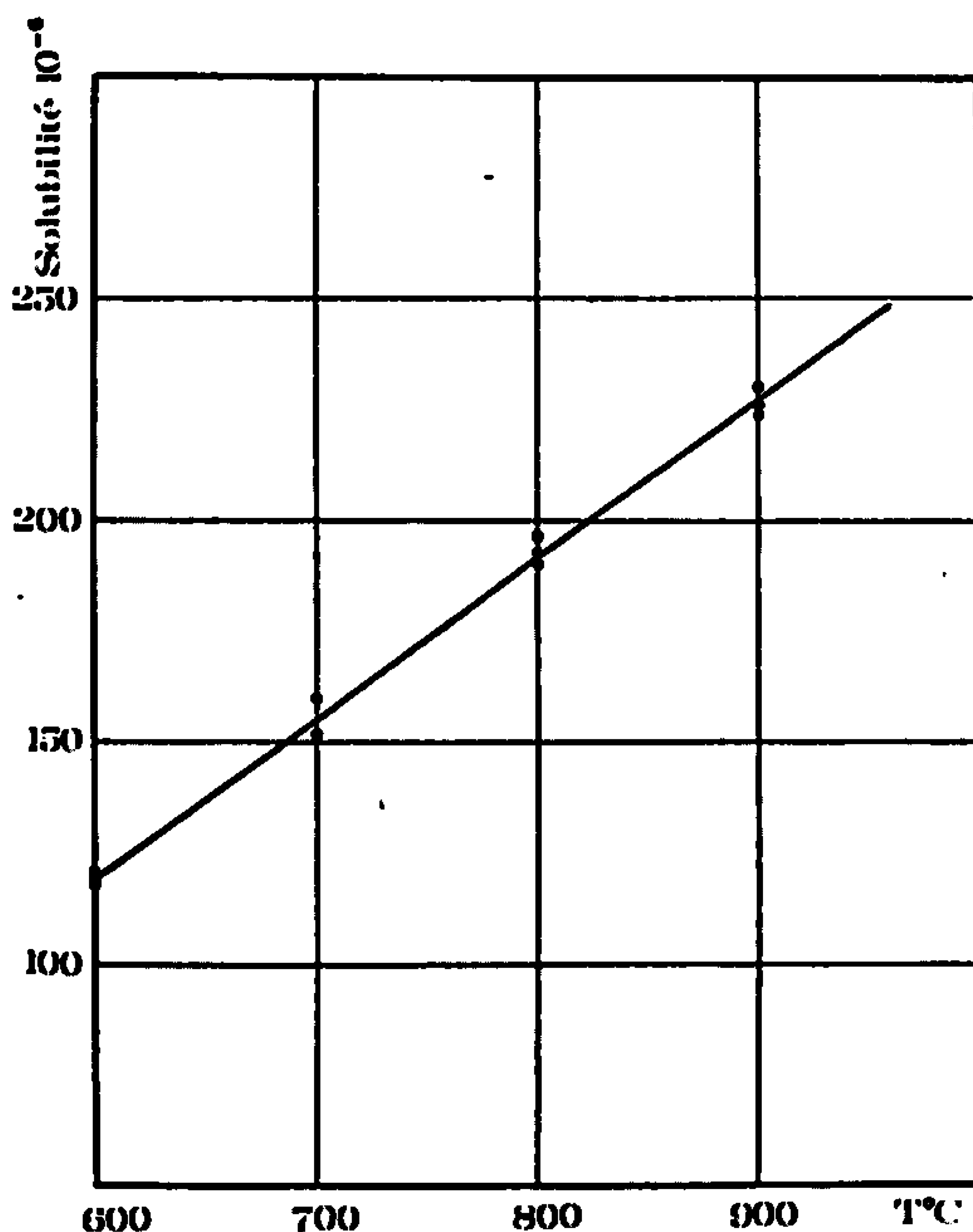


Fig. 2. — Solubilité limite en fonction de la température.

mélanges H_2S^*-H_2 actuellement en cours de réalisation devrait nous permettre de répondre à cette question. Nous pensons également atteindre la chaleur de dissolution du soufre, qui comme le suggèrent les expériences de diffusion doit se trouver en substitution dans le réseau métallique (²).

(*) Séance du 19 juin 1967.

(¹) J. Oudar, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 259.

(²) N. Barbouth, J. Oudar et J. Cabané, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1029-1031.

(*E. N. S. C. P., Laboratoire de Chimie appliquée, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Action du diisocyanato-4.4′ diphénylméthane sur de nouveaux diamino-*B *borazoles.* Note (*) de MM. **Yves Proux** et **René Clément**, présentée par M. Georges Champetier.

La préparation de polycondensats par l'action du diisocyanato-4.4′ diphénylméthane sur les diamino-B borazoles a été étudiée. La réaction de condensation peut être perturbée par l'influence de certains substituants du borazole, qui facilitent l'attaque du noyau borazole en diminuant son aromaticité. Dans ce cas, il y a formation d'un hétérocycle borodiurée, lui-même susceptible de se polycondenser avec un excès d'isocyanate.

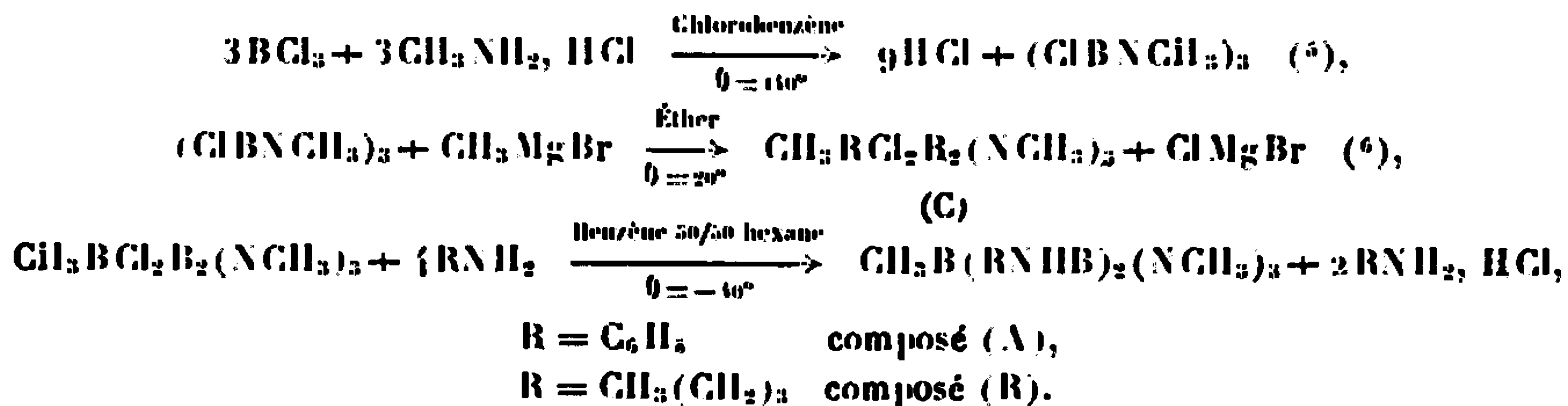
L'étude de l'action des isocyanates sur les borazoles date de ces cinq dernières années. Korshak [1] a été le premier à envisager la synthèse de polycondensats en faisant réagir un borazole-B substitué sur les diisocyanates; d'après cet auteur, le cycle borazole restait inattaqué lors de la polycondensation : amine secondaire-isocyanate. Boone et Wilcockson [2] ont contredit cette réaction; faisant réagir le phénylisocyanate sur le triméthyl-B borazole, ces auteurs observent la destruction du cycle borazole avec formation d'un nouveau cycle borodiurée. Plus récemment, certains travaux [[3], [4]] sembleraient indiquer que l'addition des borazoles sur un isocyanate peut se faire : soit avec rupture du cycle borazole, pour donner naissance à un nouveau cycle borodiurée, soit par réaction classique amine-isocyanate. L'orientation de la réaction ne dépendrait que de l'aromaticité du noyau borazole considéré.

En vue d'obtenir des corps macromoléculaires linéaires, comportant le cycle borazole dans la chaîne, nous avons étudié l'action du diisocyanato-4.4′ diphénylméthane sur des diaminoborazoles portant des fonctions amine secondaire extérieures au cycle. Nous avons été amenés à préparer deux nouveaux diaminoborazoles :

— le bis-diphénylamino-B méthyl-B triméthyl-N borazole (A);

— le bis-butylamino-B méthyl-B triméthyl-N borazole (B).

La préparation de (A) et (B) résulte de la suite des réactions ci-dessous :



Pour purifier le dichloroborazole (C) nous avons mis au point un appareil à sublimation fractionnée, la méthode de purification par recristallisation fractionnée, préconisée par Toeniskoetter ne nous ayant pas permis, quelles que soient les précautions prises, d'obtenir un produit pur. L'analyse élémentaire du produit purifié est alors : calculé %, C 23,4; H 5,9; B 15,8; N 20,4; Cl 34,5; trouvé %, C 23,3; H 6,3; B 16,1; N 20,1; Cl 34,5.

Les réactions de condensation de (C) sur les amines ont été faites sous azote, à basse température et les produits obtenus ont été purifiés par distillation sous vide. Les rendements en produit pur sont de 60 % pour (A) et 85 % pour (B).

(A) est un liquide incolore ($É_{0,5}$ 210°C) très hydrolysable, jaunissant à la lumière et cristallisant à la longue. Analyse élémentaire : calculé %, C 60,26; H 7,58; B 10,18; N 21,96; trouvé %, C 60,14; H 7,75; B 9,77; N 22,36.

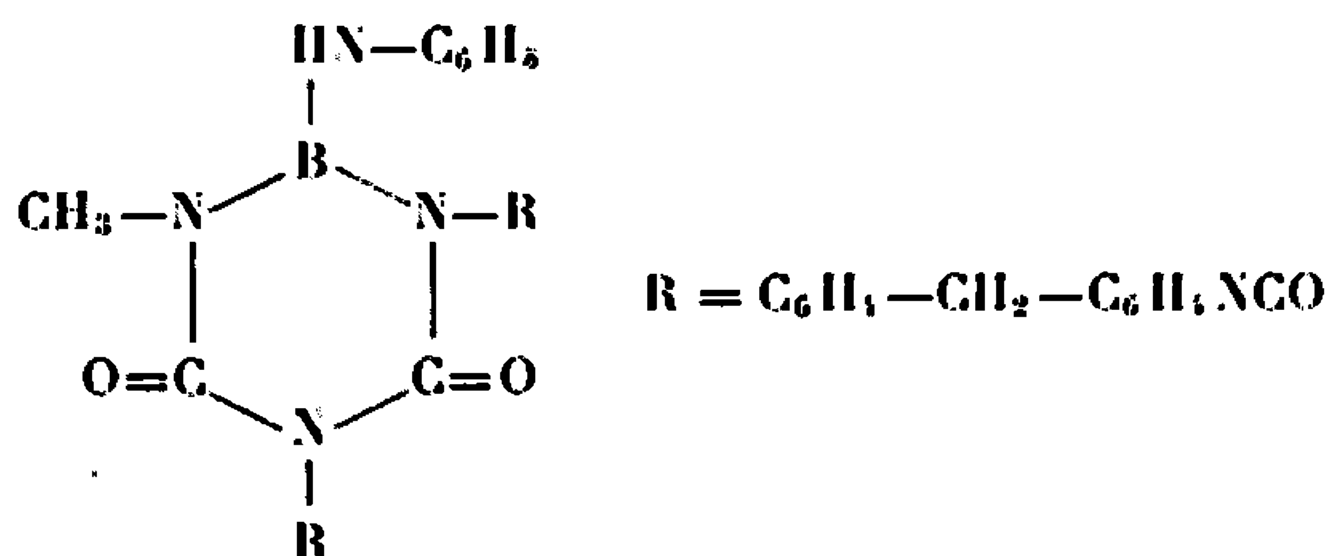
Son spectre infrarouge dans le tétrachlorure de carbone donne les bandes caractéristiques suivantes : 3 430, 1610 (N—H), 1590 (C=C), 1380 (B—N) et 1110 cm^{-1} ($N—CH_3$). (A) est très difficile à obtenir rigoureusement pur : en effet, comme nous l'a montré une étude ultérieure de la stabilité thermique de ce corps, par élévation de la température, il a tendance à se dismuter en mono- et triphénylaminoborazole.

(B) est un liquide incolore très hydrolysable ($É_1$ 164°C). Analyse élémentaire : calculé %, C 51,68; H 11,57; B 11,64; N 25,11; trouvé %, C 52,15; H 11,99; B 11,82; N 24,82.

Le spectre infrarouge de (B) dans le tétrachlorure de carbone donne les bandes caractéristiques suivantes : 3 430 (N—H), 1400 (B—N) et 1105 cm^{-1} ($N—CH_3$); dans la région comprise entre 1490 et 1440 cm^{-1} nous observons les bandes dues aux groupes (CH_3), (CH_2) et (B—N).

Action du diisocyanato-4.4' diphénylméthane sur les diamino-N borazoles. — *Composé* (A). — En opérant à température ambiante, sous azote, et pendant cinq jours, en milieu benzénique nous obtenons un produit solide, blanc (F 212-214°) insoluble dans le benzène, le xylène, le tétrachlorure de carbone et le chloroforme, soluble dans le D. M. F.

Analyse élémentaire : trouvé %, C 70,0; H 4,6; B 1,7; N 13,3; calculé % pour le corps ci-dessous, C 70,0; H 5,67; B 2,07; N 12,96.



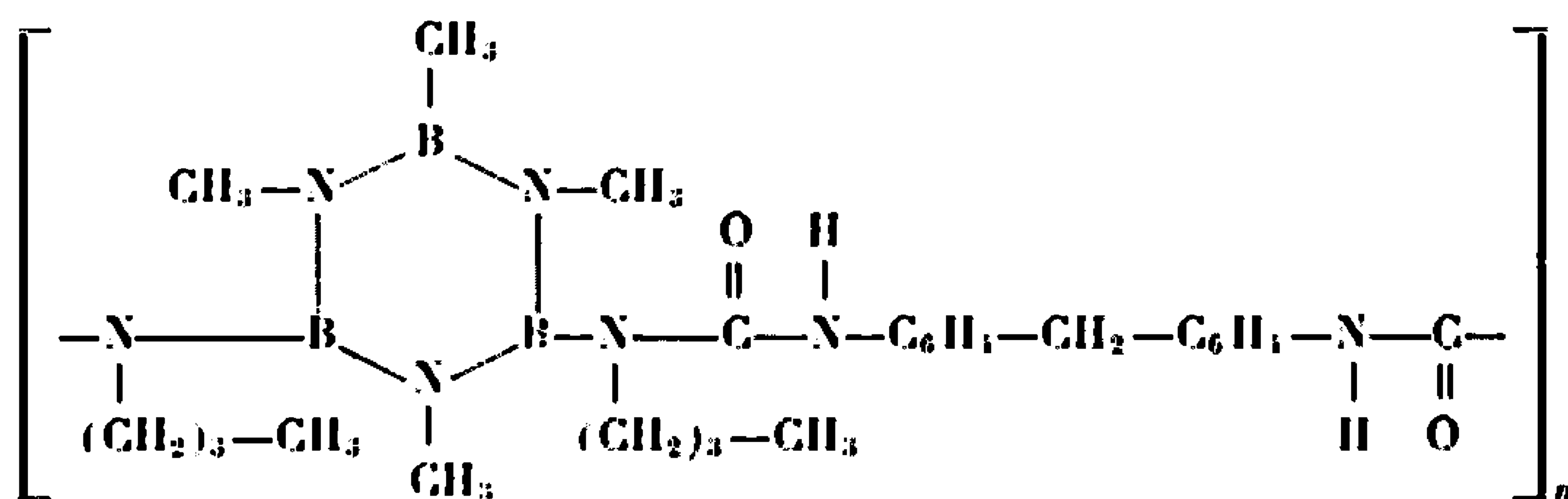
Le spectre infrarouge de ce corps présente les bandes NH (3 330 cm^{-1}), —NCO (2 275 cm^{-1}), C=O (1660 cm^{-1}), disparition de la bande BN à 1380 cm^{-1}, apparition d'une bande à 1410 cm^{-1} (déplacement probable de la précédente).

En opérant à chaud, nous obtenons un solide blanc, insoluble dans le benzène, le xylène, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, partiellement soluble dans le D. M. F. Le solide obtenu chauffé à une température de 270° ne présente aucun signe de décomposition ni de fusion.

L'analyse élémentaire : calculé %, C 68,0; H 6,42; N 15,0; B 3,53 semblerait indiquer une polycondensation assez poussée de motifs borodiurée, avec, en bout de chaîne, des motifs borazoles comme paraît l'indiquer la disparition complète dans le spectre infrarouge de la bande —NCO à 2 275 cm^{-1}.

Composé (B). — Dans ce cas, la polycondensation à température ambiante, avec le diisocyanate [dans les mêmes conditions que pour (A)] conduit à un solide blanc, insoluble dans les solvants organiques, sa température de ramollissement est de 238-242°C avec décomposition. Le spectre infrarouge comporte les bandes caractéristiques suivantes : NH (3 330 cm^{-1}), C=O (1655 cm^{-1}), B—N (1410 cm^{-1}), N—CH_3 (1110 cm^{-1}).

Analyse élémentaire : trouvé %, C 61,60; H 8,30; N 18,0; B 5,52; calculé % pour le corps ci-dessous, C 61,3; H 7,95; N 18,5; B 6,61.



Ceci tend à prouver que, dans le cas du dibutyl amino-B borazole, le polycondensat contient dans la chaîne des noyaux borazoles et qu'il n'y a pas rupture du cycle borazole avec formation de nouveaux cycles borodiurée.

En conclusion, ces expériences confirment que l'action des diisocyanates sur les borazoles portant des fonctions aminées secondaires juxtacycliques peut se faire dans deux directions :

— soit rupture du noyau borazole avec formation d'un cycle borodiurée;

— soit formation d'un composé d'addition classique avec enchaînement macromoléculaire.

D'après les deux exemples étudiés, la présence d'un radical phényl, renforçant les liaisons B⩵N juxtacycliques, au détriment des liaisons B⩵N intracycliques, doit être considérée comme la cause prédominante des différences observées.

(*) Séance du 19 juin 1967.

(¹) V. V. Korshak, *Vysokomolek Soedin*, 3, 1961, p. 525.

(²) J. L. Boone et G. W. Willcockson, *Abstracts of papers-meetings*, A. C. S. Atlantic City, N. J., 142nd, 1962, p. 6 N.

(³) H. Beher, R. Niedenzu et J. W. Sawson, Southeastern, Regional Meeting, A. C. S., Gatlinburg Tenn. November 1962.

(⁴) K. Niedenzu, Symposium on Boron Nitrogen Chemistry, Durham, N. C., April 1963.

(⁵) C. A. Brown et A. W. Laubengayer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 3699.

(⁶) R. H. Toeniskoetter et F. R. Hall, *Inorg. Chem.*, 2, 1963, p. 23-36.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S., rue Henri-Dunant, Thiais, Val-de-Marne.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur le comportement de quelques acides anioniques dans le méthanol.* Note (*) de MM. **François Terrier**, **Jean-Claude Hallé** et **Robert Schaal**, présentée par M. Georges Champetier.

Une fonction d'acidité H_M^- a été mesurée dans le méthanol en utilisant des acides nitrodiphénylamine carboxyliques diversement substitués; les résultats moutrent d'importantes divergences par rapport à la fonction H_M dès les milieux dilués.

Un certain nombre de travaux récents ont mis en évidence l'importance d'une sélection rigoureuse des indicateurs lors de l'établissement des fonctions d'acidité : un mode d'ionisation bien défini, une structure similaire sont les critères de base dans la constitution d'une série d'indicateurs destinée à la description d'une fonction d'acidité, critères qui se ramènent en fait à la nécessité d'un bilan identique de solvatation lors de l'ionisation de chaque indicateur. Des fonctions H_M et J_M relatives à des acides neutres de type protonique et antibasique ont ainsi été définies dans le méthanol [(1), (2), (3)]. Peu de données existent sur le comportement d'acides anioniques $AH^- \rightleftharpoons A^= + H^{\oplus}$. Bowden, Buckley et Stewart étudient de tels équilibres dans des mélanges divers, notamment eau-DMSO-NaOH, mais la concentration en réactif basique reste très faible (4). Dernièrement, Yagil décrit une fonction H_- dans les solutions concentrées de soude et de potasse à l'aide d'acides dérivés de l'indole, fonction dont la croissance s'avère plus rapide que celle de son homologue (5). Dans le méthanol nous avons pu établir une fonction H_M^- qui présente des caractéristiques semblables.

Par analogie avec la fonction H_M liée à l'équilibre $AH \rightleftharpoons A^- + H^+$, la fonction H_M^- décrit l'ionisation protonique d'acides anioniques $AH^- \rightleftharpoons A^= + H^+$. Ces deux fonctions, identiques au pH en milieu très dilué, s'écrivent respectivement :

$$H_M = pKa + \log \frac{[A^-]}{[AH]} = pKs + \log b + x \log (CH_3OH) + \log \frac{\gamma_{A^\ominus}}{\gamma_{AH} \cdot \gamma_{CH_3O^\ominus}},$$

$$H_M^- = pKa + \log \frac{[A^=]}{[AH^-]} = pKs + \log b + y \log (CH_3OH) + \log \frac{\gamma_{A^=}}{\gamma_{AH^\ominus} \cdot \gamma_{CH_3O^\ominus}}.$$

La comparaison des termes relatifs aux coefficients d'activité impose l'égalité des facteurs x et y représentant le bilan de solvatation de chaque équilibre. Aussi avons-nous choisi comme indicateurs des acides nitrodiphénylamine carboxyliques diversement substitués homologues des nitrodiphénylamines utilisées dans la fonction H_M.

RÉSULTATS ET DISCUSSION. — Les indicateurs de référence utilisés sont les acides trinitro-2.4.6 diphénylamine carboxyliques-3′ et -4′ bien que la détermination de leurs pKa soit compliquée par l'influence considérable exercée par la force ionique sur l'équilibre $AH^{-} \rightleftharpoons A^{=} + H^{+}$, même dans les milieux très dilués. L'identification de H_M au pH jusqu'à environ 0,1 N en méthoxyde s'explique par un rapport $\gamma_{A^-}/\gamma_{CH_3O^-}$ des coefficients d'activité d'espèces de même charge voisin de l'unité. La dissymétrie du terme correspondant $\gamma_{A^=}/\gamma_{AH^-}\cdot\gamma_{CH_3O^-}$ de la fonction H_M^- rend évidemment compte de ce phénomène, lequel est à rapprocher d'une remarque faite

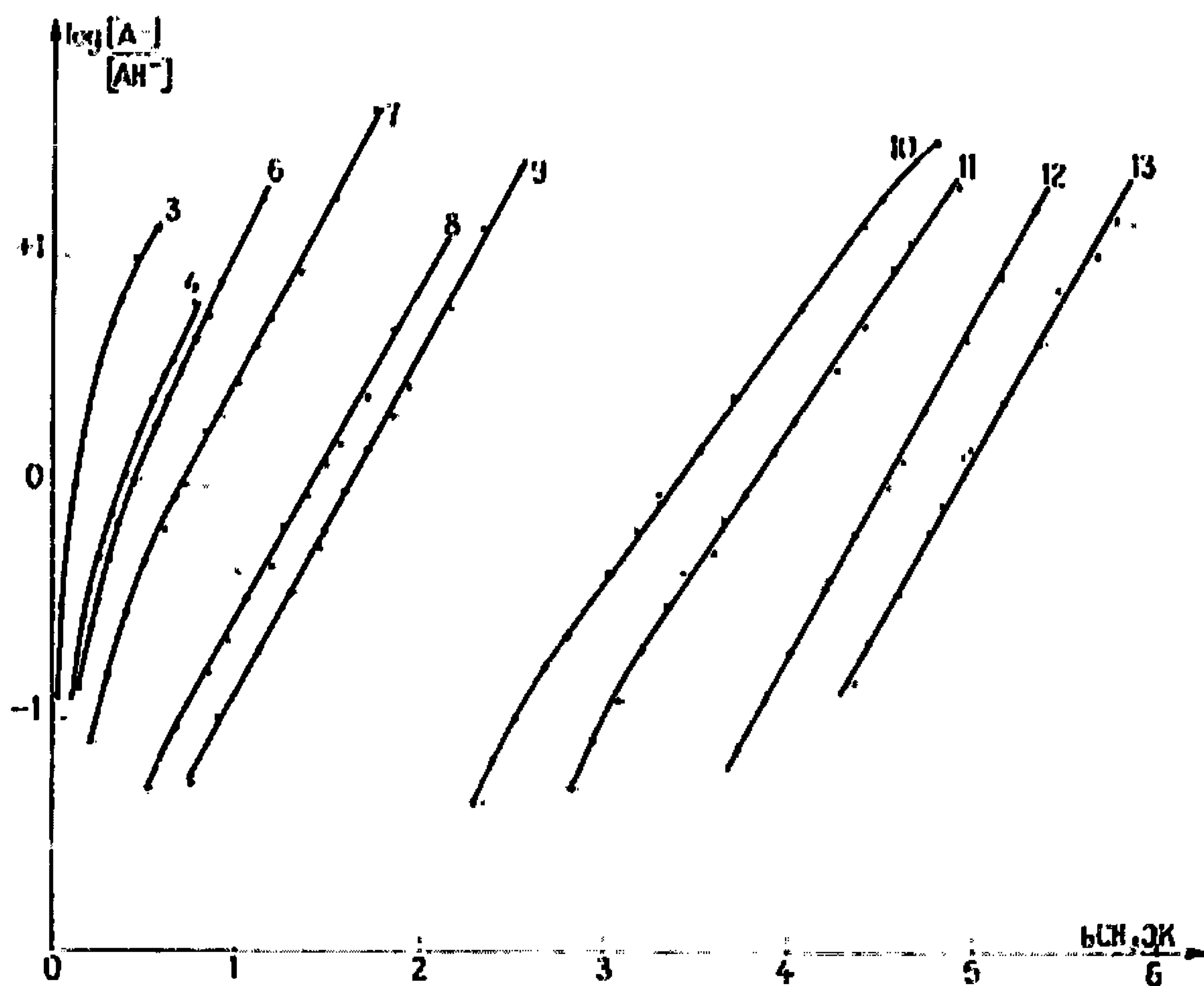


Fig. 1.

par des auteurs, mentionnés ci-dessus ([4]). Nous avons donc déterminé les pKa par extrapolation des droites

$$\log\frac{[A^{=}]}{[AH^{-}]} - \log b = f(\sqrt{\mu}).$$

Des résultats identiques sont observés dans les méthoxydes de potassium et de sodium et les valeurs sont respectivement 14,39 et 13,92. Les acidités des autres indicateurs sont alors obtenues de proche en proche par le procédé classique $\log[A^{=}]/[AH^{-}] = f(b)$ dont les tracés deviennent d'ailleurs linéaires au-dessus de 1 M environ (*fig.* 1). La fonction H_M^- est décrite simultanément et augmente plus vite que H_M. Pour une concentration 5 M en méthoxyde de potassium l'écart entre les deux fonctions, représenté par le terme $\log\gamma_{A^-}\cdot\gamma_{AH}/\gamma_{AH^-}\cdot\gamma_{A^=}$, atteint deux unités comme le montre la figure 2; il est remarquable qu'au-dessus de 1 M la variation de ce terme soit elle-même linéaire en fonction de la concentration en méthoxyde. Les valeurs de pKa obtenues à 20°C pour les divers acides anioniques

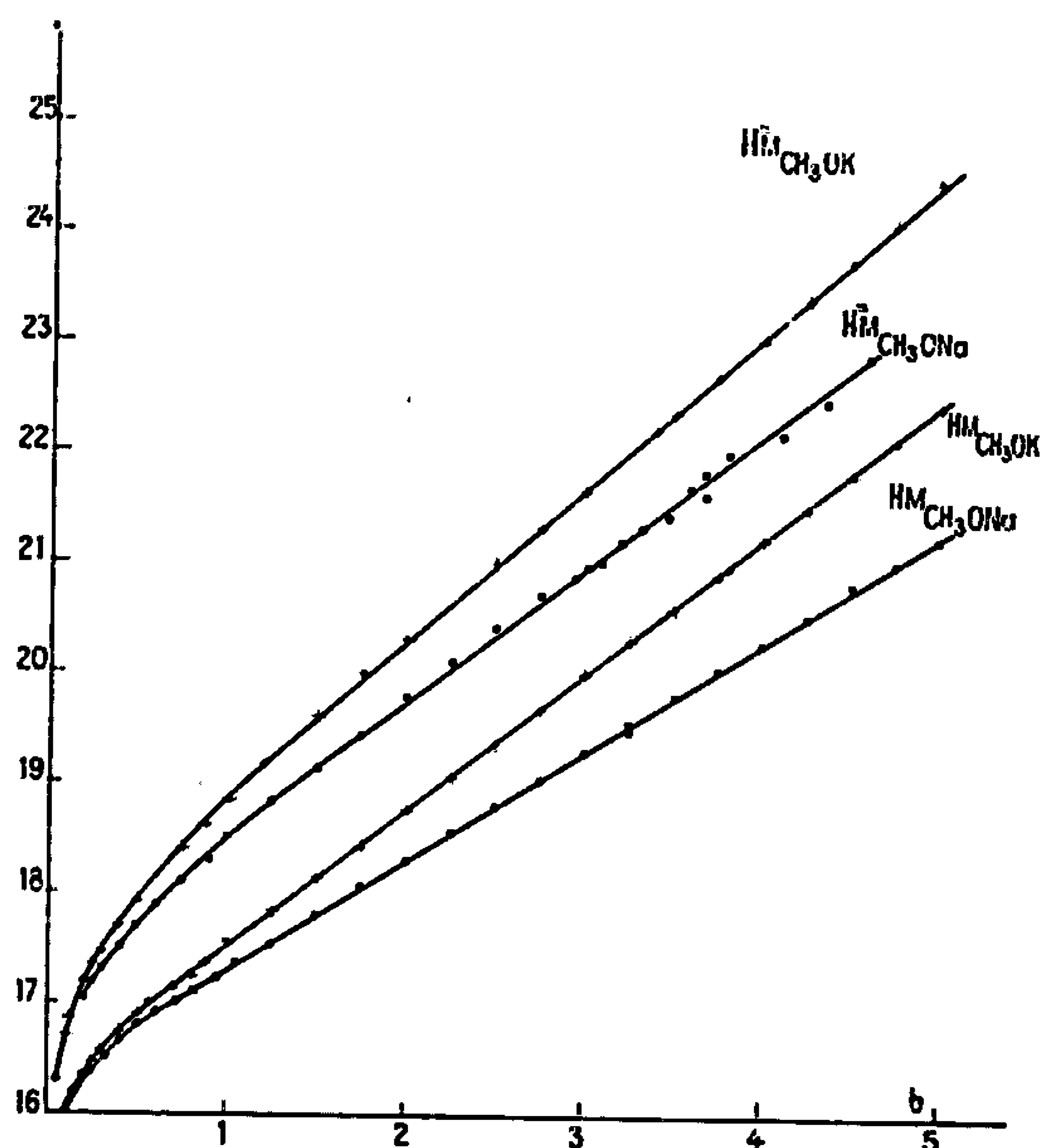


Fig. 2.

utilisés sont résumées dans le tableau I. L'étude des solutions de méthoxyde de sodium effectuée jusqu'à environ 2,5 M à l'aide des huit premiers indicateurs conduit à des pKa concordants avec ceux déterminés dans le méthoxyde de potassium.

En outre, les résultats ci-dessus appellent quelques remarques que cache l'impossibilité d'une comparaison directe entre les deux échelles H_M et $\bar{H}_M$. En position ortho, le groupe carboxylate perd l'influence acidifiante qu'il exerce dans les positions para et méta; la formation de liaison hydrogène avec le groupe aminé en est sans nul doute responsable ([1]). Ce fait est mis en évidence par la comparaison des concentrations de méthoxyde

TABLEAU I.

Nos	Indicateur.	pKa CH_3OK.
1.	Acide trinitro-2.4.6 diphénylamine carboxylique-4′	13,92
2.	» trinitro-2.4.6 diphénylamine carboxylique-3′	14,39
3.	» dichloro-2′.4′ dinitro-2.6 diphénylamine carboxylique-4	16,79
4.	» chloro-4′ dinitro-2.6 diphénylamine-carboxylique-4	17,61
5.	» nitro-4′ dinitro-4.6 diphénylamine carboxylique-2	17,68
6.	» dinitro-2.4 diphénylamine carboxylique-4′	17,78
7.	» dinitro-2.4 diphénylamine carboxylique-3′	18,32
8.	» chloro-4′ dinitro-4.6 diphénylamine carboxylique-2	19,40
9.	» dinitro-2.4 diphénylamine carboxylique-2′	19,76
10.	» chloro-4′ nitro-2 diphénylamine carboxylique-4	22,11
11.	» nitro-2 diphénylamine carboxylique-4	22,69
12.	» nitro-4 diphénylamine carboxylique-2	23,69
13.	» nitro-2′ diphénylamine carboxylique-2	24,25

de potassium nécessaires à la demi-ionisation d'une diphénylamine et des acides correspondants : ainsi ces dernières sont respectivement de 0,75, 0,44, 0,69 et 1,60 M pour la dinitro-2.4 diphénylamine et ses homologues carboxyliques-4', -3' et -2'. Par contre, la picrylaniline et ses acides dérivés n'obéissent pas à cette règle dans les solutions méthanoliques.

(*) Séance du 5 juin 1967.

(1) R. Schaal et G. Lambert, *J. Chim. Phys.*, 1962, p. 1164; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2636.
(2) F. Terrier et R. Schaal, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5567; 263, série C, 1966, p. 476.
(3) C. H. Rochester, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 2404.
(4) K. Bowden, A. Buckley et R. Stewart, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 947.
(5) G. Yagil, *J. Phys. Chem.*, 71, 1967, p. 1034.

(*Laboratoire de Chimie IV,*
École Nationale Supérieure de Chimie,
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Tautomérie ènediol ⇌ cétol de l'acide dihydroxyfumarique et son intervention dans la décarboxylation de celui-ci.* Note (*) de M. PIERRE SOUCHAY, Mme DANIÈLE FLEURY et M. MAURICE FLEURY, présentée par M. Georges Champetier.

MISE EN ÉVIDENCE DE LA TAUTOMÉRIE. — En milieu acide (pH < 3), à 40°C, l'acide dihydroxyfumarique se décarboxyle en donnant, dans un premier temps, un mélange en équilibre de 20 % d'acide dihydroxyacrylique et de 80 % de semialdéhyde tartronique (1) désigné par C 3. L'évolution de la réaction peut être suivie :

— par spectrophotométrie ultraviolette : initialement l'acide dihydroxyfumarique (A) absorbe à 295 mμ ($\varepsilon_0 = 8\,000$), alors que C 3 absorbe à 250 mμ ($\varepsilon_e = 1500$). On peut donc déterminer $-d[\text{A}]/dt$. Estimant ε_0 par extrapolation à $t = 0$, on trouve que la courbe $\log \varepsilon_0/\varepsilon_t = f(t)$ est linéaire, et que sa pente n'est pas modifiée quand $[\text{A}]_0$ passe de 4.10^{-1} M à 2.10^{-3} M;

— par polarographie; après dilution, de la solution à divers stades de décarboxylation, dans la soude 0,1 N, les stades en C 4 et C 3 fournissent deux vagues anodiques distinctes, à −0,42 et − 0,62 V (e. c. s.), ce qui donne $d[\text{C 3}]/dt$. Si i désigne l'intensité de la vague anodique de $E_{1/2} = -0{,}62$ V, la courbe $\log(i_\infty - i_t) = f(t)$ est une droite dont la pente ne varie pas quand $[\text{A}_0]$ est multipliée par 4. A pH < 3,0 et à 40°C, la réaction de décarboxylation est donc d'ordre 1 par rapport à l'acide dihydroxyfumarique.

La figure rassemble les valeurs de $\log k$ obtenues à 25°C par ces deux techniques; elles sont confondues au-dessus de pH 1,75 mais divergent au-dessous de ce pH (courbes I et II). A pH 0,5 par exemple, on trouve par spectrophotométrie $\log k = -1{,}46$ et par polarographie $\log k = -2{,}43$. Si $-d[\text{A}]/dt$ est 10 fois plus élevée que $d[\text{C 3}]/dt$, il doit exister une forme en C 4 *dépourvue d'absorption*, mais susceptible de redonner 100 % de dihydroxyfumarate par alcalinisation à pH 13 ($E_{1/2} = -0{,}42$ V). Il semble qu'il s'agisse du tautomère HOCO—CO—CHOH—COOH.

Par analogie avec des travaux antérieurs, on a cherché à déplacer l'équilibre en faisant varier le pH. L'acide oxaloglycolique, qu'il est possible d'obtenir pratiquement de façon quantitative à pH 0,5 ($k_1 = 3{,}5.10^{-2}$ mn^{-1}, k'_1 négligeable; $k_2 = 3{,}7.10^{-3}$ mn^{-1}) est dilué 5 fois dans la solution de pH désiré ($c = 4.10^{-4}$ M). Si le pH final est ≥ 12, l'équilibre est totalement déplacé et l'on obtient *instantanément* 100 % de $^{-}$OCO—C(OH) = C(OH)—COO^{-}.

Par contre, à pH < 12, le déplacement de l'équilibre s'effectue concurremment à la réaction de décarboxylation.

ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA DÉCARBOXYLATION. — Désignant HOCO—CO—CHOH—COOH par X, on peut écrire



(1) $$A \underset{k'_1}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} X,$$

(2) $$X \xrightarrow{k_2} C\,3 + CO_2,$$

où k_1, k'_1 et k_2 dépendent du pH. Puisque, dans la zone de pH située à droite du point de convergence des courbes I et II (*figure*), on vérifie que

$$V = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[C\,3]}{dt}$$

on peut appliquer à X le principe de l'état stationnaire (à pH > 1,75) :

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1.[A] - k'_1.[X] - k_2.[X] = 0,$$

d'où l'on tire

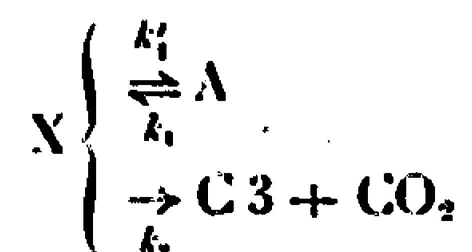
$$[X] = \frac{k_1.[A]}{k'_1 + k_2}$$

et

$$V = k_2.[X] = \frac{k_1.k_2.[A]}{k'_1 + k_2} = \frac{k_1.[A]}{r+1}; \qquad \text{avec} \quad r = \frac{k'_1}{k_2}.$$

Cette expression de V justifie l'ordre 1 par rapport à A trouvé lors de la mesure de $-d[A]/dt$ par spectrophotométrie. Si $r \neq 0$, la constante de vitesse est une constante apparente $k' = k_1/(r+1)$.

La mesure de V ne peut donc pas conduire aux constantes individuelles. Pour y parvenir, nous partons d'une solution de X obtenue par évolution de A à pH 0,5. Dans le cas général (1,7 < pH < 12), les réactions précédentes interviennent lors de la réalcalinisation d'une solution de X :



$$X \begin{cases} \underset{k_1}{\overset{k'_1}{\rightleftharpoons}} A \\ \underset{k_2}{\rightarrow} C\,3 + CO_2 \end{cases}$$

En désignant par a la concentration initiale de X, x celle ayant réagi au temps t, y celle transformée en A, et $(x - y)$ celle transformée en C 3, on démontre que

$$\frac{dy}{dx} = \frac{k'_1\,(a-x) - k_1 y}{k'_1\,(a-x) - k_1 y + k_2.(a-x)}.$$

Cette expression se simplifie si le produit $k_1 y$ est négligeable devant $k'_1(a-x)$ et $k_2(a-x)$. Dans ce cas, on a la relation

$$\frac{y}{x} = \frac{k'_1}{k'_1 + k_2}.$$

Les valeurs de k_2, x et y sont obtenues par polarographie.

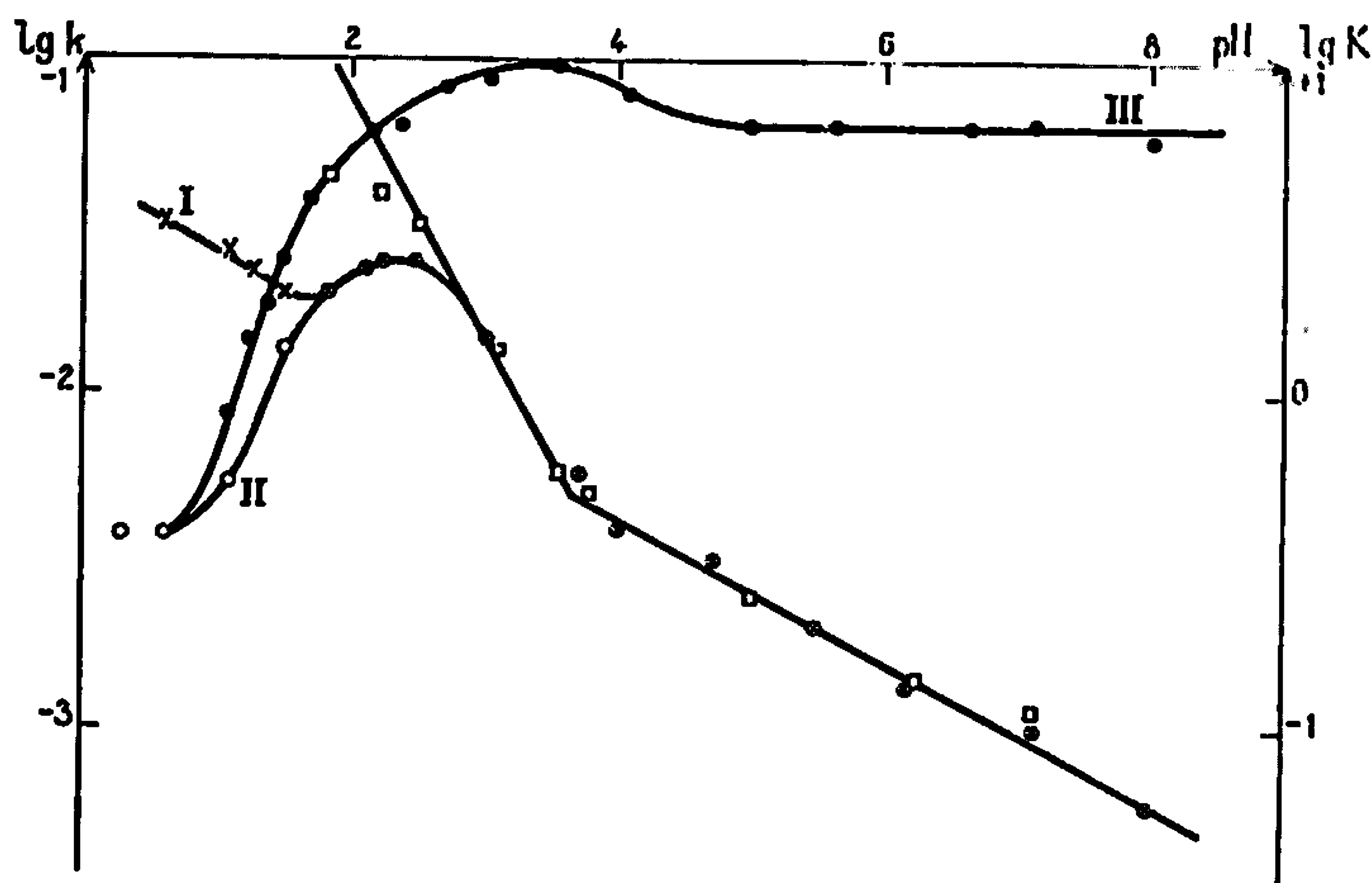
— La vitesse de décarboxylation $d(x - y)/dt = k_2.[X]$ est calculée après dilution de la solution à pH 13, à partir de Δi de la vague $E_{1/2} = - 0,62$ V.

— La vague anodique de $E_{1/2} = - 0,42$ V donne :

— au temps t_0, la valeur de a;

— au temps t, la valeur de $a - (x - y)$;

— au temps t_∞, la valeur de y; comme d'autre part, en t_∞, $x = a$, on peut évaluer y/x. Connaissant k_2, on en déduit la valeur de k'_1, puis celle de $k_1 = (r + 1)\, k'$.



I : × — $(d[A]/dt)$ mesuré par spectrophotométrie;
II : ○ $(d[C\,3]/dt)$ mesuré par polarographie;
III : ● $\log k_2$; □ log K.

Plusieurs domaines de pH peuvent être envisagés lors de l'utilisation de cette méthode d'étude cinétique.

1° $9 < \text{pH} < 12$: Y est, à l'état final, compris entre 0,15 et 1,0; k'_1 peut être déterminé en suivant $\Delta\varepsilon$ à 290 mμ : $dy/dt = k'_1.[X]$. Les mesures de Δi de la vague de — 0,62 V deviennent imprécises si la solution est alcalinisée au-dessus de pH 10,40, quand k_2 devient $< k'_1$. On utilise alors la relation $y/x = k'_1/(k'_1 + k_2)$, dans laquelle k_2 est la seule inconnue, k'_1 étant obtenu par spectrophotométrie.

Pour des valeurs de pH comprises entre 9 et 10,40, où k_2 peut être mesuré par polarographie, la convergence entre les valeurs de k_2 expérimentale et calculée est satisfaisante; à pH 10,30 : $k_{2\,\text{exp}} = 0,13$ mn^{-1}; $k_{2\,\text{calc}} = 0,15$ mn^{-1}.

2° $5 < \text{pH} < 9$: Le déplacement de l'équilibre (1) dans le sens $\xrightarrow{k'_1}$ est limité : $y \leqq 0,1$. La réaction essentielle est la décarboxylation (2).

3° pH < 5 : On constate l'apparition d'une bande due à un chromophore R—C(OH) = C(OH)—COOH, mais à une λ différente de celle de l'acide dihydroxyfumarique (ou ses ions) : 275 mμ au lieu de 290 mμ. Δε est maximal entre pH 2,30 et 3,00 = 1500. On peut donner de ce phénomène l'explication suivante : à pH 3,0, la réaction de décarboxylation étant prédominante ($r = 0{,}11$), il apparaît une quantité appréciable de HC(OH) = C(OH)—COOH, qui absorbe à 250 mμ. La bande observée à 275 mμ étant la résultante de l'absorption des deux ènediols, en C 4 et C 3, elle ne peut être utilisée pour le calcul de k'_1.

Les valeurs de log K ($K = k_1/k'_1$) ont été portées en f(pH) sur la figure. On peut remarquer : une cassure à pH 3,60, c'est-à-dire au voisinage du pK_2 de l'acide dihydroxyfumarique ([2]); que les valeurs portées à pH < 3,0 s'écartent d'une droite qui couperait l'axe des abscisses à pH 1,8. Ces valeurs sont en effet imprécises puisque, dans le calcul de k'_1, on a supposé $k_1 . y$ négligeable devant $k'_1 (a - x)$ et $k_2 (a - x)$. Or, si y est toujours $\leqq 0{,}1$, la condition $k_1 < k'_1$ et $k_1 < k_2$ n'est remplie qu'à pH > 3,5.

Pour des valeurs de pH < 3,5, il est préférable de calculer k_1 par une autre méthode qui fera l'objet d'une prochaine Note : au lieu de laisser X se décarboxyler suivant (2), on le fait réagir avec un dérivé $R—NH—NH_2$.

A pH 4,0, les deux méthodes donnent pour k_1 des valeurs voisines 0,041 et 0,040 mn^{-1}. Ce qui confirme que la tautomérie (1) précède la décarboxylation (2), conformément à l'hypothèse de Pedersen selon laquelle les acides α-β-énols ne sont pas des intermédiaires réactifs dans la décarboxylation des acides β cétoniques ([3]).

(*) Séance du 12 juin 1967.

([1]) M. B. Fleury, *Ann. Chim.*, 1, 1966, p. 55.
([2]) W. Hay et S. Harvie, *Austr. J. Chem.*, 18, 1965, p. 1197.
([3]) K. J. Pedersen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 1929, p. 2098.

(*Laboratoire de Chimie IV, Faculté des Sciences, 9, quai Saint-Bernard,* Bâtiment F, *Paris, 5e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des hydrates de l'iodure de lithium par mesure de tension de vapeur.* Note (*) de MM. ROGER COHEN-ADAD, BERNARD BOINON, Mlle MARIE-THÉRÈSE SAUGIER et M. ALBERT SEBAOUN, présentée par M. Paul Pascal.

Des mesures de tension de vapeur des mélanges eau-iodure de lithium ont été effectuées à 18,2, 43,1, 53,5 et 64°C. Elles permettent de retrouver trois hydrates LiI, 3 H_2O; LiI, 2 H_2O; LiI, H_2O. Les enthalpies de dissociation des trois hydrates sont respectivement de + 11, + 13, + 15 kcal.mole^{-1}.

Des mesures de tension de vapeur de mélanges eau-iodure de lithium ont été effectuées par Huttig et Pohle ([1]) puis par Lanming ([2]). Mais les résultats obtenus ne sont ni cohérents entre eux, ni en accord avec les diagrammes des équilibres liquide $\rightleftarrows$ solide du système binaire H_2O-LiI [([3]) à ([6])].

Nous avons donc repris ces travaux en étudiant les tensions de vapeur des différents mélanges eau-iodure de lithium pour quatre valeurs de la température : 18,2, 43,1, 53,5 et 64°C. Nous nous sommes attachés particulièrement à retrouver les trois hydrates déjà connus : LiI, 3 H_2O; LiI, 2 H_2O; LiI, H_2O, ainsi que l'hémihydrate signalé par Huttig et Pohle.

L'iodure de lithium utilisé (« Fluka A. G. » et « Merck A. G. ») correspond à une composition initiale voisine de LiI, 2 H_2O. On ajoute de l'eau au sel hydraté pour préparer les mélanges dont la composition est comprise entre 0 % et 80 % en LiI. Au contraire, on déshydrate sous vide le sel à la température de 60°C pour obtenir des mélanges de composition comprise entre 80 et 100 %, on évite ainsi une altération de l'échantillon qui se manifeste par un jaunissement dû à la libération d'iode.

	Pression de vapeur (mm Hg).			
	18,2°C.	43,1°C.	53,5°C.	64°C.
LiI, 3 H_2O_s + n H_2O_g $\rightleftarrows$ solution	2,983	9,005	12,780	16,100
LiI, 2 H_2O_s + H_2O_g $\rightleftarrows$ LiI, 3 H_2O_s	0,278	1,035	2,042	3,740
LiI, H_2O_s + H_2O_g $\rightleftarrows$ LiI, 2 H_2O_s	0,038	0,202	0,450	0,927
LiI_s + H_2O_g $\rightleftarrows$ LiI. H_2O_s	0,003	0,030	0,063	0,122

Les mélanges sont dosés par précipitation de AgI, le point d'équivalence étant déterminé par potentiométrie.

Les tensions de vapeur ont été mesurées au moyen de deux types d'appareils de conception classique.

— Pour les pressions inférieures à celle de l'eau à la température ambiante, le tube laboratoire, muni d'un agitateur magnétique, est fixé à une canalisation en verre, reliée, d'une part à un manomètre à mercure et à une jauge de Pirani, d'autre part à la pompe à vide.

— Pour les pressions supérieures à celle de l'eau à la température ambiante, le tube laboratoire est isolé du reste de l'appareillage par une vanne à mercure, toute la partie de l'appareil destinée à la mesure étant placée dans une jaquette thermostatique à circulation d'eau où la température est maintenue constante à 0,1°C près.

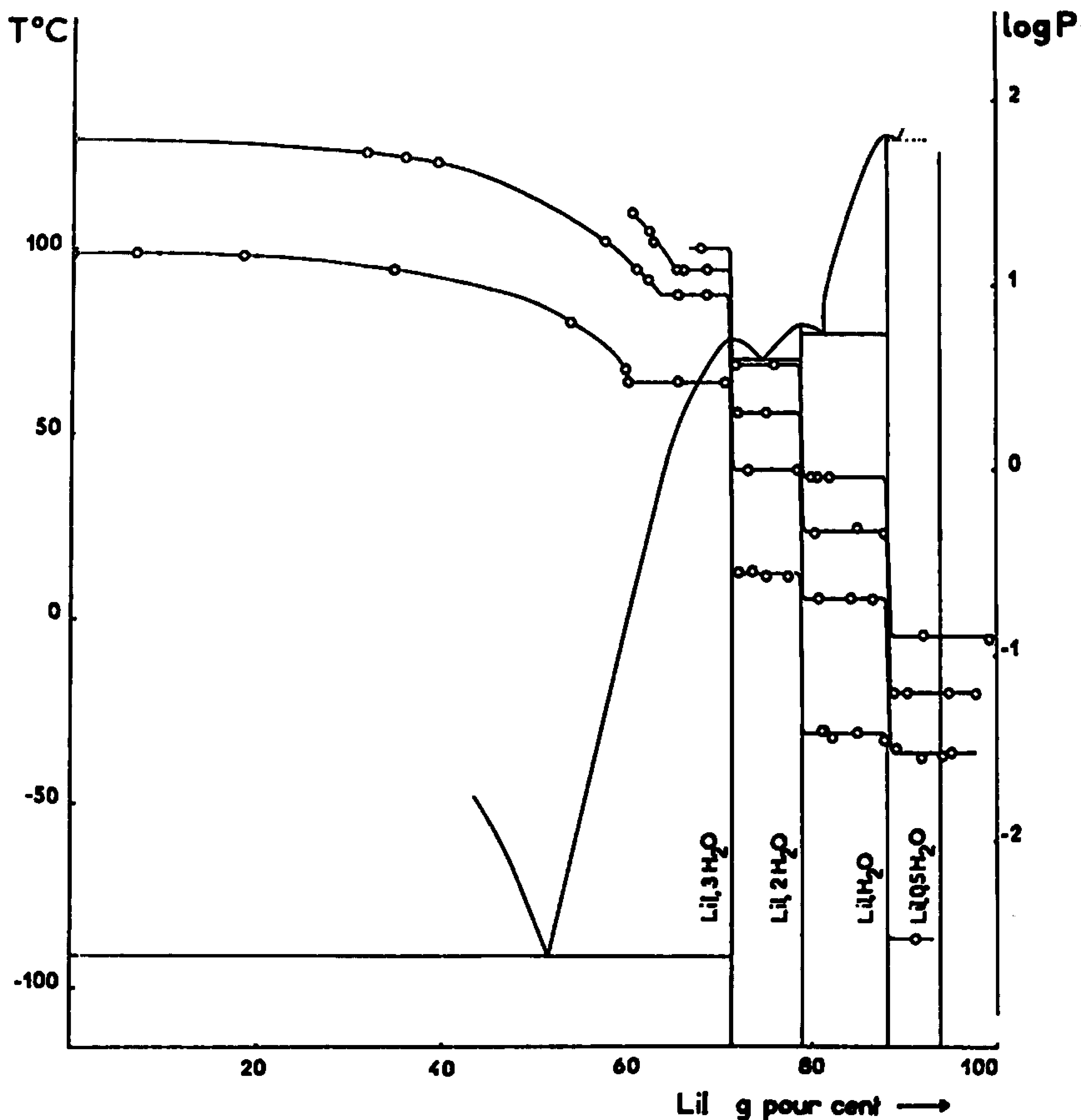


Fig. 1.

L'équilibre du liquide ou du solide avec la vapeur est assez long à obtenir. Pour les solutions diluées, il est atteint en quelques heures. Pour les mélanges riches en LiI, le temps nécessaire est de 24 à 48 h.

Pour vérifier que l'équilibre est atteint, nous opérons successivement à température croissante (l'échantillon est initialement porté à une température inférieure à celle du thermostat) et à température décroissante. Dans les deux cas, la pression atteint un palier qui correspond à l'équilibre.

La figure 1 montre l'ensemble des résultats obtenus. Nous avons porté en abscisses les compositions pondérales en LiI et, en ordonnées, d'une

part les logarithmes décimaux des tensions de vapeur, d'autre part, les températures. Sur le diagramme sont représentées les courbes de liquidus établies par Huttig et Pohle.

Nos résultats permettent de retrouver les trois hydrates LiI, 3 H_2O; LiI, 2 H_2O; LiI, H_2O. Par contre, l'hémihydrate, LiI, 0,5 H_2O n'apparaît

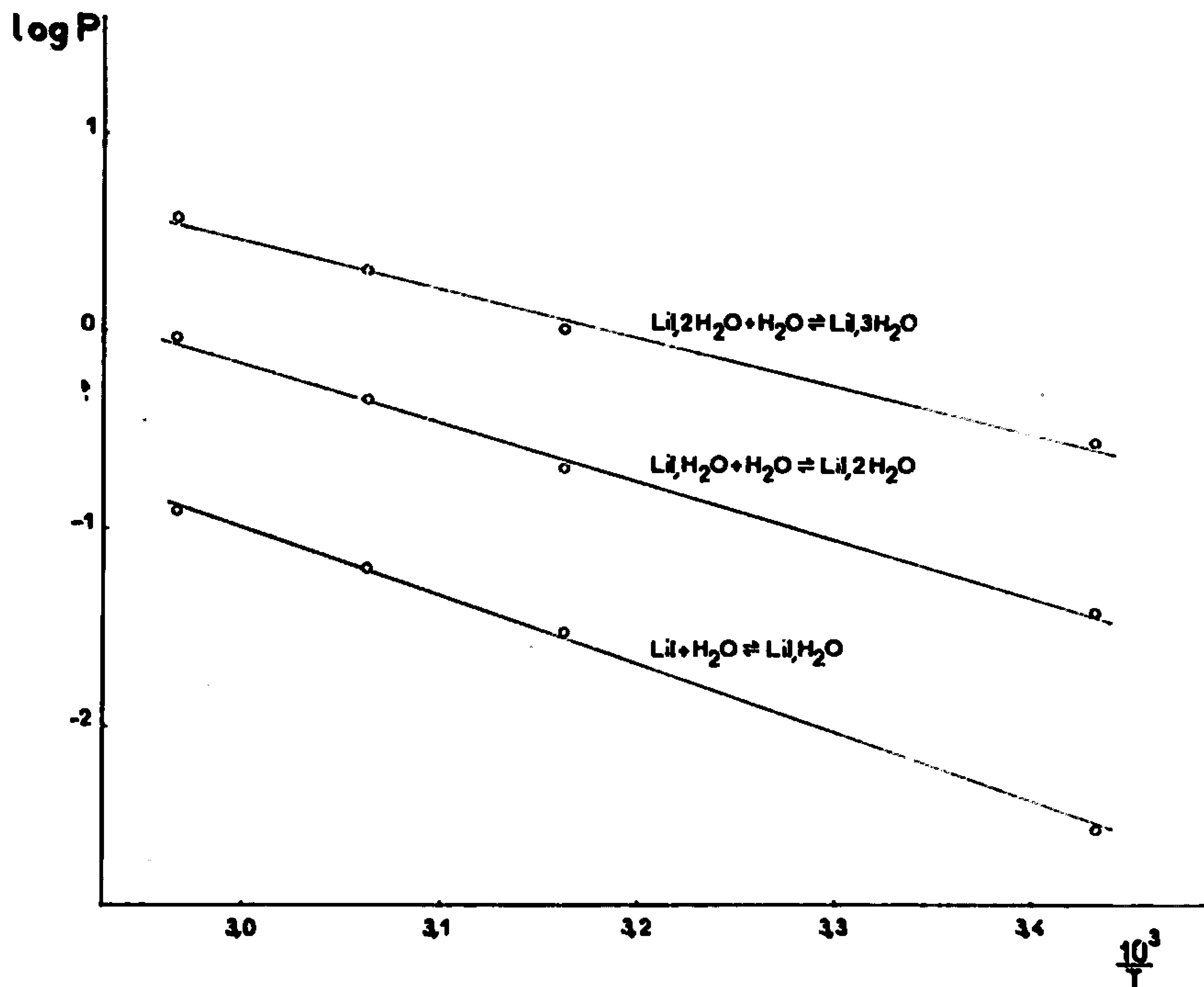


Fig. 2.

pas, ce que confirme une étude conduite par analyse thermique. La solubilité de LiI dans l'eau se déduit des mesures. Elle correspond aux valeurs suivantes :

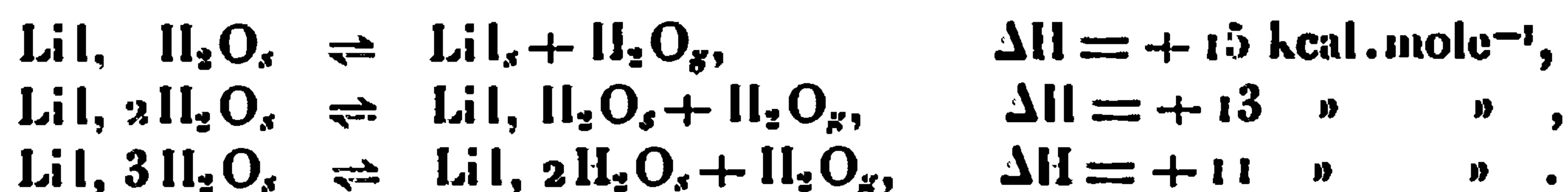
t (°C)	18,2	43,1	53,5
LiI (g %)	61,2	63,5	65,3

Les valeurs moyennes des pressions de la vapeur en équilibre avec les solutions saturées et les différents hydrates sont présentées dans le tableau.

La figure 2 donne le logarithme décimal de la pression en fonction de l'inverse de la température absolue. Les pentes des droites obtenues permettent de calculer les enthalpies de dissociation des trois hydrates, par application de la formule

$$\frac{d \log P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \log e.$$

Nous obtenons les résultats suivants :



$$LiI, H_2O_s \rightleftharpoons LiI_s + H_2O_g, \quad \Delta H = +15 \text{ kcal.mole}^{-1},$$
$$LiI, 2H_2O_s \rightleftharpoons LiI, H_2O_s + H_2O_g, \quad \Delta H = +13 \text{ » » },$$
$$LiI, 3H_2O_s \rightleftharpoons LiI, 2H_2O_s + H_2O_g, \quad \Delta H = +11 \text{ » » }.$$

En conclusion, les mesures de tension de vapeur permettent de retrouver trois des quatre hydrates signalés par Huttig et Pohle, l'hémihydrate n'étant pas mis en évidence. Les valeurs des tensions de vapeur de l'isotherme 18,2°C sont totalement différentes de celles de Lannung mesurées à 18°C.

Les enthalpies de dissociation des trois hydrates ont pu être calculées.

(*) Séance du 12 juin 1967.

(1) G. F. Huttig et F. Pohle, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 138, 1924, p. 1.
(2) A. Lannung, *Z. Phys. Chem.*, 170, 1934, p. 134.
(3) A. Bogorodski, *J. Russ. Soc. Phys. Chim.*, 26, 1894, p. 209.
(4) A. Bogorodski, *J. Russ. Soc. Phys. Chim*, 29, 1897, p. 179.
(5) G. F. Huttig et W. Steudemann, *Z. Phys. Chem.*, 126, 1927, p. 105.
(6) Ch. Slonim et G. F. Huttig, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 181, 1929, p. 55.

(Laboratoire de Chimie 1er cycle II
de la Faculté des Sciences de Lyon,
43, boulevard du Onze-Novembre 1918, Villeurbanne, Rhône)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un orthovanadate non stœchiométrique de structure* $Sr_3(PO_4)_2$. Note (*) de MM. **Gilles Le Flem**, **Roger Olazcuaga** et **Paul Hagenmuller**, présentée par M. Paul Pascal.

Les auteurs mettent en évidence les domaines d'existence à 1200°C de phases lacunaires de structure $Sr_3(PO_4)_2$ dans les systèmes $M_3(VO_4)_2$-$LaVO_4$-Na_3VO_4 (M = Ca, Sr, Ba).

Les besoins en matériaux fluorescents ont entraîné l'étude de « structures d'hôte » dans lesquelles des « ions actifs » sont susceptibles de s'introduire par substitution ou plus rarement par insertion. Ces ions actifs comportent des sous-couches *d* ou *f* non saturées; ce sont généralement des lanthanides ou des actinides.

Au sein d'une structure d'hôte une substitution n'est possible qu'entre ions de rayons voisins. C'est ainsi que de nombreux auteurs ont étudié le remplacement des ions alcalino-terreux par les lanthanides dans les réseaux de type fluorine, scheelite, etc. Dans le cas par exemple de $CaWO_4$, deux types de substitution ont pu être mis en évidence :

1° une substitution lacunaire : 3 ions Ca^{2+} sont remplacés par deux ions lanthanides avec formation d'une lacune selon le schéma $3\,Ca^{2+} = 2\,Ln^{3+} + \square$;

2° une substitution compensée : 2 ions Ca^{2+} sont remplacés par un ion lanthanide et un ion monovalent, le sodium par exemple : $2\,Ca^{2+} = Ln^{3+} + Na^{+}$.

De même G. Le Flem, A. Hardy et P. Hagenmuller (¹) ont montré que les vanadates de lanthanides $LnVO_4$ donnent des solutions solides sans lacune de miscibilité avec l'orthovanadate de thorium $Th_3(VO_4)_4$ de structure zircon, ainsi qu'avec l'orthovanadate double de thorium et de sodium $Th_2Na(VO_4)_3$; le lanthane lui-même fait toutefois exception. Les schémas de substitution respectifs sont les suivants :



$$4\,Ln^{3+} = 3\,Th^{4+} + \square, \qquad 3\,Ln^{3+} = 2\,Th^{4+} + Na^{+}.$$

L'objet de ce travail est d'étudier par voie radiocristallographique les possibilités de substitution des ions alcalino-terreux par l'ion lanthane La^{3+} dans les orthovanadates de calcium, de strontium et de baryum. $Sr_3(VO_4)_2$ et $Ba_3(VO_4)_2$ cristallisent dans le système rhomboédrique (D_{3d}^{5}, $R\bar{3}m$) (²), mais $Ca_3(VO_4)_2$ est monoclinique (³).

1° *Substitution lacunaire.* — La réaction d'échange peut se formuler :



$$3\,M^{2+} = 2\,La^{3+} + \square.$$

Une éventuelle solution solide correspond à la composition $M_{3-x}La_{2x/3}(VO_4)_2$.

Nous avons étudié en premier lieu les systèmes $Sr_3(VO_4)_2$-$LaVO_4$ et $Ba_3(VO_4)_2$-$LaVO_4$. Un mélange d'anhydride vanadique, d'oxyde de lanthane et de carbonate de baryum ou d'oxyde de strontium est chauffé pendant 20 h à 650°C sous oxygène de manière à amorcer la réaction tout en évitant la fusion de V_2O_5, qui pourrait entraîner une perte d'oxygène; le produit obtenu est broyé, pastillé et calciné à nouveau 20 h, mais à 1000°C, température à laquelle se forme un mélange de vanadate alcalino-terreux et de vanadate de lanthane $LaVO_4$. Un dernier traitement thermique de 6 jours à 1200°C permet d'obtenir les résultats suivants :

a. Pour un taux de substitution x tel que $0 < x \leq 1$ il se forme une solution solide $M_{3-x}La_{2x/3}(VO_4)_2$ isotype de $Sr_3(VO_4)_2$ ou de $Ba_3(VO_4)_2$. Les deux phases de composition limite ($x = 1$) répondent à la formule $M_2La_{0,67}(VO_4)_2$.

b. Pour un taux de substitution $x > 1$, nous obtenons un mélange de $LaVO_4$ et de la phase limite précédente.

Bien que l'orthovanadate de calcium ne soit pas isotype des orthovanadates de strontium et de baryum, nous avons effectué dans les mêmes conditions une étude complète du système $Ca_3(VO_4)_2$-$LaVO_4$. Une phase de structure $Sr_3(PO_4)_2$ apparaît pour $0,80 \leq x \leq 1$. Les phases limites admettent alors les compositions $Ca_{2,20}La_{0,53}(VO_4)_2$ et $Ca_2La_{0,67}(VO_4)_2$.

Pour $0 < x < 0,80$ nous obtenons un mélange de $Ca_3(VO_4)_2$ et de la phase limite $Ca_{2,20}La_{0,53}(VO_4)_2$.

Pour $1 < x < 3$ nous observons au contraire un mélange de $LaVO_4$ et de $Ca_2La_{0,67}(VO_4)_2$.

2° *Substitution compensée.* — La substitution s'effectue suivant le schéma



$$2M^{2+} = La^{3+} + Na^{+} \qquad \text{avec} \quad M = Ca,\ Sr,\ Ba.$$

Une solution solide correspond alors à la composition $M_{3-2y}La_yNa_y(VO_4)_2$.

Un mélange d'anhydride vanadique, d'oxyde de lanthane et de carbonate ou d'oxyde alcalino-terreux en proportions stœchiométriques réagit avec le carbonate de sodium en léger excès de manière à compenser les pertes par volatilisation sous forme de Na_2O. Le traitement thermique est identique à celui décrit pour l'obtention des phases de composition $M_{3-x}La_{2x/3}(VO_4)_2$. Dans le cas du calcium la structure $Sr_3(PO_4)_2$ n'apparaît que pour la composition $CaLaNa(VO_4)_2$ ($y = 1$). Pour les deux autres alcalino-terreux y varie entre 0 et 1, les limites supérieures correspondent aux formules $SrNaLa(VO_4)_2$ et $BaNaLa(VO_4)_2$.

Par référence à la structure $Sr_3(PO_4)_2$ étudiée par Zachariasen [4] les ions V^{5+} occupent des sites tétraédriques, la coordinence des cations

alcalino-terreux est 10 ou 12. Les données cristallographiques sont relevées au tableau I.

TABLEAU I.

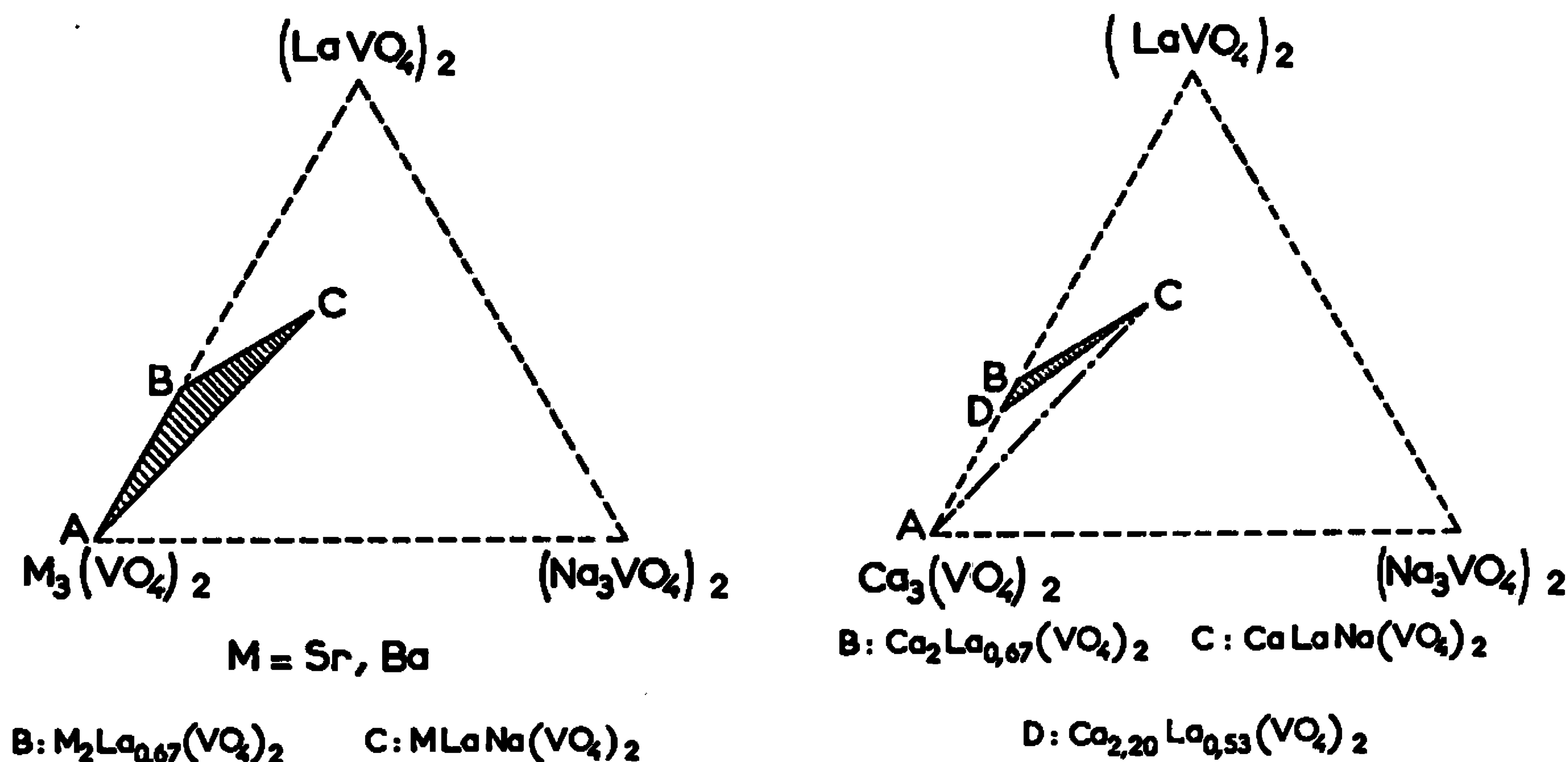
	I (Å).	α_0.	V (Å³).	d_X.	d_{exp}.	Z.
$Sr_2La_{0,67}(VO_4)_2$	7,416	44.36′	182,9	4,52	4,51	1
$Ba_2La_{0,67}(VO_4)_2$	7,796	43.32	200,0	4,95	4,93	1
$Ca_2La_{0,67}(VO_4)_2$	7,119	45.50	169,4	3,94	3,95	1
$Ca_{2,20}La_{0,53}(VO_4)_2$ ...	7,090	45.56	167,0	3,88	3,90	1
$CaLaNa(VO_4)_2$	7,156	44.52	172,1	4,17	4,17	1
$SrLaNa(VO_4)_2$	7,309	45.08	178,5	4,46	4,46	1
$BaLaNa(VO_4)_2$	7,489	44.38	188,1	4,67	4,69	1

La figure donne une délimitation des domaines d'existence de la phase de type $Sr_3(PO_4)_2$: le segment AB ou DB correspond à la première substitution, le segment AC à la seconde. Les solutions solides correspondant dans l'aire intermédiaire à une double non-stœchiométrie répondent à la formule



$$M_{3-x-2y}La_{2x/3+y}Na_y(VO_4)_2.$$

Sur le segment BC, $x + y = 1$, le long de DC, $x + 0,8\,(y-1) = 0$.



Ce travail se poursuit actuellement par l'étude des substitutions des ions alcalino-terreux par des ions lanthanidiques autres que le lanthane.

(*) Séance du 12 juin 1967.

(1) G. LE FLEM, A. HARDY et P. HAGENMULLER, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1663.
(2) A. DURIF, *Acta Cryst.*, 12, 1959, p. 420.
(3) L. H. BRIXNER, P. A. FLOURNOY et K. BABCOCK, *J. Electrochem. Soc.*, 111, 1964, p. 873.
(4) W. H. ZACHARIASEN, *Acta Cryst.*, 1, 1948, p. 263.

(Service de Chimie minérale structurale de la Faculté des Sciences de Bordeaux associé au C. N. R. S., 351, cours de la Libération, Talence, Gironde.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le système eau-chlorure de strontium. Mise en évidence d'un hémihydrate par analyse thermique différentielle sous pression.* Note (*) de M. **Jean-Jacques Kessis**, présentée par M. Paul Pascal.

Le système eau-chlorure de strontium est étudié par analyse thermique différentielle sous pression. Quatre combinaisons s'y manifestent : l'hexahydrate, le dihydrate, le monohydrate et un hémihydrate qui n'était pas connu. Les péritexies de ces hydrates sont situées respectivement à 63, 139, 249 et 338°C. Les deux derniers invariants étaient précédemment mal interprétés.

Les équilibres liquide-solide du système eau-chlorure de strontium ont été étudiés par Etard ([1]) et Benrath ([2]), qui opéraient par mesures de solubilité. Le travail de Benrath, plus récent et plus étendu dans l'échelle des températures, indique l'existence d'hydrates à six, deux et une molécule d'eau dont il situe les péritexies respectivement à 61,3, 230 et 320°C. Précédemment Menzies ([3]) déterminant la courbe liquidus par l'observation de la température de disparition des cristaux, plaçait la péritexie de l'hexahydrate à 61,6°C et celle du dihydrate, en désaccord avec les résultats de Benrath, à 134,4°C.

Sous la pression atmosphérique, les équilibres liquide-solide ne peuvent avoir lieu sans intervention d'une phase vapeur au delà de 117,45°C, température d'ébullition de la solution saturée ([4]). Aussi les précédentes mesures sont-elles toutes réalisées sous pression — pratiquement, dans des tubes de verre scellés. On sait que cette technique du vase clos se justifie par le fait que les équilibres entre phases condensées sont très peu modifiés par les variations de pression, ce qui permet d'obtenir des résultats significatifs et reproductibles bien qu'une pression variable règne dans le tube laboratoire.

D'autres auteurs [([5]), ([6])] ont mesuré les tensions de vapeurs de solutions saturées. Aux intersections des courbes obtenues pour les divers hydrates, Collins et Menzies ([6]) situent les péritexies correspondantes. Leurs résultats, portant sur l'hexahydrate et le dihydrate, concordent avec ceux de Menzies ([3]).

Le désaccord important entre les résultats de Benrath ([2]) et ceux de Menzies [([3]), ([6])], et l'incertitude qui en résultait quant aux espèces chimiques existantes, m'ont incité à reprendre cette étude en employant l'analyse thermique différentielle sous pression. Cette méthode, récemment mise en œuvre dans un appareillage à faible espace nuisible [([7]), ([8])], est particulièrement utile dans l'étude des systèmes eau-sel. Elle permet en effet de compléter le diagramme d'équilibre par le tracé des horizontales d'invariance, et de déterminer les espèces chimiques par la calorimétrie des phénomènes invariants (graphique de Tammann) rendue plus précise en analyse différentielle par la mesure de l'aire du pic.

La figure 1 donne un exemple des courbes expérimentales d'analyse thermique directe et différentielle, obtenues à l'échauffement. Comme on l'a déjà signalé ([7]) on retrouve au refroidissement les phénomènes observés à l'échauffement, grâce à l'espace nuisible réduit de l'appareil. Cela permet de distinguer les équilibres réversibles entre phases d'autres phénomènes irréversibles qui pourraient éventuellement se produire dans le tube laboratoire.

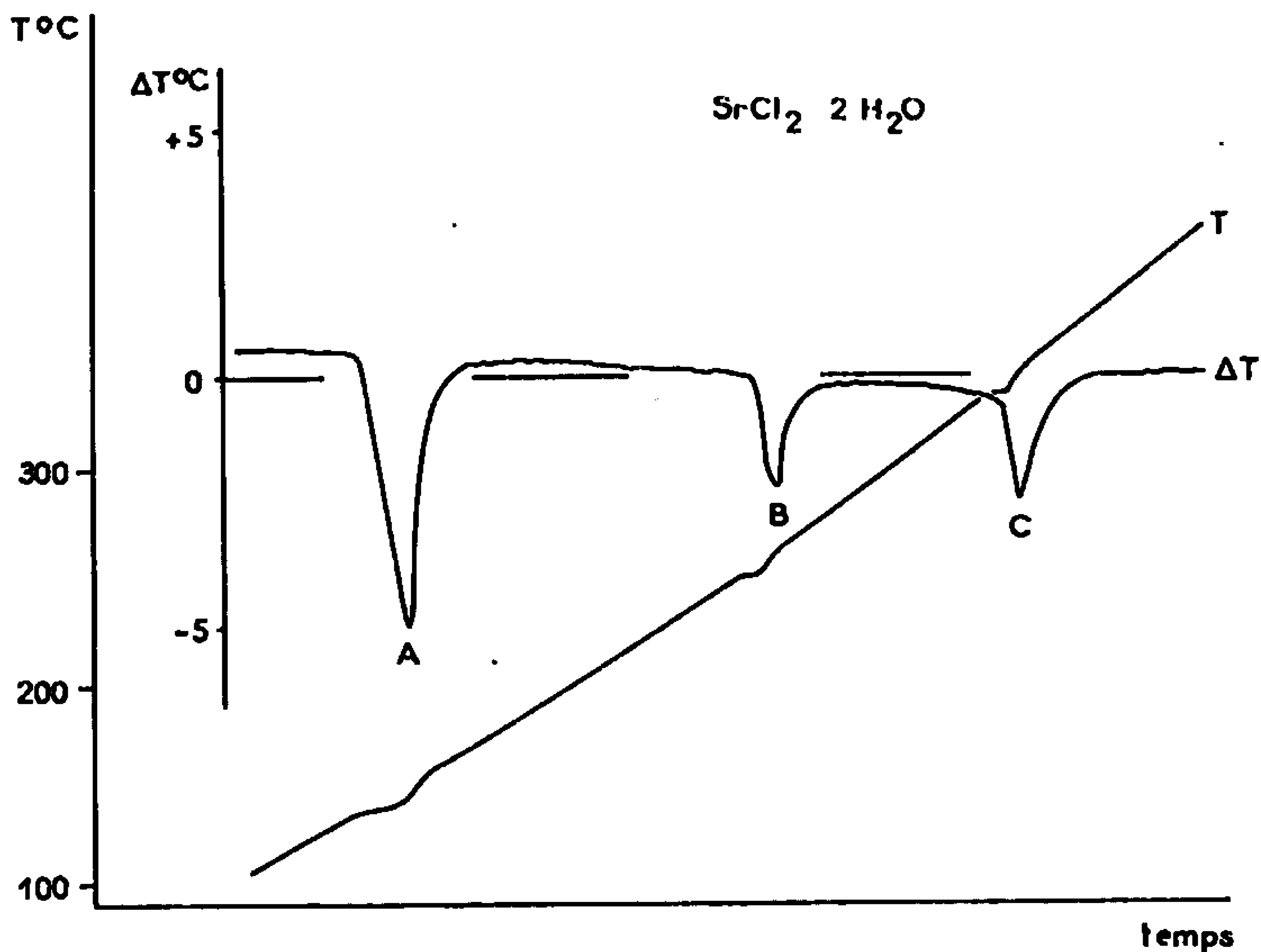


Fig. 1. — Courbes expérimentales à l'échauffement.

Les résultats apparaissent sur la figure 2, où quatre équilibres invariants se manifestent. On rencontre d'abord la péritexie de l'hexahydrate (T) donnant le dihydrate et située à 63°C; ce phénomène, accessible sous la pression atmosphérique, était mentionné par les auteurs précédents. Le dihydrate subit à son tour la péritexie à 139°C (A) : c'est l'invariant indiqué par Menzies, et que par la suite Benrath n'avait pas observé. La transition du monohydrate a lieu à 249°C (B); cet invariant était interprété par Benrath comme la péritexie du dihydrate. Le graphique de Tammann permet d'identifier la phase qui apparaît : il s'agit d'un hémihydrate qui n'avait pas été signalé jusqu'ici. A 338°C cet hydrate se décompose en donnant le sel anhydre; cette péritexie (C) était attribuée par Benrath au monohydrate.

On voit ici l'inconvénient des mesures de solubilité employées seules : des phénomènes se manifestant par une faible brisure sur la courbe de solubilité peuvent passer inaperçus; de plus l'identification des espèces chimiques, et par conséquent l'interprétation des équilibres observés, sont hasardeuses. L'application de la méthode de Tammann aux mesures

d'analyse thermique permet en revanche une bonne caractérisation des espèces, en donnant souvent plusieurs informations concordantes : ainsi l'existence de l'hémihydrate est attestée à la fois par l'annulation de l'effet thermique de la péritexie du monohydrate, et par le maximum du graphique de Tammann de sa propre péritexie.

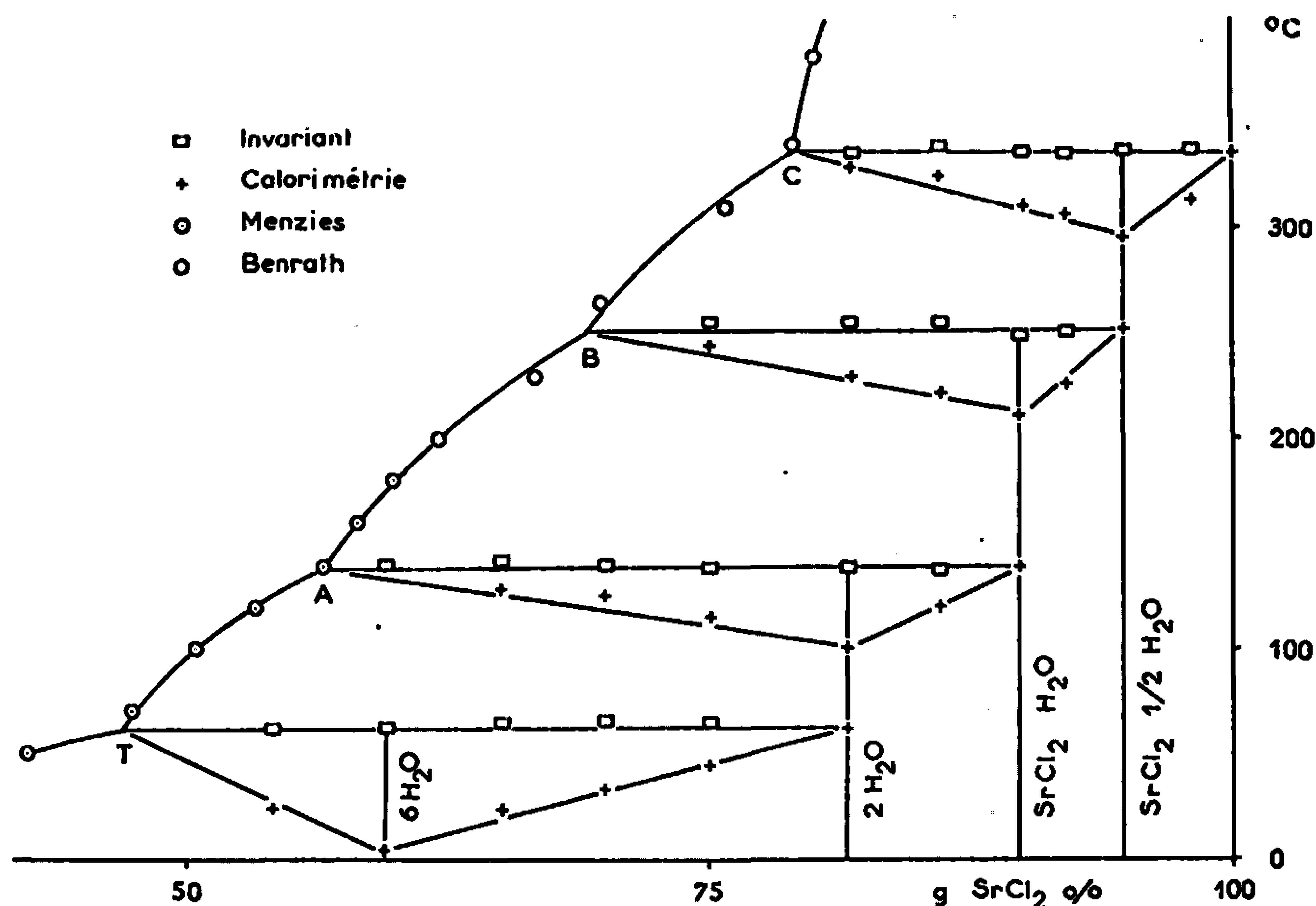


Fig. 2. — Diagramme d'équilibre du système eau-chlorure de strontium.

Il est intéressant de comparer ces résultats à ceux obtenus, par la même méthode, pour le chlorure de baryum ([7]). On remarquera que les trois invariants A, B, C se retrouvent dans les deux systèmes. L'existence d'un hexahydrate (invariant T) est particulière au chlorure de strontium. En revanche les deux sels forment un hémihydrate; celui du chlorure de strontium n'était pas connu.

(*) Séance du 19 juin 1967.

([1]) Etard, *Ann. Chim. Phys.*, 2, 1894, p. 503.
([2]) Benrath, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 247, 1941, p. 147.
([3]) Menzies, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 934.
([4]) Legrand, *Ann. Chim. Phys.*, 2, 59, 1835, p. 423.
([5]) Huttig et Slonim, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 181, 1929, p. 65.
([6]) Collins et Menzies, *J. Phys. Chem.*, 40, 1936, p. 379.
([7]) Kessis, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 973.
([8]) Kessis, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 6 *b*, 1967, p. 3 (rés. comm.).

(*Laboratoire de Chimie minérale des Sels, Faculté des Sciences, 9, quai Saint-Bernard, Paris, 5e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le système* Fe_2O_3-As_2O_5-H_2O. *Diagramme d'équilibre à* 60°C *et étude radiocristallographique des arséniates* $Fe_2O_3.3\,As_2O_5.8\,H_2O$ et $Al_2O_3.3\,As_2O_5.8\,H_2O$. Note (*) de MM. Michel Ronis, Ferdinand d'Yvoire et Henri Guérin, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude du système Fe_2O_3-As_2O_5-H_2O à 60°C permet de caractériser par leur domaine d'existence, leur composition et leur spectre X de poudre, trois arséniates de fer : $Fe_2O_3.As_2O_5.4H_2O$, $Fe_2O_3.3\,As_2O_5.16\,H_2O$ et $Fe_2O_3.3\,As_2O_5.8\,H_2O$. Ce dernier et l'arséniate d'aluminium $Al_2O_3.3\,As_2O_5.8\,H_2O$ sont isotypes. Ils cristallisent dans le système monoclinique avec le groupe spatial C 2 ou C *m*. On donne leurs paramètres cristallographiques.

Le système Fe_2O_3-As_2O_5-H_2O a été étudié à 30°C par Takahashi et Sasaki (1) et à 25°C par Hartshorne (2). Les premiers caractérisent trois arséniates de fer : $Fe_2O_3.As_2O_5.9\,H_2O$, $2\,Fe_2O_3.3\,As_2O_5.22\,H_2O$ et $Fe_2O_3.3\,As_2O_5.17\,H_2O$. Hartshorne, qui s'est limité au domaine caractérisé par des teneurs en As_2O_5 inférieures à 23 % dans la solution, observe une phase solide amorphe de composition $Fe_2O_3.As_2O_5.\sim 6\,H_2O$ et une phase cristallisée $Fe_2O_3.2\,As_2O_5.8\,H_2O$ qu'il considère comme métastable.

Les divergences des résultats de ces travaux semblent confirmer l'existence d'équilibres métastables.

Nous avons étudié le système à 60°C, température à laquelle on pouvait espérer atteindre plus aisément qu'à 25-30°C de véritables états d'équilibre. Le diagramme ternaire a été établi par la méthode des restes. Les durées d'agitation étaient de plusieurs mois : pour la plupart des ensembles, elles se sont révélées suffire largement à la mise en équilibre.

Le diagramme met en évidence différentes phases solides (*voir* figure) dont la composition a été précisée par analyse directe après des lavages rapides à l'alcool et l'éther, ces lavages ne provoquant aucune altération sensible. L'étude des phases solides a été complétée par examen au microscope et diffraction des rayons X (tableau I). Nous avons ainsi caractérisé trois arséniates de fer stables à 60°C :

$Fe_2O_3.As_2O_5.4\,H_2O$ (ou $FeAsO_4.2\,H_2O$) se présente sous forme d'une poudre vert pâle microcristalline. Le diagramme X est identique à celui de la scorodite naturelle dont la structure a été établie par Kiriyama et Sakurai (3).

$Fe_2O_3.3\,As_2O_5.16\,H_2O$ (ou $Fe\,(H_2AsO_4)_3.5\,H_2O$?) est un composé vert bleu cristallisé en plaquettes à six côtés ou en bâtonnets terminés par des sections obliques, à extinction sensiblement droite et allongement positif. Il s'agit vraisemblablement du composé $Fe_2O_3.3\,As_2O_5.17\,H_2O$ de Takahashi.

$Fe_2O_3.3\,As_2O_5.8\,H_2O$ [ou $Fe(H_2AsO_4)_3.H_2O$?] n'avait jamais été signalé jusqu'ici. Il se présente en prismes vert bleu donnant par clivages des bâtonnets à extinction droite et allongement positif.

TABLEAU I.

(^{a}).		(^{b}).			(^{c})			Composé A.	
d (Å).	i.	d (Å).	i.	h, k, l (*).	d (Å).	i.	h, k, l (*).	d (Å).	i.
12,15	mf	7,070	ttF	1 1 0	7,110	ttF	1 1 0	8,72	m
9,95	tF	6,102	f	2 0 0	6,183	f	2 0 0	4,34	m
8,35	ttF	4,337	F	{ $\bar{1}$ 0 1	4,441	mf	$\bar{1}$ 0 1	4,24	ttf
7,69	tF			{ 0 2 0	4,405	mf	1 0 1	3,89	mF
7,17	ttf	4,303	mf	1 0 1	4,348	f	0 2 0	3,79	ttF
6,07	F	4,077	m	0 1 1	4,159	f	0 1 1	3,73	ttF
5,01	ttf	3,6831	tF	3 1 0	3,7284	ttF	3 1 0	3,33	ttf
4,96	mf	3,5331	f	2 2 0	3,5583	f	2 2 0	2,894	F
4,72	f	3.4069	F	$\bar{2}$ 1 1	3,4705	F	$\bar{2}$ 1 1	2,504	f
4,615	ttf	3,3724	F	2 1 1	3,4340	tF	2 1 1	2,462	mf
4,575	ttf	3,0706	mf	$\bar{3}$ 0 1	3,1314	f	3 0 1	2,083	m
4.495	m	3,0655	mF	$\bar{1}$ 2 1	3,1075	F	$\bar{1}$ 2 1	1,940	mf
4.467	m	3,0529	m	{ 1 2 1	3,0942	F	{ 1 2 1		
4.383	tf			{ 4 0 0			{ 3 0 1		
4,282	f	3,0341	f	3 0 1	2,8231	f	1 3 0		
4,167	ttf	2,8108	m	1 3 0	2,5410	F	$\bar{3}$ 2 1		
4,094	ttf	2,5056	F	3 2 1	2,5210	m	{ 4 2 0		
4,047	f	2,4946	m	4 2 0			{ 3 2 1		
3,832	mF	2,4859	tf	3 2 1	2,4966	f	$\bar{4}$ 1 1		
3,769	F	2,4549	tf	$\bar{4}$ 1 1	2,4730	F	{ 4 1 1		
3,686	ttf	2,4492	m	0 3 1			{ 0 3 1		
3,574	mf	2,4300	mF	4 1 1	2,3701	f	{ 3 3 0		
3,551	mf	2,3560	ttf	{ 3 3 0			{ 0 0 2		
3,534	m			{ 5 1 0	2,3018	mf	$\bar{2}$ 3 1		
3,515	m	2,3097	f	0 0 2	2,2910	f	2 3 1		

(^{a}) $Fe_2O_3.3As_2O_5.16H_2O$.

(^{b}) $Al_2O_3.3As_2O_5.8H_2O$.

(^{c}) $Fe_2O_3.3As_2O_5.8H_2O$.

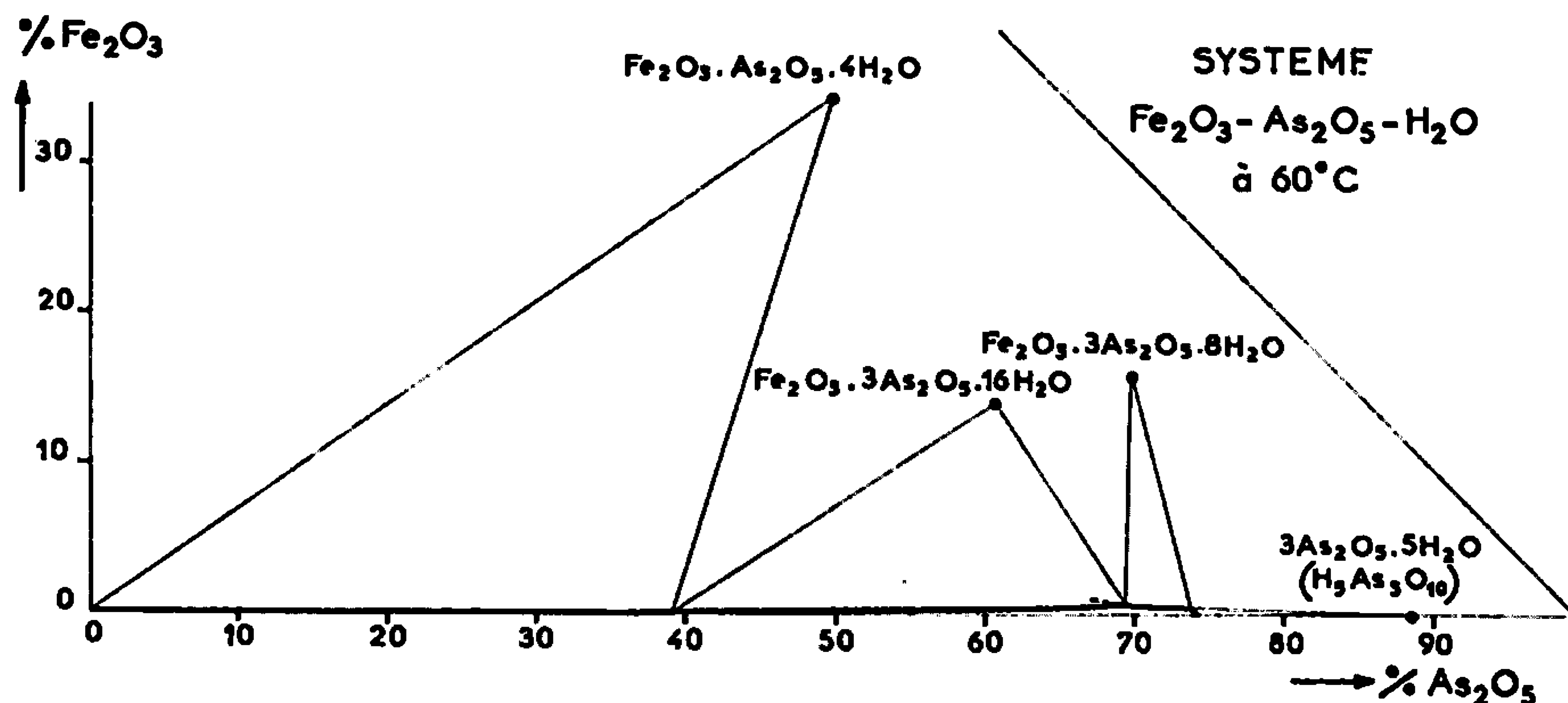
(*) Indices correspondant à la maille centrée (I).

La courbe de solubilité de l'arséniate $Fe_2O_3.3\,As_2O_5.8\,H_2O$ est limitée du côté des fortes teneurs en As_2O_5 par celle de l'acide $H_5As_3O_{10}$. Cependant, nous avons parfois observé, en mélange avec l'un ou l'autre de ces deux composés, une phase solide « A » (métastable ?) incolore, caractérisée par un diagramme X particulier (tableau I) et dont la composition n'a pu être déterminée.

La comparaison de nos résultats avec ceux de Hartshorne et de Takahashi montre que, mis à part l'arséniate $Fe_2O_3.3\,As_2O_5.16\,H_2O$, on ne retrouve à 60°C aucune des phases solides signalées à 25 et 30°C par ces auteurs. En particulier, nous n'observons pas de composé de

rapport molaire As_2O_5/Fe_2O_3 compris entre 1 et 3. Nous avons du reste effectué des essais pour obtenir à la température ambiante les arséniates $2\,Fe_2O_3.3\,As_2O_5.22\,H_2O$ et $Fe_2O_3.2\,As_2O_5.8\,H_2O$ par hydrolyse de $Fe_2O_3.3\,As_2O_5.16\,H_2O$; ils ont conduit à de la scorodite sans formation d'autre phase stable.

Il est intéressant de noter les analogies étroites que présente le système des arséniates de fer avec celui des arséniates d'aluminium étudié par l'un de nous ([4]). A 60°C, les solubilités des arséniates d'aluminium dans les solutions d'acide arsénique sont, d'une façon générale, très supérieures à celles des arséniates de fer, mais les composés des deux métaux se cor-



respondent avec des formules équivalentes et la comparaison des diagrammes X de poudre montre qu'ils sont isotypes.

Cependant, Katz et Kedesdy ([5]) et l'un d'entre nous ([4]) avaient attribué à l'arséniate d'aluminium isotype avec $Fe_2O_3.3\,As_2O_5.8\,H_2O$ la formule $Al_2O_3.3\,As_2O_5.10\,H_2O$. Nous l'avons préparé à nouveau et avons obtenu dans tous les cas des cristaux de composition $Al_2O_3.3\,As_2O_5.8\,H_2O$. Le diagramme X correspond à celui publié par Katz et Kedesdy bien que nos clichés permettent de séparer des raies non résolues par ces auteurs.

Selon Katz et Kedesdy, l'arséniate d'aluminium précédent cristallise avec une maille orthorhombique centrée. Or les distances réticulaires, que nous avons mesurées avec précision (tableau I), correspondent à une maille monoclinique de dimensions voisines avec un angle $\beta = 90^\circ 42'$. L'analyse du diagramme de poudre de l'arséniate de fer $Fe_2O_3.3\,As_2O_5.8\,H_2O$ conduit également à un réseau monoclinique. Pour les deux composés, l'absence de raies pour lesquelles $h+k+l$ serait impair indique une maille centrée. La maille C à bases centrées correspondante se déduit de la précédente par les transformations :

$$\vec{a}' = \vec{a} + \vec{c}, \qquad \vec{b}' = -\vec{b}, \qquad \vec{c}' = -\vec{c}.$$

Les densités, mesurées par la méthode pycnométrique et calculées à partir des paramètres, sont en bon accord si l'on suppose que chaque maille contient deux groupements $M^{III}H_8O_{13}As_3$. Le tableau II rassemble l'ensemble de ces résultats.

TABLEAU II.

	([a]).	([b]).		([c]).	
	d'après Katz.	Maille I.	Maille C.	Maille I.	Maille C.
a (Å)......	12,30	12,20$_6$	12,99$_8$	12,38$_1$	13,19$_8$
b (Å)......	8,61	8,66$_8$	8,66$_8$	8,69$_7$	8,69$_7$
c (Å).......	4,64	4,619$_7$	4,619$_7$	4,736$_2$	4,736$_2$
β..........	90°	90°42,2′	110°6,7′	90°44′	110°17′
d_{calc}.......	3,27	3,179		3,234	
d_{mes}.......	3,21	3,171		3,223	

([a]) « $Al_2O_3 . 3As_2O_5 . 10H_2O$ »

([b]) $Al_2O_3 . 3As_2O_5 . 8H_2O$.

([c]) $Fe_2O_3 . 3As_2O_5 . 8H_2O$.

D'autre part, l'arséniate de fer est nettement piézoélectrique ([6]); d'après Katz et Kedesdy, l'arséniate d'aluminium le serait également. Le groupe spatial C 2/*m* est donc exclu et les seuls groupes possibles sont C 2 ou C *m*.

(*) Séance du 12 juin 1967.

([1]) T. Takahashi et K. Sasaki, *J. Chem. Soc. Japan*, 53, 1950, p. 383.

([2]) N. H. Hartshorne, *J. Chem. Soc.*, 1927, p. 1759-1768.

([3]) R. Kiriyama et K. Sakurai, *X-rays*, 5, 1949, p. 85-88.

([4]) R. Martin, J. Masson, C. Duc-Maugé et H. Guérin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 412-418.

([5]) G. Katz et H. Kedesdy, *Amer. Mineralogist*, 39, 1954, p. 1005-1017.

([6]) La détermination de l'effet piézoélectrique a été faite par M. Cœuré (C. E. N., Grenoble).

(*Laboratoire de Chimie des Gaz et des Combustibles,*
Bât. 414, *Faculté des Sciences, Orsay, Essonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la synthèse de la kermésite.* Note (*) de M. MARCEL CHAIGNEAU, Mme SUZANNE BARBEZAT et Mlle MADELEINE CHASTAGNIER, présentée par M. Georges Chaudron.

L'oxysulfure d'antimoine est un minéral qui a été souvent décrit dans la littérature sous le nom de kermésite (1). Les recherches, dont les résultats font l'objet de cette Note, ont été entreprises en vue de reproduire, si possible, ce composé par voie sèche.

Dans une première série d'essais, le trioxyde d'antimoine a été soumis à l'action de l'hydrogène sulfuré anhydre en opérant à diverses températures. Jusqu'à 225-230°, cet oxyde d'antimoine n'est pas attaqué. A cette température, une légère sulfuration est décelée par une coloration orangée qui vire au rouge après 9 h de chauffage. Cette transformation s'accomplit lentement et se trouve stabilisée par l'imperméabilité de la couche superficielle du produit formé. L'augmentation de poids de la prise d'essai est alors inférieure à 1 %. A 250°, l'action de l'hydrogène sulfuré est beaucoup plus marquée et se traduit par un dégagement de vapeur d'eau ainsi que l'avait remarqué O. Schumann (2) et de soufre libre qui n'avait pas été observé par cet auteur. Nous avons remarqué, cependant, que dans ces conditions les produits obtenus en poursuivant des essais jusqu'à poids constant, ont des compositions variables qui peuvent dépendre de la finesse des particules d'oxyde mis en œuvre. Par contre, à 300°, après 4 h de chauffage, le contenu de la nacelle de couleur noire accuse une augmentation de poids voisine de 11 %, ce qui correspond à la réaction théorique suivante pour laquelle elle serait de 11,02 % :



$$3\,Sb_2O_3 + 6\,H_2S \rightarrow 3\,Sb_2OS_2 + 6\,H_2O.$$

En poursuivant l'action de l'hydrogène sulfuré pendant 15 h environ, on note encore une légère augmentation de poids due à un dépôt de soufre résultant d'une décomposition du gaz (soufre libre caractérisé par la réaction à la benzoïne).

L'analyse du produit ainsi obtenu a donné les résultats suivants :

	S %.	Sb %.
Produit obtenu..................	22,05	74.78 (*)
Calculé pour Sb_2OS_2.............	19,81	75,24

(*) Moyenne de trois dosages.

Les diagrammes de rayons X ont révélé *uniquement* des raies correspondant, d'une part à la valentinite (Sb_2O_3) orthorhombique (3) et, d'autre part, au trisulfure d'antimoine, la stibine.

Ces résultats montrent bien que dans cette réaction il ne se forme pas d'oxysulfure d'antimoine mais un mélange d'oxyde et de sulfure correspondant *approximativement* à la composition de l'oxysulfure.

La réaction effectuée à 400° conduit à la transformation totale du trioxyde en trisulfure.

Nous avons alors entrepris des essais à partir du trisulfure d'antimoine en procédant par oxydation. Les prises d'essai contenues dans des creusets de quartz ouverts étaient placées dans un four électrique à température choisie et constante. On observe que la réaction d'oxydation est très lente. C'est ainsi qu'à 200° pendant 15 h la perte de poids n'est que de 0,35 % et qu'elle s'accroît lentement si l'on prolonge la durée de chauffage. Par contre, en opérant à 250-260° pendant 20 h, on observe une perte de poids de l'ordre de 5 % voisine de celle qui correspondrait à l'obtention de Sb_2OS_2 (4,74 % calc.) en partant de Sb_2S_3. L'analyse du produit obtenu, de couleur noire, a donné les résultats suivants : Sb 76,13 % (calculé pour Sb_2OS_2 : Sb 75,24 %).

L'examen aux rayons X confirme qu'il s'agit, là encore, d'un mélange de trioxyde et de trisulfure d'antimoine, cependant la forme cristalline de l'oxyde ne correspond plus à la valentinite mais à la sénarmontite (cubique) [4]. On peut remarquer qu'une sulfuration suivie d'une oxydation, dans les conditions précisées ci-dessus, permet le passage de la valentinite à la sénarmontite, transformation qui ne semble pas avoir été signalée jusqu'à présent.

Nous avons enfin chauffé à 500° sous vide, en tube scellé, un mélange de 2 mol de trisulfure d'antimoine pour 1 mol de trioxyde (valentinite) pendant 24 h. Après refroidissement, le culot, fondu, se présente sous la forme d'un produit noir, compact, cristallisé en aiguilles enchevêtrées dont l'analyse correspondrait à l'oxysulfure Sb_2OS_2 (Sb 75,44 % ; S 19,16-19,30 %).

Les diagrammes de rayons X effectués sur ce produit broyé détectent un mélange de valentinite et de stibine.

Les analyses radiocristallographiques prouvent donc que, malgré la similitude de composition des produits obtenus et de la kermésite, il n'est pas possible de réaliser cette synthèse au laboratoire dans les conditions expérimentales qui ont été décrites.

(*) Séance du 19 juin 1967.

(1) A. Lacroix, *Minéralogie de la France*, 2, 1962, [réimp. photo.] p. 739; Réf. N. B. S. n° 11-91 (L. G. Berry, Queen's University, Kingston, Ontario, Canada).

(2) O. Schumann, *Liebig's Annalen*, 187, 1877, p. 312.

(3) N. B. S., n° 11-691.

(4) N. B. S., n° 5-0534.

(*Laboratoire des Gaz du C. N. R. S., 4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e et Laboratoire des Rayons X du C. N. R. S., 1, pl. Aristide Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de quelques propriétés des alliages étain-samarium. Mise en évidence d'une nouvelle phase.* Note (*) de Mme ANNICK PERCHERON et Mlle CHARLOTTE HENRY LA BLANCHETAIS, présentée par M. Georges Chaudron.

Une nouvelle phase a été mise en évidence dans le système étain-samarium. Ce composé répondant à la formule Sm_2Sn_3 cristallise dans le système quadratique et a pour paramètres $a = 9,1$ Å; $c = 15,4$ Å. Quelques propriétés physiques de Sm_2Sn_3 sont déterminées et comparées à celles de Sm_5Sn_3 et $SmSn_3$.

Le comportement de l'étain en présence de métaux des terres rares a déjà été étudié pour différents éléments. Pour le lanthane, le cérium et le praséodyme, les diagrammes d'état étant établis principalement par analyse thermique et métallographie, on indique ([1]) les phases suivantes : Ln_2Sn, Ln_2Sn_3, $LnSn_3$. Cette phase $LnSn_3$ existe ([2]) aussi pour les autres terres cériques et l'ytterbium.

Très récemment ([3]) une nouvelle phase Ln_5Sn_3 a été identifiée pour le lanthane et le praséodyme. Dans toute la série yttrique, à l'exception de l'ytterbium, on a Ln_5Sn_3 ([3]) et $LnSn_2$ ([4]).

Lorsque nous avons entrepris en 1964 l'étude du système étain-samarium aucun composé n'avait encore été mis en évidence.

En 1965, Harris et Raynor ([2]) ont déterminé le composé $SmSn_3$ cristallisant dans le système cubique faces centrées type $AuCu_3$. En 1966, A. Palenzona ([3]) a indiqué l'existence d'une phase cristallisant dans le système hexagonal et correspondant au composé Sm_5Sn_3.

Notre étude se rapporte à l'ensemble du diagramme étain-samarium et nous en donnons ici les premiers résultats.

Le samarium utilisé est préparé par la méthode classique de déplacement (action du lanthane sur l'oxyde de samarium). Après son élaboration, il a été refondu, ce qui permet d'éliminer par décantation la plus grande partie du protoxyde présent. Sa teneur en impuretés métalliques est de 0,5 % : europium, $4\,000.10^{-6}$; lanthane, 100.10^{-6}; calcium, 300.10^{-6}. Le tantale n'est pas décelable spectrographiquement. *L'étain* est un produit très pur, contenant moins de 100.10^{-6} d'impuretés totales.

L'étain et le samarium sont fondus dans un creuset de tantale. Un excès de samarium par rapport aux quantités stœchiométriques désirées est nécessaire pour compenser les pertes de ce métal par volatilisation (en moyenne, cette perte est de 5 %). La cofusion s'effectue dans un four chauffé par induction haute fréquence, sous une pression de 15 torr d'argon purifié. On constate un très fort dégagement de chaleur. Un refroidisse-

ment rapide permet d'obtenir un lingot compact qui est rendu homogène par un recuit à 800°C pendant une dizaine d'heures.

Le titre exact des alliages est déterminé après élaboration et recuit. Plusieurs méthodes analytiques ont été mises au point (dosage chimique, fluorescence X et spectrographie d'arc).

La composition des alliages étant connue, la diffraction des rayons X et l'étude micrographique permettent d'identifier les phases présentes dans l'échantillon et de déterminer leur structure.

Nous avons isolé et identifié trois composés définis : $SmSn_3$, Sm_5Sn_3 et Sm_2Sn_3.

Composé $SmSn_3$ (70,2 % en poids d'étain) : Nous retrouvons le même paramètre que celui mentionné par Harris et Raynor ([2]) pour ce composé cristallisant dans le système cubique faces centrées.

Composé Sm_5Sn_3 (32,1 % en poids d'étain) : L'interprétation du diagramme de poudre Debye-Scherrer par la méthode préconisée par N. F. Henry ([5]) a permis d'identifier une phase cristallisant dans un système hexagonal et dont les paramètres correspondent au composé Sm_5Sn_3 décrit par A. Palenzona ([3]).

Composé Sm_2Sn_3 (54,2 % en poids d'étain) : Pour cette phase jusqu'alors inconnue, l'homogénéité a été vérifiée par micrographie. Elle cristallise dans le système quadratique (*voir* tableau I). La méthode de N. F. Henry, qui nous a permis de déterminer le système, conduit aux paramètres suivants :

$$\left.\begin{array}{l} a = 9{,}1\ \text{Å} \\ c = 15{,}4\ \text{Å} \end{array}\right\} \quad \frac{c}{a} = 1{,}69.$$

Nous avons étudié quelques propriétés de ces trois composés.

Les températures de fusion ont été déterminées par pyrométrie optique et sont approximativement les suivantes : $SmSn_3$, 1150°C; Sm_2Sn_3, 1200°C; Sm_5Sn_3, 1300°C.

Les densités ont été mesurées par la méthode d'immersion dans du dibromoéthylène d_4^{22} 2,16.

	Sn pur.	$SmSn_3$.	Sm_2Sn_3.	Sm_5Sn_3.	Sm pur.
d mesurée........	7,2	8,2	7,8	7,7	7,65

Nous avons vérifié l'homogénéité des échantillons en effectuant des mesures de *microdureté.*

Sous une charge de 200 mg, les duretés Vickers sont les suivantes :

	Sn pur.	$SmSn_3$	Sm_2Sn_3	Sm_5Sn_3	Sm pur.
Dureté Vickers........	7	83	132	286	78

Nous avons constaté une très grande réactivité de ces composés à l'air, bien plus importante que celle de leurs constituants. La réactivité passe-

TABLEAU I.

Tableau des distances réticulaires et des intensités observées pour Sm_2Sn_3.

d (Å).	h, k, l.	I obs. (*).	d (Å).	h, k, l.	I obs. (*).
3,97......	2 0 2	tf	1,76......	3 3 5	tf
3,299.....	1 1 4	tf	1,71......	0 0 9	F
2,97......	2 2 2	tf	1,68......	5 2 1	F
2,89......	3 1 0	f	1,65......	3 3 6	tf
2,77......	1 1 5	f	1,57......	5 0 5	m
2,69......	3 1 2	F	1,53......	3 2 8	m
2,62......	3 0 3	f	1,48......	6 1 2	tf
2,24......	2 0 6	m	1,43......	3 3 8	tf
2,19......	4 0 2	m	1,40......	5 3 5	tf
2,04......	4 2 0	tf	1,37......	4 0 9	m
2,00......	2 2 6	m	1,34......	6 1 5	F
1,80......	3 2 6	tf			

(*) f, faible; tf, très faible; m, moyen; F, fort.

rait par un maximum pour Sm_2Sn_3, les alliages riches en samarium semblent cependant plus réactifs que ceux riches en étain.

L'évolution à l'air de Sm_2Sn_3 et Sm_5Sn_3 a été étudiée par diffraction des rayons X. On a constaté la disparition progressive du composé avec apparition d'étain, le samarium étant engagé dans des combinaisons qui restent à l'état amorphe. Une étude systématique des conditions d'oxydation de ces composés est en cours.

(*) Séance du 19 juin 1967.

(1) K. A. GSCHNEIDNER Jr, *Rare Earth Alloys*, Van Nostrand, 1961.
(2) HARRIS et RAYNOR, *J. Less Common Metals*, 9, n° 1, 1965, p. 7.
(3) A. PALENZONA, *Atti. Accad. Naz. Lincei Rend. Class. Sci. Fis. Mat. Nat.*, 40, n° 4, 1966, p. 617.
(4) A. IANDELLI et A. PALENZONA, *Atti. Accad. Naz. Lincei Rend. Class. Sc. Fis. Mat. Nat.*, 40, n° 4, 1966, p. 623.
(5) N. F. HENRY, *The interpretation of X-ray diffraction photographs*, Macmillan, 1953.

(Laboratoire des Terres rares du C. N. R. S., 1, place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Les composés* Ag_8MX_6 *avec* M = Si, Ge, Sn *et* X = S, Se, Te. Note (*) de MM. **Ouri Gorochov** et **Jean Flahaut**, présentée par M. Georges Chaudron.

Mise en évidence des huit composés suivants : Ag_8SiS_6, Ag_8SiSe_6, Ag_8SiTe_6, Ag_8GeS_6, Ag_8GeSe_6, Ag_8GeTe_6, Ag_8SnS_6, Ag_8SnSe_6. Étude par analyse thermique différentielle et par diffractométrie des rayons X à diverses températures. Au-dessus de la température ambiante les sulfures et les séléniures présentent deux variétés cristallines. Les tellurures ont déjà, à la température ambiante, une forme cristalline de haute température. Les diagrammes de diffraction des formes de haute température des sulfures, séléniures et tellurures s'interprètent dans un même réseau cubique à faces centrées.

Cette Note fait suite à un premier travail ([1]) consacré au système $SnSe_2$-Ag_2Se, dans lequel nous avions montré que le composé Ag_8SnSe_6 possède deux formes cristallines distinctes, se transformant réversiblement l'une dans l'autre à 83°C, et dont nous décrivions les systèmes cristallins. Nous avons retrouvé des composés de même formule générale dans les huit systèmes MX_2-Ag_2X où M = Si, Ge, Sn et X = S, Se, Te, à l'exception de Ag_8SnTe_6 que nous n'avons pu isoler.

Les tellurures Ag_8SiTe_6 et Ag_8GeTe_6 n'ont pas été décrits jusqu'ici. Au contraire, les systèmes cristallins des dérivés soufrés et séléniés ont été donnés par Hahn, Schulze et Sechser ([2]), tandis que Boivin, Thomas et Tridot ([3]) confirmaient récemment l'existence de Ag_8SiS_6.

Afin de prouver en toute certitude l'existence des huit composés décrits dans cette Note, nous avons construit dans chaque cas la portion du diagramme de phases située de part et d'autre de ces composés, et comprise pratiquement entre Ag_2X et $2Ag_2X$, MX_2. Ces diagrammes ont été construits par analyse thermique différentielle et par diffractométrie de rayons X à diverses températures. Ils seront décrits plus en détail dans une autre publication et nous ne citerons dans le tableau I que les températures des diverses transformations.

Les combinaisons soufrées Ag_8MS_6 et séléniées Ag_8MSe_6 présentent toutes un changement de phases réversible et instantané, mis en évidence par un accident thermique important sur les courbes d'analyse thermique. Ces transformations ont lieu à des températures relativement basses, qui décroissent des dérivés du silicium à ceux de l'étain, dans le cas des sulfures, et croissent dans le cas des séléniures (tableau I). On remarque surtout la diminution importante de ces températures de transition, lorsqu'on passe des sulfures aux séléniures, ce qui permettait de penser que de tels changements de phases existent également avec les tellurures au-dessous de la température ambiante.

Les phases stables à la température ordinaire se répartissent parmi trois types structuraux différents. Les trois sulfures Ag_8MS_6 sont isotypes, et paraissent d'après Hahn, Schulze et Sechser ([2]) appartenir au système

cubique, avec les groupes spatiaux T^3 ou T^5. Les mailles sont extrêmement grandes et il n'est pas possible de confirmer ce système sur les diffractogrammes que nous avons obtenus. Les trois séléniures Ag_8MSe_6 sont isotypes, et possèdent des mailles cubiques de paramètres approximativement deux fois plus petits que les précédents, de groupe spatial O^2-P $4_2 32$ d'après Hahn et collaborateurs ([2]). Nos déterminations sont en accord avec celles de ces auteurs. Enfin, les deux tellurures Ag_8MTe_6 sont également isotypes, et cristallisent dans un réseau cubique à faces centrées, non décrit jusqu'ici, et dont la structure est actuellement étudiée sur monocristal par Laruelle et Spiller ([4]). Les trois types de diagrammes de diffraction de rayons X possèdent de grandes analogies les uns avec les autres, celui des sulfures et celui des séléniures ne se distinguant de celui des tellurures que par la présence de raies supplémentaires plus ou moins nombreuses, jamais intenses. On peut donc considérer les deux premiers types comme étant des surstructures du troisième, et résultant soit d'une répartition différente de certains des atomes, soit d'une mise en ordre d'atomes différents sur des sites communs.

TABLEAU I.

Caractéristiques cristallines et thermiques des composés Ag_8MX_6.

	Température de fusion congruente : C. non congruente : N. C. (°C).	Température des transformations de phases (°C).	Paramètres des formes de basse température (Å).	Paramètres des formes de haute température (cubiques à faces centrées).
Ag_8SiS_6	C. : 940	234	21,00 (*)	10,63 A (250°C)
Ag_8GeS_6	C. : 955	223	21,19 (*)	10,70 » (240 »)
Ag_8SnS_6	C. : 839	172	21,43 (*)	10,85 » (200 »)
Ag_8SiSe_6	C. : 930	40	10,87	10,97 » (150 »)
Ag_8GeSe_6	C. : 902	48	10,95	10,99 » (65 »)
Ag_8SnSe_6	N. C. : 735	83	11,07	11,12 » (200 »)
Ag_8SiTe_6	870	—10	?	11,515 » (20 »)
Ag_8GeTe_6	N. C. : 645	—29	?	11,570 » (20 »)

(*) D'après Hahn, Schulze et Sechser ([2]).

Les phases stables à haute température des sulfures Ag_8MS_6 et des séléniures Ag_8MSe_6 n'ont pu être isolées par trempe, étant donnée la vitesse des transformations. Par diffractométrie de rayons X à température suffisamment élevée, pouvant atteindre 250°C pour Ag_8SiS_6 et Ag_8GeS_6, nous avons constaté que toutes les phases stables au-dessus des points de transformations sont très vraisemblablement isotypes. Les diagrammes de diffraction s'interprètent dans un réseau cubique à faces centrées, identique à celui que nous avons précédemment décrit pour Ag_8SnSe_6 ([1]).

Mais, de plus, ces diagrammes sont identiques à ceux des tellures Ag_8MTe_6 observés à la température ordinaire. Cette observation paraît donc confirmer l'hypothèse faite plus haut d'après l'évolution des températures de transition, et suivant laquelle les tellurures Ag_8MTe_6 ont à la température ordinaire une forme cristalline de haute température. Des essais d'analyse thermique et de diffractométrie de rayons X sont actuellement poursuivis sur l'ensemble de ces composés jusqu'à —170°C et des points de transition ont jusqu'ici été observés à —10°C pour Ag_8SiTe_6 et à —29°C pour Ag_8GeTe_6.

(*) Séance du 19 juin 1967.

(1) O. Gorochov, R. Fichet et J. Flahaut, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1422.
(2) H. Hahn, H. Schulze et L. Sechser, *Naturwissen.*, 52, 1965, p. 451.
(3) J.-C. Boivin, D. Thomas et G. Tridot, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1286.
(4) P. Laruelle et Spiller (à paraître).

(*Faculté de Pharmacie, Chimie minérale,*
4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation de quelques chlorures alcanoates de titane. Action du chlorure de nitrosyle.* Note (*) de MM. **Jacques Amaudrut** et **Claude Devin**, présentée par M. Georges Champetier.

Les composés $TiCl_3(RCOO)$ et $TiCl_2(RCOO)_2$ sont obtenus par action de différents acides organiques sur le tétrachlorure de titane. Seuls les dérivés monosubstitués de $TiCl_4$ réagissent sur le chlorure de nitrosyle. Il se forme $TiCl_3(RCOO), NOCl$.

Par action de l'acide acétique sur le tétrachlorure de titane on obtient suivant les proportions $TiCl_3(CH_3COO)$ (10) et $TiCl_2(CH_3COO)_2$ [(1) à (10), (12)]. Si la substitution est poussée plus loin, on n'aboutit pas au tétracétate mais à des mélanges d'acétates basiques (6).

Par action de l'acide propionique sur le tétrachlorure de titane, Jaura et Bajwa (11) ont obtenu les dérivés mono-di-tri- et tétra-substitués mais c'est le dérivé disubstitué le plus facile à préparer [(9), (12), (13)].

Nous avons repris ces études et nous les avons étendues à d'autres acides organiques, aux acides butyrique, isobutyrique et pivalique d'une part, aux acides mono-di- et trichloracétique d'autre part. Nous nous sommes attachés plus particulièrement à la préparation des dérivés mono- et disubstitués, les trichlorures monoalcanoates et les dichlorures dialcanoates de titane.

Préparation. — Les trichlorures monoalcanoates sont obtenus par action des acides organiques sur le tétrachlorure de titane en utilisant un léger excès de $TiCl_4$ par rapport aux quantités stœchiométriques de la réaction


$$TiCl_4 + RCOOH \rightarrow TiCl_3RCOO + HCl.$$

On opère en milieu non dilué à basse température (0°C) en introduisant l'acide dans le tétrachlorure de titane. La réaction est violente. Il se produit un dégagement important de chlorure d'hydrogène. Les solides formés sont jaunes, ils sont purifiés par lavage au tétrachlorure de carbone ou à l'éther de pétrole, liquides dans lesquels ils sont insolubles ou peu solubles.

On prépare les dichlorures dialcanoates par action du tétrachlorure de titane sur les acides organiques en utilisant un léger excès d'acide par rapport à la quantité calculée pour le schéma


$$TiCl_4 + 2\,RCOOH \rightarrow TiCl_2(RCOO)_2 + 2\,HCl.$$

Les réactions sont exothermiques. Avec les acides acétique, monochloracétique, dichloracétique et pivalique on opère à la température ordinaire en milieu dilué par un solvant. $TiCl_2(CH_3COO)_2$ et $TiCl_2(CHCl_2COO)_2$ sont

obtenus en utilisant le tétrachlorure de carbone $TiCl_2(CH_2ClCOO)_2$ est préparé dans le benzène et $TiCl_2\left(CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-COO\right)_2$ dans l'éther de pétrole.

Avec l'acide propionique nous avons utilisé les réactifs non dilués et nous avons concentré sous vide le mélange réactionnel pour faciliter l'élimination du chlorure d'hydrogène. $TiCl_2(C_2H_5COO)_2$ est ensuite repris et lavé au tétrachlorure de carbone. L'action du tétrachlorure de titane sur l'acide isobutyrique provoque la formation d'une masse visqueuse. On obtient le composé $TiCl_2\left(CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}-COO\right)_2$ assez impur en faisant passer un courant d'azote sec à travers cette substance. Il n'a pas été encore possible d'obtenir $TiCl_2(CH_3CH_2CH_2COO)_2$. Avec l'acide trichloracétique les résultats ne sont pas reproductibles. Les différents produits obtenus ont des teneurs en chlore minéral allant de 9 à 14 %, alors que ce pourcentage calculé pour $TiCl_2(CCl_3COO)_2$ est de 15,98.

L'analyse des composés ainsi préparés est effectuée après hydrolyse. Le titane est dosé par gravimétrie. L'hydroxyde est précipité en présence de nitrate d'ammonium par une solution d'ammoniaque, il est ensuite filtré puis calciné afin d'obtenir TiO_2.

Les chlorures sont dosés au potentiomètre par une solution titrée de nitrate d'argent.

Après entraînement à la vapeur les acides organiques sont dosés par une solution titrée d'hydroxyde de sodium. La méthode est peu précise pour l'acide acétique et l'acide pivalique, mais on obtient de bons résultats avec les acides propionique, butyrique et isobutyrique, ces acides formant avec l'eau des mélanges azéotropiques à point d'ébullition minimal. Pour les acides mono-di- et trichloracétique, on dose le chlore total après ébullition de la solution en milieu basique. On en déduit les teneurs en chlore organique et les pourcentages en mono-di- et trichloracétate. (*voir* tableaux I et II).

TABLEAU I.

		% calculé.			% trouvé.		
Acides.	$TiCl_2(RCOO)_2$.	Ti.	Cl.	RCOO.	Ti.	Cl.	RCOO
Acétique.......	$TiCl_2(CH_3COO)_2$	20,22	29,93	49,85	20,1	30,1	49,9
Propionique....	$TiCl_2(C_2H_5COO)_2$	18,07	26,75	55,16	17,99	26,45	54,90
Isobutyrique...	$TiCl_2(C_3H_8COO)_2$	16,35	24,19	59,45	18,00	23,9	58,6
Pivalique......	$TiCl_2(C_4H_9COO)_2$	14,92	22,08	62,99	14,91	22,09	62,40
Monochlor-acétique.....	$TiCl_2(CH_2ClCOO)_2$	15,66	23,18	61,15	15,94	22,62	61,46
Dichloracétique.	$TiCl_2(CHCl_2COO)_2$	12,78	18,92	68,29	12,52	18,56	68,58
Trichlor-acétique.....	$TiCl_2(CCl_3COO)_2$	10,79	15,98	73,21	–	9 à 14	

TABLEAU II.

Acides.	$TiCl_3(RCOO)$.	% calculé. Ti.	Cl.	RCOO.	% trouvé. Ti.	Cl.	RCOO
Acétique.......	$TiCl_3(CH_3COO)$	22,45	49,85	27,68	21,72	49,75	29,00
Propionique....	$TiCl_3(C_2H_5COO)$	21,07	46,78	32,14	20,25	48,7	32,00
Butyrique.....	$TiCl_3(C_3H_7COO)$	19,84	44,06	36,09	19,21	44,74	36,28
Isobutyrique...	$TiCl_3(C_3H_7COO)$	19,84	44,06	36,09	19,07	45,94	35,7
Pivalique......	$TiCl_3(C_4H_9COO)$	18,75	41,64	39,60	19,6	42,9	38,1

ACTION DU CHLORURE DE NITROSYLE SUR LES COMPOSÉS PRÉPARÉS. — A basse température (—30°C) le chlorure de nitrosyle ne réagit pas avec les dichlorures dialcanoates mais donne avec les trichlorures monoalcanoates des composés de formule $TiCl_3(RCOO)$, NOCl. On condense à basse température du chlorure de nitrosyle sur le produit étudié puis le chlorure de nitrosyle en excès est éliminé par réchauffement. Les substances ainsi préparées sont stables à température ordinaire et leur analyse indique que ce sont des composés d'addition de formule $TiCl_3(RCOO)$, NOCl.

TABLEAU III.

	% calculé. N.	Cl.	% trouvé. N.	Cl.
$TiCl_3(CH_3COO)$, NOCl..................	5,01	50,95	4,90	51,05
$TiCl_3(C_2H_5COO)$, NOCl................	4,78	48,43	4,92	50,5
$TiCl_3(CH_3CH_2CH_2COO)$, NOCl..........	4,58	46,25	4,85	43
$TiCl_3[CH_3—CH(CH_3)—COO]$, NOCl.........	4,58	46,25	4,4	45,05
$TiCl_3[CH_3—C(CH_3)_2—COO]$, NOCl..........	4,36	44,19	4,38	47,4

Pour l'analyse on fait une hydrolyse, en atmosphère d'oxygène, par une solution de soude caustique 10 N refroidie à 0°C. La totalité de l'azote venant du chlorure de nitrosyle est transformée en nitrite ou en nitrate qu'on dose par la méthode de Dewarda.

Les chlorures sont dosés à partir de la même solution. (Voir tableau III.)

(*) Séance du 12 juin 1967.

(1) F. FICHTER et F. REICHART, *Helv. Chim. Acta*, 7, 1925, p. 1082.
(2) STANDARD OIL DEVELOPMENT Co., Brevet anglais, n° 578.888, juillet 1946.
(3) D. W. YOUNG et H. B. KELLOG, Brevet américain, n° 2.446.897, 10 août 1948.
(4) J. P. WADINGTON, Brevet américain, n° 2.670.363, 23 février 1954.
(5) TITAN Co. INC., Brevet anglais, n° 725.572, 9 mars 1955.

([6]) K. C. PANDE et R. C. MEHROTRA, *Chem. et Industr.*, 1957, p. 114-115.
([7]) K. C. PANDE et R. C. MEHROTRA, *J. Prakt. Chem.*, 5, 1957, p. 101-104.
([8]) D. DAUNE et J. M. O'SHAUGNESSY, Brevet américain, n° 2.898.357, 4 août 1959.
([9]) R. MOSTARDINI et A. ALBERTI, Brevet italien, n° 578.728, 1er juillet 1958.
([10]) R. N. KAPOOR, K. C. PANDE et R. C. MEHROTRA, *J. Indian Chem. Soc.*, 35, 1958, p. 157-160.
([11]) K. L. JAURA et P. S. BAJWA, *J. Sc. Industr.*, 20 B, 1961, p. 391-394.
([12]) D. SCHWARTZ, C. JOHNSON, J. LUDWIG et M. MORRIS, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, n° 11, 1964, p. 2025-2027.
([13]) J. KUMAMOTO, *J. Polymer. Sc.*, Pt. A, 3, n° 9, 1965, p. 3355-3558.

(Laboratoire de Chimie générale,
Faculté des Sciences, La Bouloie, Besançon, Doubs.)

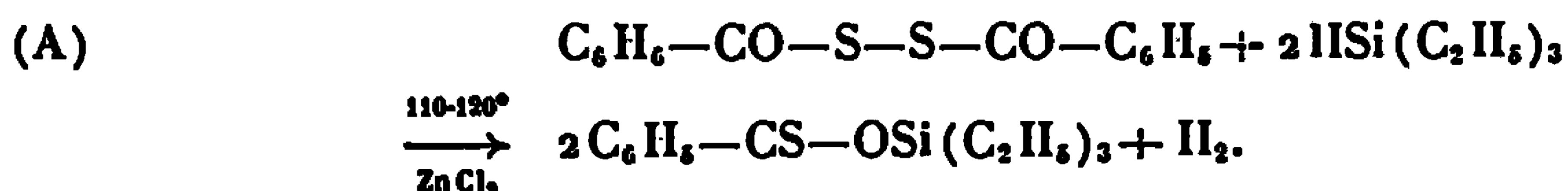
CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelles réactions de scission de disulfures organiques en chimie organosilicique.* Note (*) de MM. BERNARD MARTEL, NORBERT DUFFAUT et RAYMOND CALAS, présentée par M. Charles Dufraisse.

Les auteurs étudient l'action de quelques composés organosiliciés sur le disulfure de benzoyle et sur les disulfures de méthyle et de phényle et envisagent les mécanismes de scission de la liaison S—S.

Dans une Note précédente [1], nous avons étudié l'action de divers silylamines et silazanes sur le disulfure de benzoyle. Cette étude a été par la suite étendue au cas du disulfure de triphénylsilyle [2]. Dans le cadre de ce travail, nous avons poursuivi l'étude de la scission du disulfure de benzoyle (I) en envisageant l'action sur ce composé, d'une part de quelques hydrogénosilanes et, d'autre part, de divers composés organosiliciés fonctionnels. Afin de comparer la réactivité de (I) avec celle de disulfures ne renfermant pas de fonctions carbonyles dans leurs molécules, nous avons envisagé l'action de ces mêmes composés organosiliciés sur le disulfure de méthyle (II) et sur le disulfure de phényle (III).

1. ACTION DES HYDROGÉNOSILANES. — Nous avons étudié l'action du triphénylsilane et du triéthylsilane sur (I) dans différentes conditions opératoires. Seul le triéthylsilane réagit sur (I), en présence de chlorure de zinc anhydre, en quantité catalytique, en donnant le benzènecarbothioate de O-triéthylsilyle [déjà synthétisé par d'autres voies [1]] et de l'hydrogène.

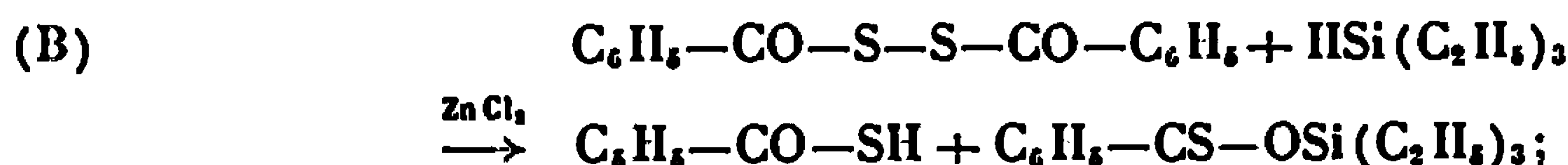
L'équation de la réaction est la suivante :



$$\text{(A)}\quad C_6H_5{-}CO{-}S{-}S{-}CO{-}C_6H_5 + 2\,HSi(C_2H_5)_3 \xrightarrow[ZnCl_2]{110\text{-}120^\circ} 2\,C_6H_5{-}CS{-}OSi(C_2H_5)_3 + H_2.$$

Cette réaction s'effectue vraisemblablement en deux étapes :

— tout d'abord scission du disulfure (I) :



$$\text{(B)}\quad C_6H_5{-}CO{-}S{-}S{-}CO{-}C_6H_5 + HSi(C_2H_5)_3 \xrightarrow{ZnCl_2} C_6H_5{-}CO{-}SH + C_6H_5{-}CS{-}OSi(C_2H_5)_3;$$

— ensuite réaction du triéthylsilane sur l'acide benzènecarbothioïque formé dans le stade précédent :



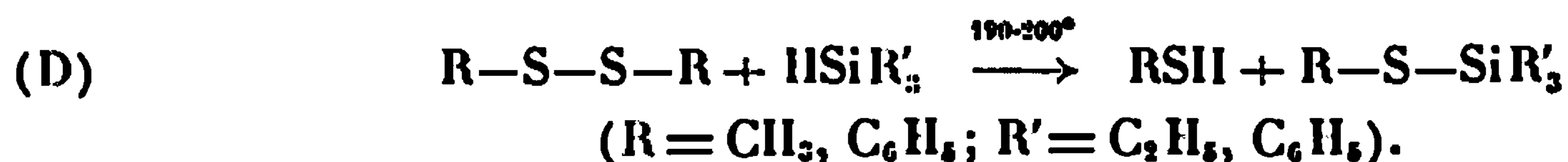
$$\text{(C)}\quad C_6H_5{-}CO{-}SH + HSi(C_2H_5)_3 \xrightarrow{ZnCl_2} C_6H_5{-}CS{-}OSi(C_2H_5)_3 + H_2.$$

Nous avons effectivement constaté que le triéthylsilane réagit sur l'acide benzènecarbothioïque en présence de chlorure de zinc suivant (C).

Au contraire, dans ces mêmes conditions opératoires, c'est-à-dire en présence de $ZnCl_2$ et à 110°, il n'a pas été possible de scinder les disulfures (II) et (III), ni par le triéthylsilane, ni par le triphénylsilane. Toute-

fois, à température plus élevée (190-200°), les hydrogénosilanes réagissent sur (II) et (III) et conduisent au thiol et au sulfure silicié correspondants. Précisons que, dans ce cas, la présence de chlorure de zinc ne modifie pas la vitesse de cette réaction.

L'équation de la réaction est la suivante :



$$\text{(D)} \qquad R{-}S{-}S{-}R + HSiR'_3 \xrightarrow{190\text{-}200^\circ} RSH + R{-}S{-}SiR'_3$$
$$(R = CH_3,\ C_6H_5;\ R' = C_2H_5,\ C_6H_5).$$

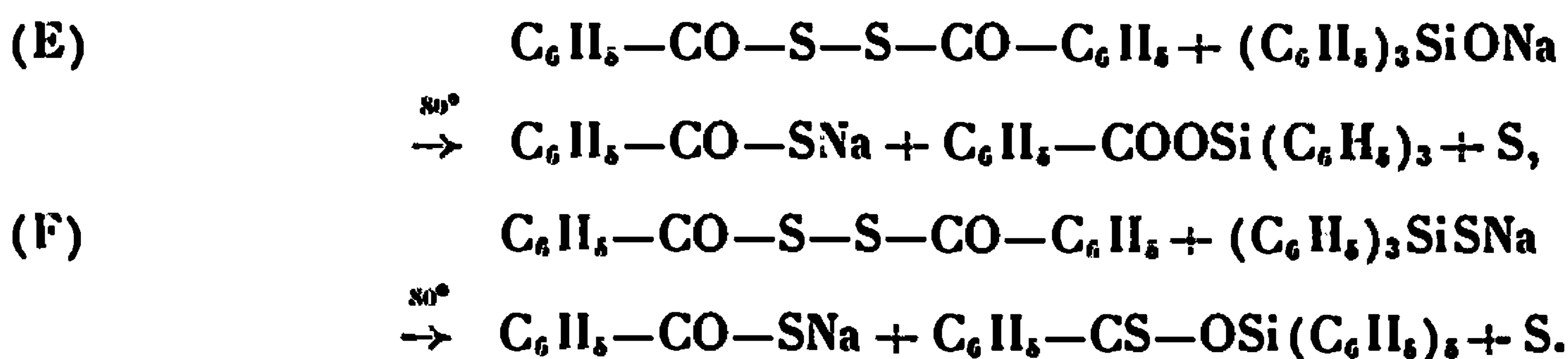
En ce qui concerne les mécanismes des réactions (A) et (D), dans le premier cas [réaction (A)], il est nécessaire d'utiliser du chlorure de zinc : le mécanisme de scission du disulfure est donc certainement ionique.

Dans le deuxième cas [réaction (D)], nous opérons à température élevée, la réaction débute donc probablement par une scission homolytique de la liaison S—S des disulfures (II) et (III).

En effet, Pryor a montré (³) que, chauffés à température élevée, la plupart des disulfures subissent une telle scission.

2. Action du triphénylsilanolate de sodium (IV) et du triphénylsilanethiolate de sodium (V). — Les composés (IV) et (V) réagissent sur le disulfure de benzoyle, lorsqu'on chauffe ces réactifs au reflux du cyclohexane pendant quelques heures, en donnant, avec de bons rendements, du soufre, du benzènecarbothioate de sodium ainsi que, dans le premier cas (E), le benzoate de triphénylsilyle et, dans le deuxième cas (F), le benzènecarbothioate de O-triphénylsilyle.

Les équations de ces réactions sont les suivantes :

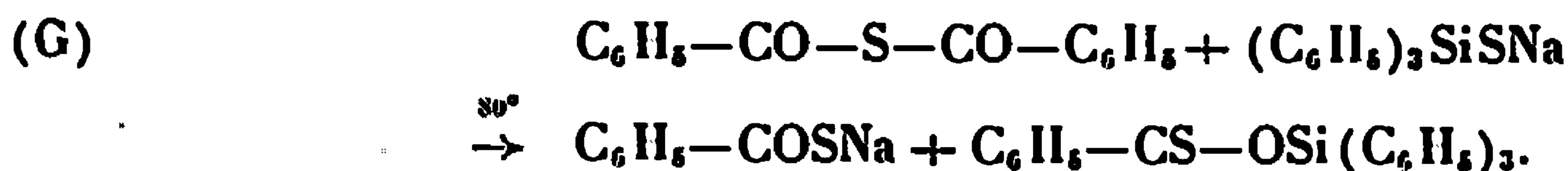


$$\text{(E)} \qquad C_6H_5{-}CO{-}S{-}S{-}CO{-}C_6H_5 + (C_6H_5)_3SiONa$$
$$\xrightarrow{80^\circ} C_6H_5{-}CO{-}SNa + C_6H_5{-}COOSi(C_6H_5)_3 + S,$$
$$\text{(F)} \qquad C_6H_5{-}CO{-}S{-}S{-}CO{-}C_6H_5 + (C_6H_5)_3SiSNa$$
$$\xrightarrow{80^\circ} C_6H_5{-}CO{-}SNa + C_6H_5{-}CS{-}OSi(C_6H_5)_3 + S.$$

Notons que les composés (IV) et (V) ne réagissent pas, même à température élevée, sur les disulfures de méthyle et de phényle.

D'autre part, nous avons constaté que le triphénylsilanethiolate de sodium réagit, dans les mêmes conditions opératoires que précédemment, sur le sulfure de benzoyle en donnant le benzènecarbothioate de sodium et le benzènecarbothioate de O-triphénylsilyle.

L'équation de la réaction est la suivante :



$$\text{(G)} \qquad C_6H_5{-}CO{-}S{-}CO{-}C_6H_5 + (C_6H_5)_3SiSNa$$
$$\xrightarrow{80^\circ} C_6H_5{-}COSNa + C_6H_5{-}CS{-}OSi(C_6H_5)_3.$$

Ces différents résultats peuvent s'interpréter par une attaque nucléophile d'une fonction carbonyle de (I) par (IV) ou (V).

La liaison C—S serait ensuite scindée et l'ion intermédiaire formé se décomposerait suivant :



$$C_6H_5{-}CO{-}S{-}S^- \rightarrow C_6H_5{-}CO{-}S^- + S.$$

Notons que nous avons déjà signalé ce type de réaction dans d'autres cas [(1), (2)].

(*) Séance du 19 juin 1967.

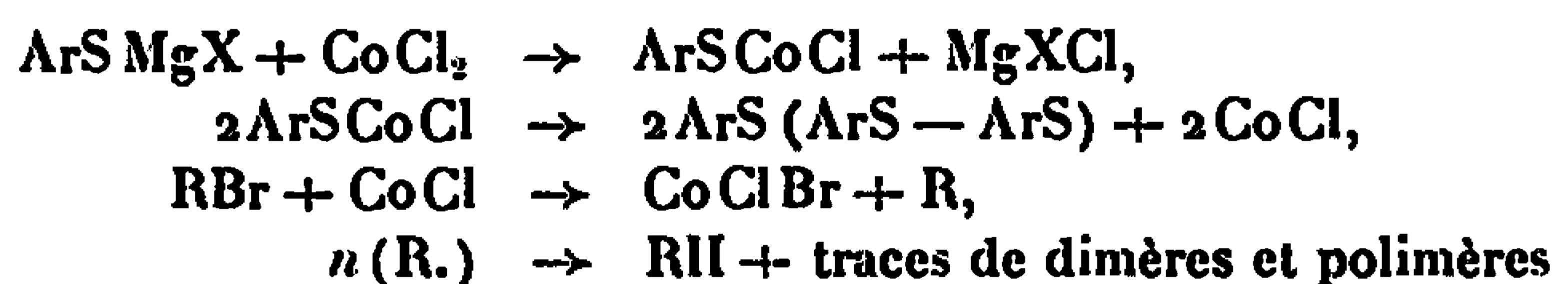
(1) B. Martel et N. Duffaut, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 74.
(2) B. Martel et N. Duffaut, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 452.
(3) W. A. Pryor, *Mechanisms of sulfur reactions*, Me Graw Hill, p. 42-45.

(*Laboratoire de Chimie organique
et Laboratoire des Composés organiques du Silicium et de l'Étain,
associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences de Bordeaux,
351, cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation de quelques dimères d'éthers de thiols aromatiques, obtenus par l'intermédiaire d'organomagnésiens, en présence de faibles quantités d'halogénure de cobalt.* Note (*) de MM. Robert Paillaud et Bernard Salin, présentée par M. Georges Champetier.

Étude de l'action du chlorure cobalteux anhydre sur les organomagnésiens en solution éthérée anhydre, conduisant à la formation du dimère correspondant au radical de l'organométallique.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons montré qu'il était possible de préparer des composés dimères d'éthers de phénols par réaction de duplication, à partir des réactifs de Grignard, en utilisant de très faibles quantités d'un halogénure de cobalt jouant le rôle d'amorceur, en présence d'un halogénure aliphatique ou arylique. Nous avons complété ce travail en appliquant ce procédé à la préparation de dimères de thiols aromatiques. Pour expliquer cette réaction, on peut invoquer un processus réactionnel analogue à celui proposé par Kharasch ([2]) :



$$\mathrm{ArSMgX + CoCl_2 \rightarrow ArSCoCl + MgXCl},$$
$$\mathrm{2ArSCoCl \rightarrow 2ArS\,(ArS - ArS) + 2CoCl},$$
$$\mathrm{RBr + CoCl \rightarrow CoClBr + R},$$
$$n\mathrm{(R.) \rightarrow RH} + \text{traces de dimères et polimères}$$

Mode opératoire. — Les dérivés bromés, à l'exception du bromo-4 thioanisole, ont été préparés à partir du bromo-4 thiophénol. Ce composé, en solution dans l'alcool éthylique, est traité par un halogénure organique, en présence d'une solution de potasse alcoolique.

Le bromo-4 thiophénol est obtenu par réduction de l'acide bromo-4 toluène sulfonique par le zinc et l'acide sulfurique; le bromo-4 thioanisole, par bromuration directe du thioanisole par le brome en solution dans le sulfure de carbone.

Les magnésiens, préparés par la méthode habituelle, siphonnés et filtrés dans une ampoule à brome, sont ajoutés goutte à goutte à une suspension de chlorure cobalteux anhydre dans une solution éthérée anhydre de bromure de butyle. Toutes les opérations se font sous atmosphère d'azote. La réaction est violemment exothermique. Le dimère est extrait, puis purifié par cristallisations successives. Afin de s'assurer que la réaction de dimérisation est bien due à une réaction radicalaire, nous avons effectué un contrôle en hydrolysant les différents organomagnésiens : le rendement en dimère est de l'ordre de 1 à 2 %.

1. Le *bis-méthylmercapto-4.4' biphényle* obtenu à partir du bromo-4 méthylmercaptophénylmagnésium avec un rendement de 65 %. Solide blanc, en plaques, après recristallisation dans l'alcool. Litt., F 185°; trouvé, F 184-185°. Analyse : $C_{14}H_{14}S_2$, calculé %, C 68,38; H 5,73;

S 25,99; trouvé %, C 68,36; H 5,58; S 25,08. Spectre ultraviolet : $\lambda = 303$; $\varepsilon = 15\,400$.

2. Le *bis-propylmercapto-4.4′ biphényle*, préparé à partir du bromo-4 propylmercaptophénylmagnésium avec un rendement de 61 %. Solide blanc jaunâtre après recristallisation dans l'alcool. Soluble dans l'alcool et le chloroforme; trouvé, F 116°. Analyse : $C_{18}H_{22}S_2$, calculé %, C 71,59; H 7,33; S 21,17; trouvé %, C 72,07; H 7,08; S 20,82. Spectre ultraviolet : $\lambda = 303$; $\varepsilon = 31\,332$.

3. Le *bis-isopropylmercapto-4.4′ biphényle*, obtenu à partir du bromo-4 isopropylmercaptophénylmagnésium avec un rendement de 60 %. Solide blanc, soluble dans le chloroforme; trouvé, F 158-160°. Analyse : $C_{18}H_{22}S_2$, calculé %, C 71,59; H 7,33; S 21,17; trouvé %, C 70,97; H 7,06; S 21,58. Spectre ultraviolet : $\lambda = 310$; $\varepsilon = 28\,341$.

4. Le *bis-butylmercapto-4.4′ biphényle*, préparé à partir du bromo-4 butylmercaptophénylmagnésium avec un rendement de 55 %. Soluble dans l'alcool et le chloroforme; trouvé, F 121°. Analyse : $C_{20}H_{26}S_2$, calculé %, 72,70; H 7,93; S 19,37; trouvé %, C 72,97; H 8,03; S 18,99. Spectre ultraviolet : $\lambda = 303$; $\varepsilon = 30\,690$.

5. Le *bis-isobutylmercapto-4.4′ biphényle*, obtenu à partir du bromo-4 isobutylmercaptophénylmagnésium avec un rendement de 60 %. Cristaux blanc jaunâtre, solubles dans le chloroforme; trouvé, F 172°. Analyse : $C_{20}H_{26}S_2$, calculé %, C 72,70; H 7,93; S 19,37; trouvé %, C 72,62, H 7,72; S 19,28. Spectre ultraviolet : $\lambda = 305$; $\varepsilon = 16\,866$.

6. Le *bis-amylmercapto-4.4′ biphényle*, préparé à partir du bromo-4 amylmercaptophénylmagnésium avec un rendement de 57 %. Cristaux blancs solubles dans le chloroforme; trouvé, F 138°. Analyse : $C_{22}H_{30}S_2$, calculé %, C 73,71; H 8,44; S 17,85; trouvé %, C 73,66; H 8,53; S 17,72. Spectre ultraviolet : $\lambda = 310$; $\varepsilon = 36\,800$.

7. Le *bis-isoamylmercapto-4.4′ biphényle* à partir du bromo-4 isoamylmercaptophénylmagnésium avec un rendement de 58 %. Cristaux blancs jaunâtre, solubles dans le chloroforme; trouvé, F 102°. Analyse : $C_{22}H_{30}S_2$, calculé %, C 73,71; H 8,44; S 17,85; trouvé %, C 73,55; H 8,48; S 17,59. Spectre ultraviolet : $\lambda = 305$; $\varepsilon = 38\,019$.

A notre connaissance, ces composés, à l'exception du bis-méthylmercapto-4.4′ biphényle, ne sont pas décrits dans la littérature.

Cette méthode permet de préparer, sans difficulté, avec de bons rendements, par réactions radicalaires, des composés disulfurés qu'il est très difficile d'obtenir par les méthodes habituelles.

(*) Séance du 12 juin 1967.

(1) R. Pallaud et B. Salin, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 142.

(2) W. A. Vaters, *Vistas in free radical Chemistry* (livre consacré aux œuvres de Kharasch), p. 124-129.

(*École Nationale Supérieure de Chimie de Paris,*
Laboratoire de Chimie organique appliquée,
11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Isolement des hydroxy-7α, hydroxy-7β et hydroxy-11α paravallarine. Alcaloïdes stéroïdiques du* Paravallaris microphylla *Pitard* (*Apocynacées*) [1]. Note [*] de MM. **Louis Fernandes, Henri-Philippe Husson, Pierre Potier** et **Jean Le Men**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Les structures des hydroxy-7α, hydroxy-7β et hydroxy-11α paravallarine [N-méthylamino-3β hydroxy-20 S oïque-18 lactone (→ 20) prégnène-5], alcaloïdes secondaires du *Paravallaris microphylla*, sont établies sur la base de leurs propriétés spectrales et chimiques.

La paravallarine 8 [2] et la paravallaridine 10 [3] constituent les alcaloïdes majeurs du *Paravallaris microphylla.* La recherche systématique des alcaloïdes secondaires a conduit à la mise en évidence de trois nouveaux alcaloïdes 1, 5 et 11 plus polaires que la paravallaridine 10. Ils répondent à la même analyse centésimale, $C_{22}H_{33}O_3N$, ce qui en fait des isomères de la paravallaridine 10.

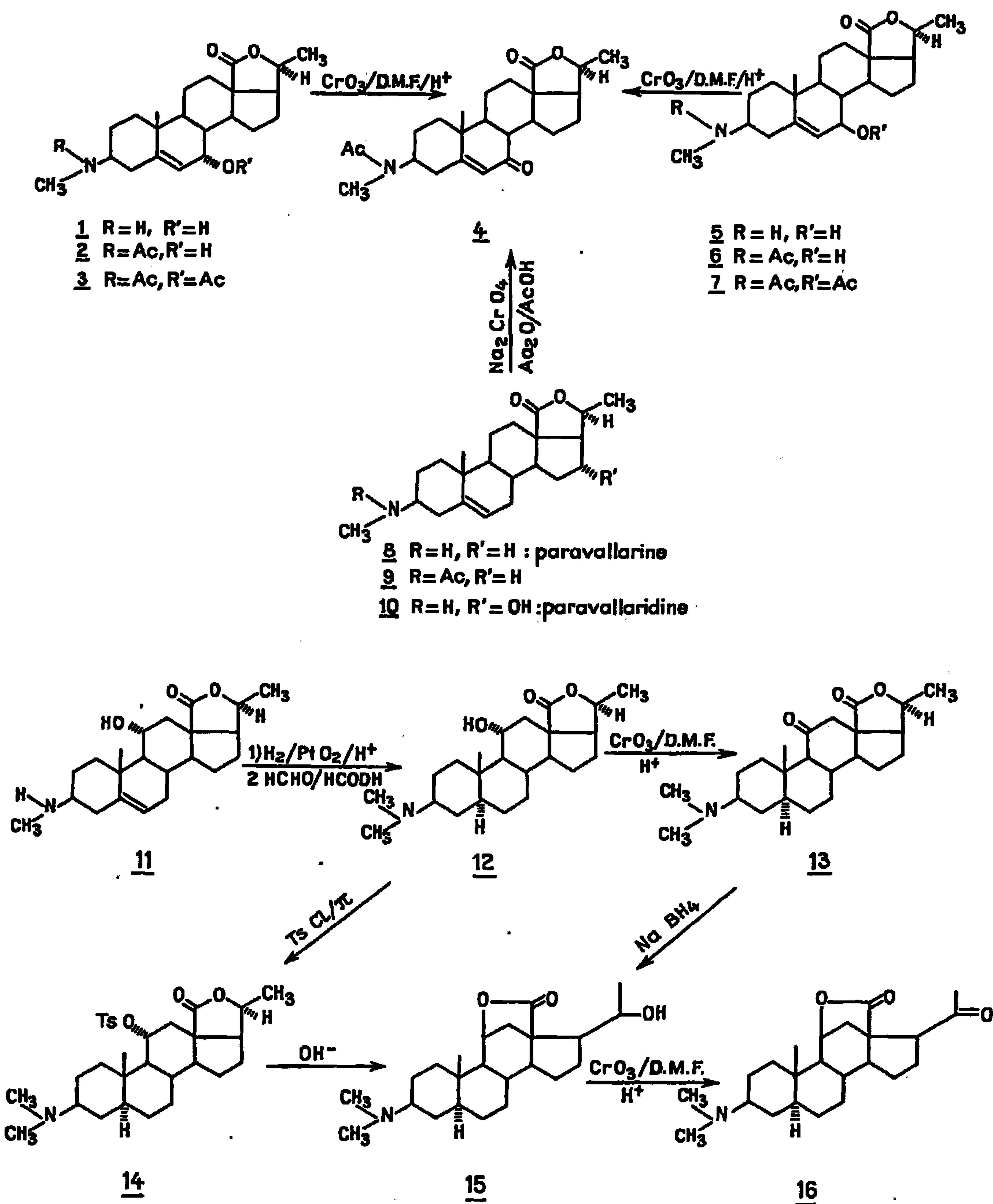
Hydroxy-7α paravallarine, 1 (F 213°, $[\alpha]_D^{20}$ — 113°) *et hydroxy-7β paravallarine,* 5 (F 210°, $[\alpha]_D^{20}$ — 13°,5). — Dans les spectres infrarouges de 1 et de 5 apparaît la même bande à 1750 cm^{-1} attribuable à une γ-lactone saturée. De plus, dans la région des protons mobiles, on note pour 1 des bandes à 3 280 et 3130 cm^{-1} et pour 5 des bandes à 3 300 et 3150 cm^{-1}.

Traités par l'anhydride acétique en présence de méthanol 1 et 5 fournissent respectivement les dérivés N-acétylés 2 ($C_{24}H_{35}O_4N$), F 226°, $[\alpha]_D^{20}$ — 93; et 6 ($C_{24}H_{35}O_4N$), F 254°, $[\alpha]_D^{20}$ — 17°.

L'anhydride acétique et la pyridine conduisent aux dérivés N- et O-diacétylés 3 ($C_{26}H_{37}O_5N$), F 197°, $[\alpha]_D^{20}$ — 172°,5 et 7 ($C_{26}H_{37}O_5N$), F 227°, $[\alpha]_D^{20}$ + 28°,5.

L'oxydation chromique de 2 et de 6 permet d'obtenir la même cétone α, β insaturée 4 ($C_{24}H_{33}O_4N$), F > 300°, $[\alpha]_D^{20}$ — 79°. Les caractéristiques spectrales de cette cétone [spectre infrarouge : ν(C=C) 1633 cm^{-1}, ν(C=O) 1674 cm^{-1}; spectre ultraviolet : $\lambda_{max}^{\text{éthanol}}$ 240 mμ, ε 14 200] sont en accord avec la structure Δ_5 oxo-7 en série stéroïde [4]. L'oxydation allylique [5] en position 7 de la double liaison 5-6 de la N-acétyl-paravallarine, 9, au moyen du chromate de sodium, conduit à la même cétone α, β insaturée 4. Cette corrélation fixe la structure des deux alcaloïdes 1 et 5 : ce sont les N-méthylamino-3β hydroxy-7ξ, 20 S oïque-18 lactone (→ 20) prégnène-5. L'examen des différences de rotation moléculaire et la spectrométrie de résonance magnétique nucléaire [6] permettent d'attribuer la configuration hydroxy-7α pour 1 et hydroxy-7β pour 5. La réduction de la cétone 4 par le borohydrure de sodium conduit aux dérivés N-acétylés des alcools naturels 1 et 5.

Hydroxy-11 α *paravallarine*, 11 (F 235°, $[\alpha]_D^{20} - 55°$). — Le spectre de masse de ce nouvel alcaloïde présente, en dehors du pic moléculaire d'intensité faible à *m/e* 359, un pic à *m/e* 341 (M-18) et un pic à *m/e* 70 qui constitue le pic de base; ce spectre est caractéristique d'un dérivé



N-méthylamino-3 Δ_5 stéroïde [(1), (3)], comportant de plus un hydroxyle. Le spectre de résonance magnétique nucléaire de 11 est en accord avec ce type de molécule. Le spectre infrarouge montre une bande à 1750 cm^{-1} attribuée à une γ-lactone saturée et des vibrations à 3 320 et 3 240 cm^{-1}.

Après hydrogénation catalytique et méthylation selon Eschweiler-Clarke ([9]) de 11, on obtient un dérivé 12 ($C_{23}H_{37}O_3N$), F 213°, $[\alpha]_D^{20} - 26°$, qui donne en spectrométrie de masse des fragmentations importantes à *m/e* 84 et *m/e* 110; ces résultats excluent les positions $C_{(1)}$, $C_{(2)}$, $C_{(4)}$, $C_{(5)}$, $C_{(6)}$ et $C_{(7)}$ pour la fonction alcool. L'oxydation de 12 mène à une cétone 13 ($C_{23}H_{35}O_3N$), F 215°, $[\alpha]_D^{20} - 2°$ qui présente, dans l'infrarouge, une bande à 1705 cm^{-1} caractéristique d'une cétone sur un cycle à six. La fonction hydroxyle de 11 ne peut donc être située que sur le $C_{(11)}$ ou le $C_{(12)}$. Les couplages observés, en résonance magnétique nucléaire, pour le proton jouxtant la fonction alcool secondaire, correspondent à ce que l'on observe pour un proton de stéréochimie 11β ([10]). La fonction alcool serait donc en position 11α. Cette preuve est corroborée par les propriétés chimiques de la molécule qui sont celles des stéroïdes hydroxy-11α lactone-18 → 20 [([11]), ([12])].

En effet, la réduction par le borohydrure de sodium de la cétone 13 fournit l'alcool 15 ($C_{23}H_{37}O_3N$), F 215° $[\alpha]_D^{20} + 62°$, qui peut être également obtenu par solvolyse du tosylate 14 ($C_{30}H_{43}O_5NS$), F 190° $[\alpha]_D^{20} - 60°$. L'oxydation de l'alcool 15 ne redonne pas la cétone 13 mais une cétone isomère 16 ($C_{23}H_{35}O_3N$), F 154°, $[\alpha]_D^{20} - 24°$ dont les propriétés spectrales sont caractéristiques d'une cétone en $C_{(20)}$. La stéréochimie au niveau des C_3 et C_{20} est prouvée par examen des spectres infrarouges et de R. M. N. [([1]), ([13])]. L'alcaloïde 11 est donc l'hydroxy-11α paravallarine, ou N-méthylamino-3β hydroxy-11α, 20 S oïque-18 lactone (→ 20) prégnène-5.

L'isolement de l'hydroxy-11α paravallarine 11 est intéressant car ce produit naturel constitue le premier exemple d'un aminostéroïde oxygéné en $C_{(11)}$, $C_{(18)}$ et $C_{(20)}$. La désamination de cette molécule conduit à un dérivé oxygéné, intermédiaire connu d'une hémisynthèse de l'aldostérone.

De plus, il ne semble pas que la présence des deux alcools épimères en $C_{(7)}$ ait été déjà signalée dans les plantes à alcaloïdes stéroïdiques.

Les points de fusion sont mesurés en tube capillaire et sont corrigés. Les pouvoirs rotatoires sont déterminés en solution dans le chloroforme à des concentrations voisines de 0,5 %.

(*) Séance du 29 mai 1967.

([1]) Alcaloïdes stéroïdiques du *Paravallaris microphylla*, 14e Mémoire : A. Cavé, P. Potier et J. Le Men, *Ann. pharm. fr.*, 1967, p. 107.

([2]) J. Le Men, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 860.

([3]) J. Le Men, C. Kan et R. Beugelmans, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 597.

([4]) L. Dorfman, *Chem. Rev.*, 47, 1953, p. 53.

([5]) H. B. Kagan et J. Jacques, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1551.

([6]) *a.* H. J. Ringold, G. Rosenkranz et C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 3318; *b.* S. M. Kupchan, C. J. Sih, S. Kubota, A. M. Rahim, *Tetrahedron Letters*, 1963, p. 1767.

([7]) W. Vetter, P. Longevialle, F. Khuong-Huu-Lainé, Q. Khuong-Huu et R. Goutarel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1324.

([8]) Z. Pelah, M. A. Kielczewski, J. M. Wilson, M. Ohashi, H. Budzikiewicz et C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2470.

([9]) W. Eschweiller, *Chem. Ber.*, 38, 1905, p. 880.

([10]) N. S. Bhacca et D. H. Williams, *Applications of N.M.R. spectroscopy in organic chemistry*, Holden-Day, Inc., 1964, p. 83.

([11]) K. Heusler, P. Wieland et A. Wettstein, *Helv. Chim. Acta*, 170, 1961, p. 1374.

([12]) K. Heusler, J. Kalvoda, Ch. Meystre, P. Wieland, G. Anner, A. Wettstein, G. Cainelli, D. Arigoni et O. Jeger, *Experientia*, 16, 1960, p. 21.

([13]) A. Cavé, P. Potier et J. Le Men, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2502.

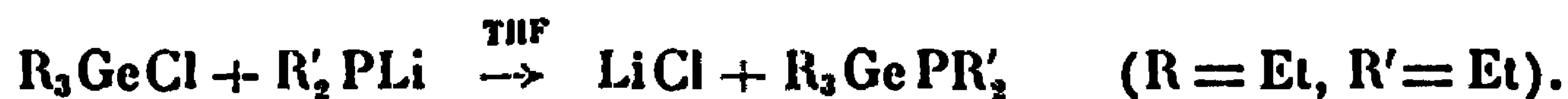
(*C.N.R.S., Institut de Chimie des Substances naturelles de Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques réactions de la liaison germanium-phosphore de trialcoylgermylphosphines.* Note (*) de MM. JACQUES SATGÉ et CLAUDE COURET, présentée par M. Henri Normant.

La liaison germanium-phosphore des dialcoyl(trialcoylgermyl) phosphines est aisément clivée par les réactifs protoniques. Des réactions d'insertion sur la liaison Ge—P analogues à celles déjà étudiées sur la liaison Ge—N ont été observées dans l'action de CS_2, PhNCO, PhNCS, et de l'acrylonitrile.

Le phénylacétylène donne simultanément en présence d'azobis-isobutyronitrile une réaction d'insertion avec formation de quatre isomères éthyléniques et une réaction de clivage.

Les diphényl(trialcoylgermyl)phosphines R_3GePPh_2 peuvent être obtenues par clivage de la liaison germanium-azote des trialcoylgermyl-amines par la diphénylphosphine [(1), (2)]. Les dialcoyl(trialcoylgermyl) phosphines sont isolées avec d'excellents rendements dans l'action en milieu THF des chlorures de trialcoylgermanium sur les dérivés lithiés des phosphines correspondantes.



$$R_3GeCl + R'_2PLi \xrightarrow{THF} LiCl + R_3GePR'_2 \qquad (R = Et,\ R' = Et).$$

Comme la liaison Ge—N des dérivés isologues (1), la liaison Ge—P est très sensible aux réactifs protoniques.

Glockling et Hooton ont signalé l'hydrolyse quantitative des composés Et_3GePPh_2 et Ph_3GePPh_2 au sein du diméthoxy-1.2 éthane aqueux [(3), (4)]

Les alcools, les thiols et les acides organiques réagissent exothermiquement sur la diéthyl(triéthylgermyl)phosphine avec clivage de la liaison Ge—P.



$$Et_3GePEt_2 + AH \rightarrow Et_3GeA + Et_2PH \qquad (A = RO-;\ RS-,\ RCOO-).$$

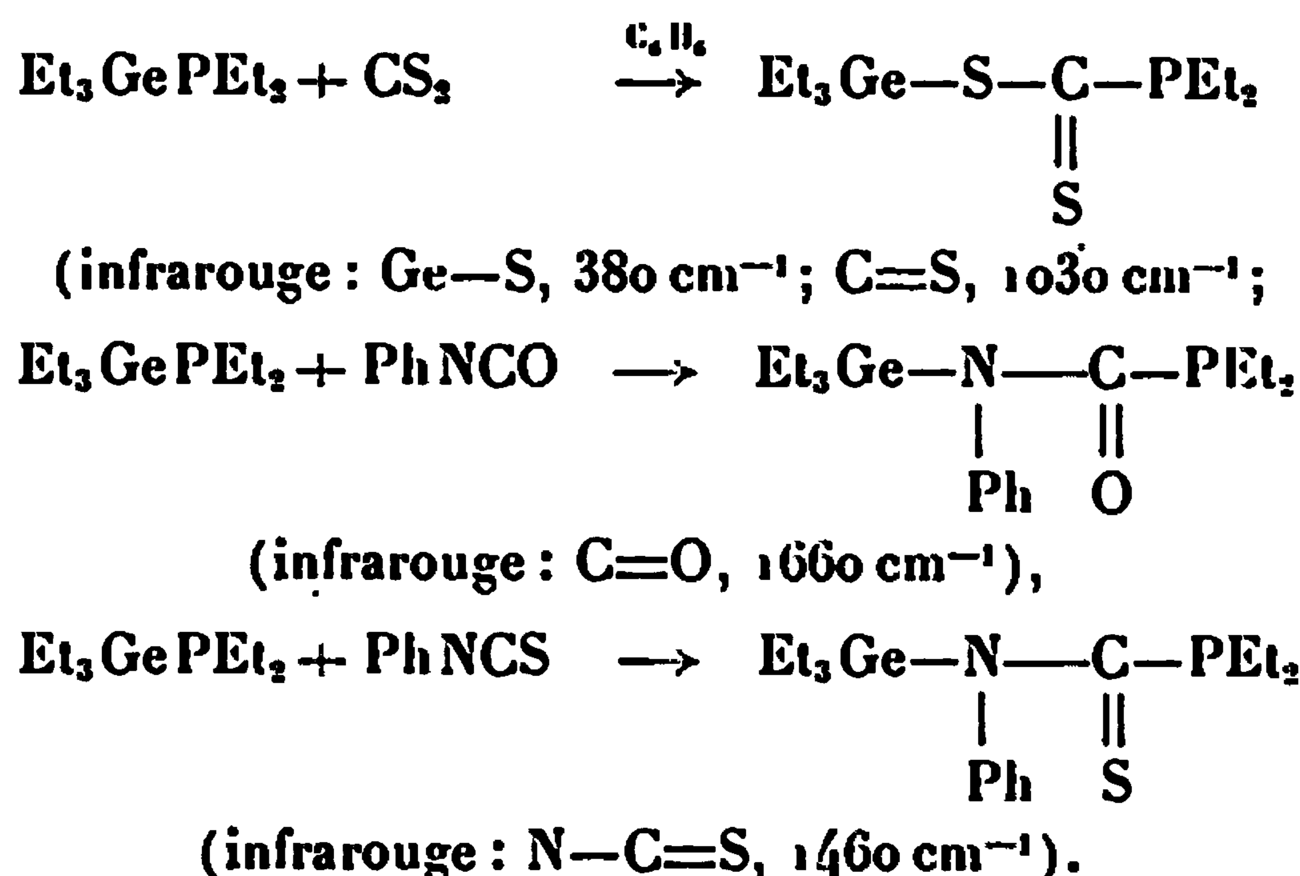
L'aniline à activité protonique plus faible réagit suivant le même schéma vers 100° :



$$Et_3GePEt_2 + C_6H_5NH_2 \rightarrow Et_3GeNHC_6H_5 + Et_2PH.$$

L'action de l'ammoniac liquide à 150°, en autoclave provoque l'ammonolyse de la diéthyl(triéthylgermyl)phosphine avec formation de $(Et_3Ge)_2NH$ et de diéthylphosphine. L'acide chlorhydrique gazeux clive Et_3GePEt_2 avec formation de chlorure de triéthylgermanium et de diéthylphosphine. On peut envisager comme mécanisme réactionnel l'attaque électrophile H^+ du dérivé à hydrogène « acide » AH sur le doublet libre du phosphore, suivie d'une attaque nucléophile A^- sur le germanium.

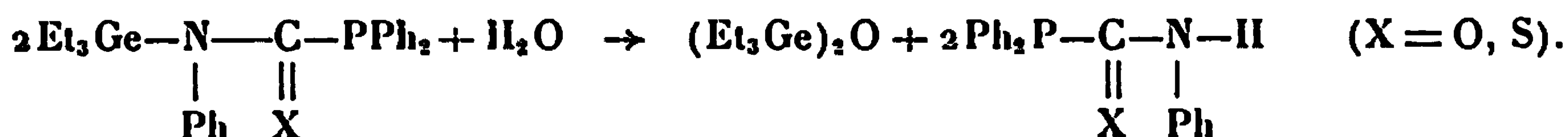
Nous avons en outre observé dans l'action des dérivés à liaisons multiples comme CS_2, PhNCO. PhNCS des réactions d'insertion sur la liaison Ge—P analogues à celles relevées sur la liaison Ge—N (1) et Sn—P (5).



Les spectres R.M.N. confirment les structures. Dans les dérivés d'addition de PhNCO et PhNCS notamment, le rapport des intégrations des signaux des protons éthyles, de 0,6 à $2,0.10^{-6}$, et des protons phényles, de 6,9 à $7,5.10^{-6}$, est égal à 5.

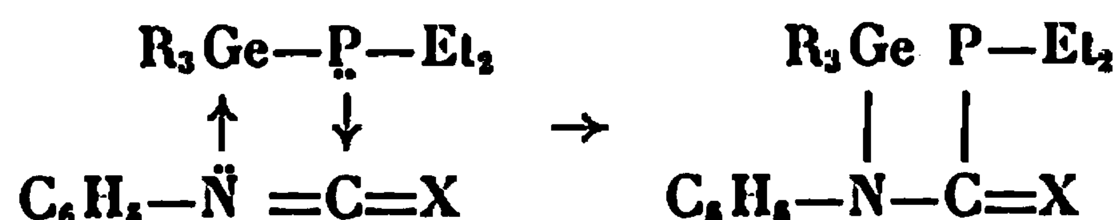
Cependant l'action de PhNCO sur Et_3GePEt_2 en quantités équimoléculaires et sans solvant entraîne la formation de quantités importantes de dérivés d'addition de rapport molaire $Et_3GePEt_2/PhNCO = 1/2$ et $1/3$; le dérivé de monoinsertion n'a pu être isolé pur qu'après réaction sur Et_3GePEt_2, de 50 % de la quantité théorique de PhNCO. Nous avons également observé des réactions d'insertion du même type sur la diphényl (triéthylgermyl)phosphine Et_3GePPh_2. L'action de PhNCO ou PhNCS sur ce dernier dérivé est exothermique.

Mais dans ce cas les dérivés d'insertion liquides n'ont pu être isolés. La distillation sous un vide de 5.10^{-2} mm donne à nouveau les dérivés de départ Et_3GePPh_2 et PhNCX. La formation des dérivés d'insertion a cependant pu être prouvée par hydrolyse du milieu réactionnel. On a caractérisé après hydrolyse l'oxyde de triéthylgermanium et la diphényl (N-phénylcarbamyl)phosphine (F 136°) ou la diphényl(N-phénylthiocarbamyl)phosphine jaune (F 118°) :



Il faut signaler que CO_2 ne réagit pas sur la liaison Ge—P de la diéthyl (triéthylgermyl)phosphine même à 150° sous pression.

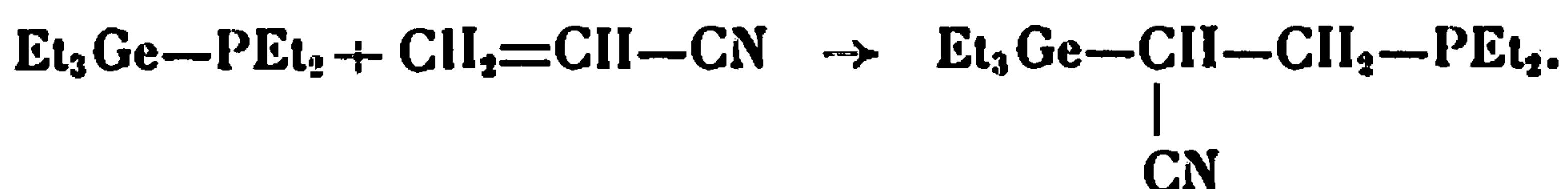
Le mécanisme d'addition supposé peut être schématisé comme suit :



attaque nucléophile sur l'atome de carbone avec interaction entre le doublet libre de l'azote et les orbitales 4 *d* du germanium et finalement ouverture de la double liaison N=C et rupture de la liaison Ge—P avec formation du dérivé d'insertion.

L'acrylonitrile s'additionne exothermiquement sur Et_3GePEt_2. Le spectre infrarouge du dérivé d'addition montre une bande C≡N intense à 2 216 cm^{-1} abaissée par rapport à sa position habituelle dans les nitriles saturés (2 260-2 240 cm^{-1}) (6). Ceci semble indiquer que le groupement nitrile est fixé sur le carbone en α du germanium et la valeur de cette fréquence C≡N est à rapprocher de celle du dérivé analogue azoté : $Et_3Ge—CH—CH_2—NMe_2$ [ν(C≡N) : 2 220 cm^{-1}] (7) :



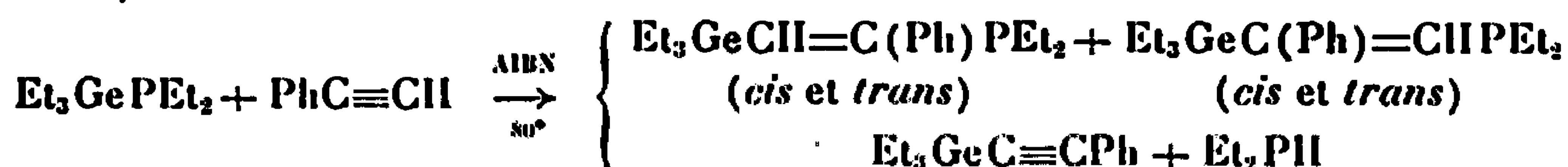


Cependant un petit épaulement à 2 250 cm^{-1} ne permet pas d'exclure totalement la présence d'un très faible pourcentage de dérivé β : $Et_3Ge—CH_2—CH—PEt_2$ non décelable en chromatographie. Le clivage

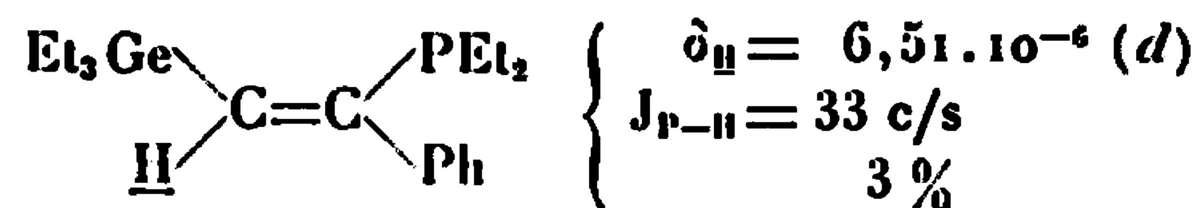


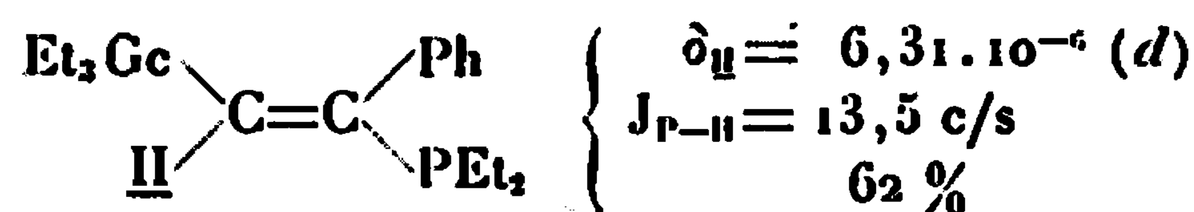
de la liaison Ge—C du dérivé d'addition par le brome à 0° avec formation de Et_3GeBr (Rdt 95 %) constitue une preuve chimique supplémentaire de la prédominance de l'isomère α.

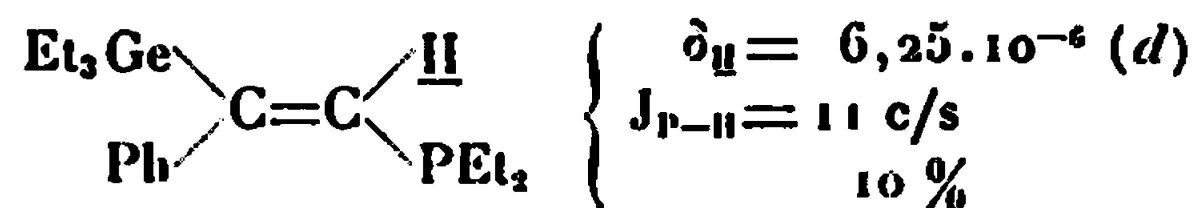
Le phénylacétylène donne simultanément en présence d'azobis-isobutyronitrile des réactions d'insertion et de clivage dans les proportions relatives 60/40.

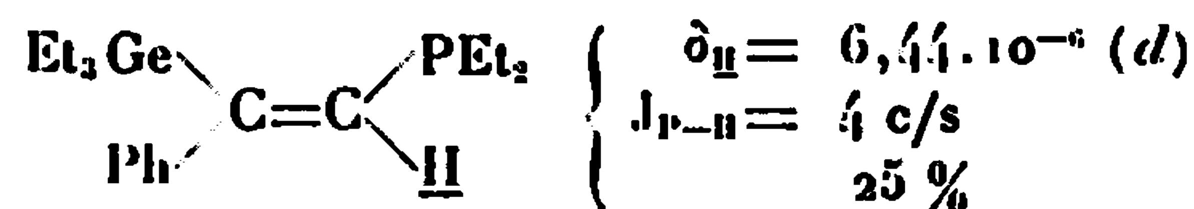


Les quatre isomères éthyléniques d'addition ont été séparés en chromatographie préparative en phase gazeuse. Ils ont été identifiés grâce aux valeurs des constantes de couplage J_{P-H} qui sont en bon accord avec celles relevées dans les vinylphosphines (8) et aux valeurs des déplacements chimiques δ_H des protons éthyléniques couplés au phosphore (référence interne T.M.S.) :









D'après Schumann et coll. l'addition du phénylacétylène sur la liaison Sn—P de la diphényl(triphénylstannyl)phosphine conduit à un seul dérivé éthylénique [9].

Le phénylacétylène clive la liaison Ge—N des dialcoyl(trialcoylgermyl) amines $R_3GeNR'_2$ [[1], [10]]. Il semble que l'on puisse envisager un mécanisme radicalaire d'insertion, dans l'addition du phénylacétylène sur la liaison Ge—P. Cette addition radicalaire prépondérante est favorisée par une polarité faible de la liaison Ge—P comparativement à la liaison Ge—N, l'électronégativité du phosphore : 2,1 étant assez proche de celle du germanium 2,0-2,05 [[10], [11]].

	É (°C/mm Hg).	n_D^{20}.	d_4^{20}.	Rdt %.
$(C_2H_5)_3Ge—P(C_2H_5)_2$	120/$_{15}$	1,4845	–	77
$(C_2H_5)_3Ge—S—C(S)P(C_2H_5)_2$	98/$_{0,1}$	1,5493	1,1694	38
$(C_2H_5)_3Ge—N(C_6H_5)C(O)P(C_2H_5)_2$	83/$_{0,1}$	1,5390	–	55
$(C_2H_5)_3Ge—N(C_6H_5)C(S)P(C_2H_5)_2$	92/$_{0,2}$	1,5745	–	66
$(C_2H_5)_3Ge—CH(CN)CH_2P(C_2H_5)_2$	100/$_{0,1}$	1,5006	1,0730	40

Le mélange des quatre isomères d'addition $Et_3GePEt_2 + PhC{\equiv}CH$: $É_{0,1}$ 108-111° (Rdt 47 %).

Les microanalyses de tous ces dérivés sont très satisfaisantes.

(*) Séance du 19 juin 1967.

(1) J. Satgé, M. Lesbre et M. Baudet, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4733.
(2) J. Satgé et M. Baudet, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 435.
(3) F. Glockling et K. A. Hooton, *Proc. Chem. Soc.*, 1963, p. 146.
(4) E. H. Brooks, F. Glockling et K. A. Hooton, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 4283.
(5) H. Schumann, P. Jutzi et M. Schmidt, *Angew. Chem.*, 77, 1965, p. 812.
(6) L. J. Bellamy, *The infra-red spectra of complex molecules Methuen*, London.
(7) J. Satgé et M. Baudet, Résultats non publiés.
(8) S. L. Manatt, G. L. Juvinall et D. D. Elleman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2664.
(9) H. Schumann, P. Jutzi et M. Schmidt, *Angew. Chem.*, 77, 1965, p. 912.
(10) F. Rijkens, M. J. Janssen et G. J. M. Van der Kerk, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 84, 1965, p. 1597.
(11) A. L. Allred et E. G. Rocuow, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 5, 1958, p. 269.
(12) J. F. Labarre, M. Massol et J. Satgé, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 736.

(Laboratoire des Organométalliques associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences,
118, *route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.)*

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la présence et la structure de mycolates d'arabinose dans les lipides liés de deux souches de Mycobactéries* [1]. Note [*] de MM. Narasimhi P. V. Acharya, Martin Senn et Edgar Lederer, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Isolement de monomycolates d'arabinose à partir des lipides liés du BCG et de *M. kansasii*. Étude de la structure de ces mycolates d'arabinose par spectrométrie de masse.

Azuma et Yamamura [2] ont isolé des « lipides liés » de la souche humaine Aoyama B de *M. tuberculosis* une fraction glycolipidique contenant de l'acide mycolique estérifié avec du D-arabinose; ils ont montré ensuite [3] que cette substance avait la structure d'un 5-mycolate de D-arabofuranose (I).

Azuma, Kimura et Yamamura [4] ont également isolé cet arabinose mycolate des cires D de la même souche Ayoama B.

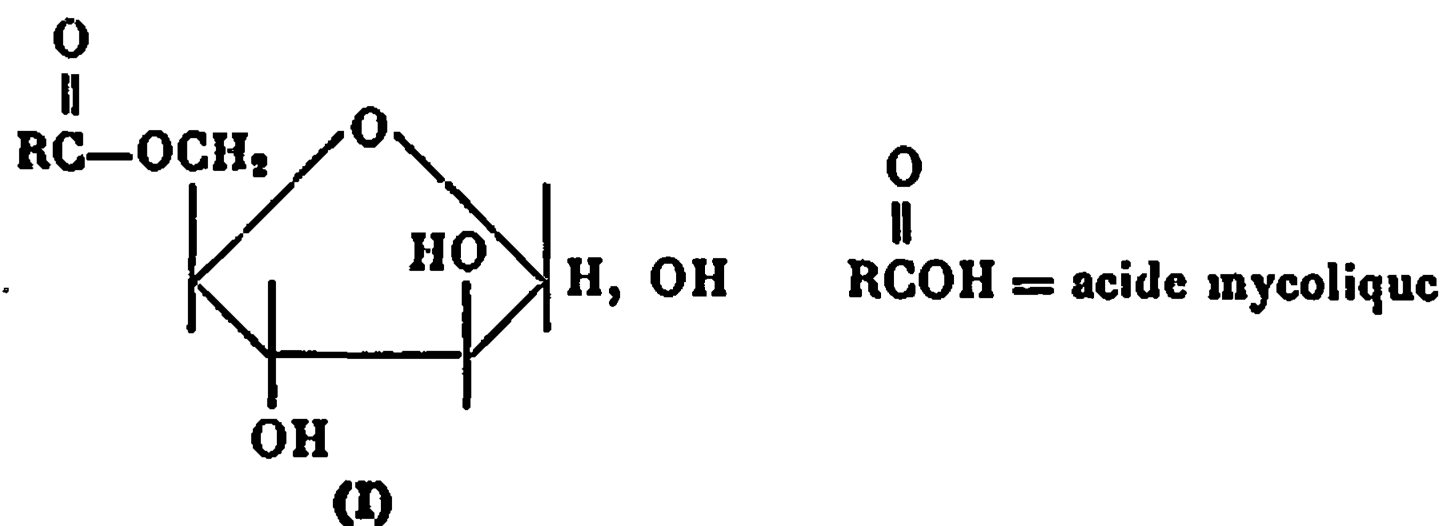
Nous montrons, dans la présente Note, que des mycolates d'arabinose peuvent être extraits de deux autres souches de Mycobactéries (BCG et *M. kansasii*), ce qui semble indiquer que ce type de substances est assez répandu [5]. Il est certes trop tôt pour généraliser, mais on peut penser qu'en général l'acide mycolique est lié dans les cires D et dans les « lipides liés » à l'arabinose, un des sucres caractéristiques de ces lipides.

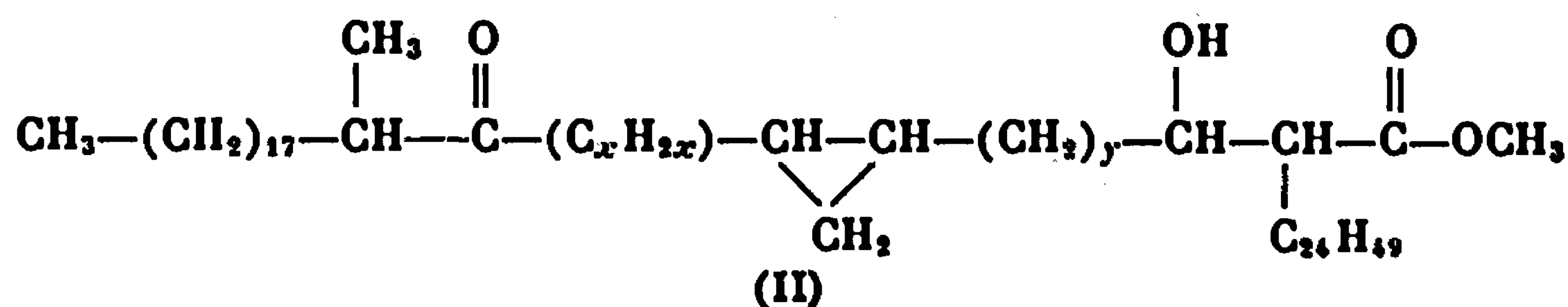
Aucune étude détaillée de la structure des acides mycoliques des mycolates d'arabinose n'ayant encore été faite, nous avons pensé utile de la préciser par la spectrométrie de masse.

Isolement des mycolates d'arabinose. — Des parois bactériennes de BCG, préparées selon [6], sont soumises à une hydrolyse partielle par HCl, 0,1 N selon Azuma et Yamamura [2]. La fraction soluble dans $CHCl_3$ ainsi obtenue est chromatographiée sur colonne d'acide silicique et célite et éluée par $CHCl_3$: méthanol (95 : 5). Après chromatographie sur couche mince de gel de silice et développement par l'éther de pétrole : éther (90 : 10), on obtient une fraction ne migrant pas et qu'on extrait par $CHCl_3$. On obtient ainsi 57 mg d'une poudre blanche à partir de 1 g de parois bactériennes.

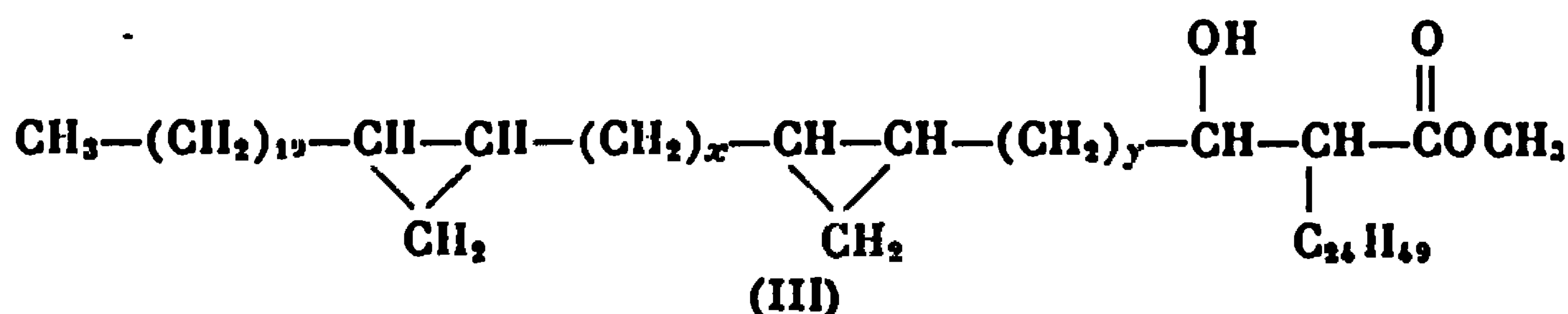
Des résidus bactériens délipidés de *M. kansasii* donnent des préparations analogues éluées d'acide silicique-célite par $CHCl_3$: méthanol (95 : 5).

Propriétés des mycolates d'arabinose. — La fraction obtenue à partir du BCG fond à 39-40°, $[\alpha]_D + 5°,7$ ($CHCl_3$, $c = 2,6$) ; l'analyse élémentaire donne : trouvé %, C 76,80; H 12,81.

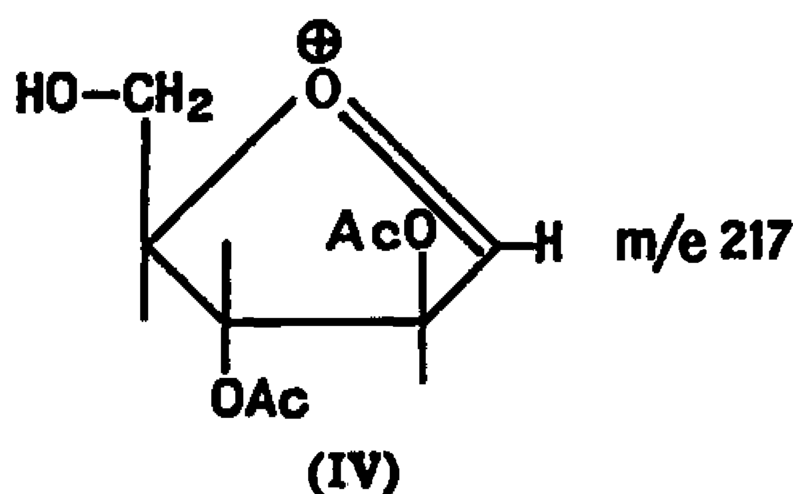


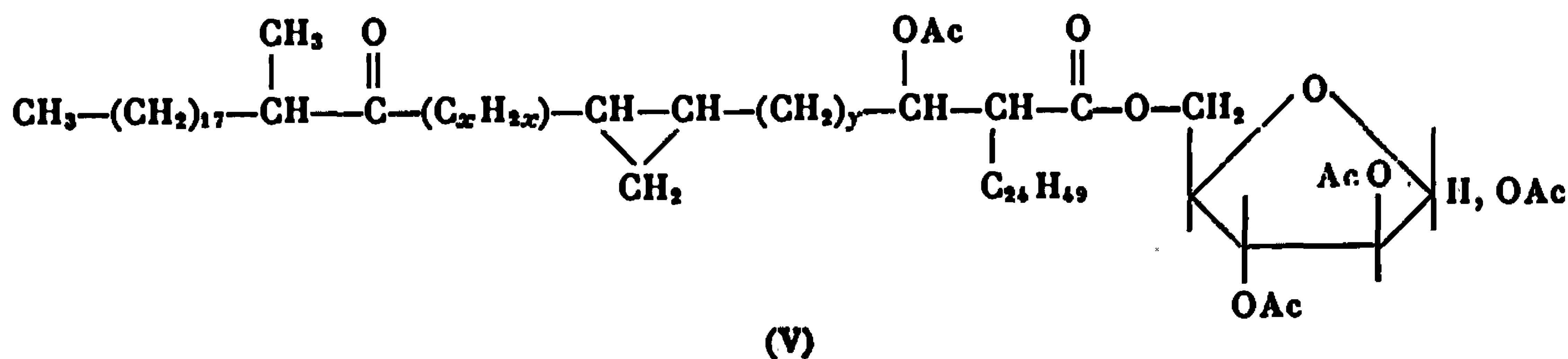


$x = 11$ à 21, max. $x + y = 39$, ($C_{91}H_{178}O_4$)
$y = 28$ à 18, min. $x + y = 29$, ($C_{81}H_{158}O_4$)



$x = 5$ à 13, max. $x + y = 31$, ($C_{88}H_{166}O_3$)
$y = 26$ à 18, min. $x + y = 23$, ($C_{77}H_{150}O_3$)





$x + y = 35$,	$x + y = 33$,	$x + y = 31$,
$C_{99}H_{184}O_{12} = 1564$,	$C_{97}H_{180}O_{12} = 1536$,	$C_{95}H_{176}O_{12} = 1508$,
$1564 - 120 = m/e$ 1444;	$1536 - 120 = m/e$ 1416;	$1508 - 120 = m/e$ 1388.

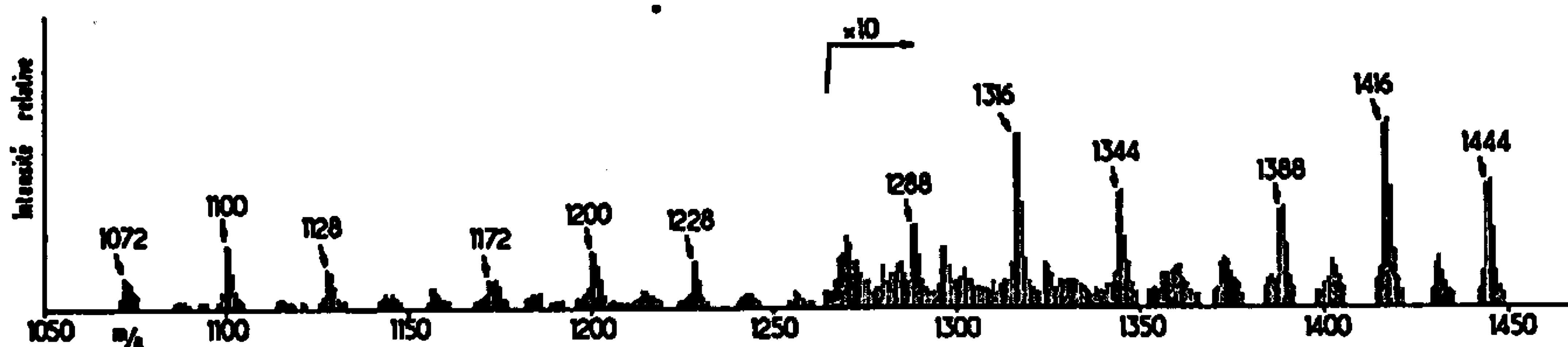
Les auteurs japonais ([3]) ont trouvé pour leur mycolate d'arabinose extrait de la cire D de la souche Aoyama B : F 41-43°, $[\alpha]_D + 10°,4$ ($CHCl_3$, $c = 3,2$), trouvé %: C 77,96; H 12,59.

Le pourcentage d'arabinose, déterminé par la méthode de Schultze ([7]) est de 10,2 %; Azuma et Yamamura ([3]) ont trouvé 9,4 % pour leur produit.

Le mycolate d'arabinose isolé de bacilles délipidés de la souche *M. kansasii* n° 4 fond à 41-44° et contient 9,8 % d'arabinose.

La partie glucidique du glycolipide possède un groupe réducteur libre, indiqué par sa réaction positive avec le phtalate acide d'aniline, en accord avec la structure (I).

Spectrométrie de masse. — Les spectres de masse des mycolates de méthyle obtenus à partir du mycolate d'arabinose de BCG indiquent la présence de deux séries d'homologues différant de 100 unités de masse, identiques à celles déjà isolées par Adam et coll. ([3]) à partir du « cord factor » (6.6'-dimycolate de tréhalose) du BCG ; l'étude des spectres de masse, des esters méthyliques de ces derniers a permis de proposer les formules (II) et (III).



Spectre de masse partiel du mycolate d'arabinose des « lipides liés » du BCG.

Le spectre de masse du mycolate d'arabinose peracétylé montre un petit pic à *m/e* 217 qu'on peut attribuer à l'ion oxonium réarrangé (IV) (les esters du tréhalose étudiés précédemment donnent un ion oxonium analogue à *m/e* 289, dérivé du glucose triacétylé).

Dans la partie supérieure du spectre de masse du mycolate d'arabinose peracétylé, on trouve deux séries de pics différant de 100 unités de masse, dûs à la présence des résidus acyles correspondant à (II) et (III); les fragments les plus abondants contenant les résidus acyles de (II) sont à *m/e* 1444, 1416 et 1388. Ils sont formés apparemment par la perte de $2x CH_3COOH$ (120 unités de masse) à partir de (V). Les ions correspondants contenant les résidus acyles de (III) sont à *m/e* 1344, 1316 et 1288. Les ions anhydro-acyles $\left(\mathrm{R{-}\underset{H}{C}{=}\underset{C_{24}H_{49}}{C}{-}\overset{\oplus}{C}{\equiv}O}\right)$ correspondant à (II) donnent après perte d'un H des pics à *m/e* 1228, 1200 et 1172. Des ions analogues correspondant à (III) sont à *m/e* 1128, 1100 et 1072 (*figure*).

Ces résultats confirment la présence de deux séries de mycolates d'arabinose homologues dans la préparation étudiée et sont en accord avec la formule générale (I) proposée par Azuma et coll. ([4]). La spectrométrie de masse ne permet pas de reconnaître la position du radical acyle sur le sucre.

Faute de substance, nous n'avons pas pu répéter les expériences de méthylation d'Azuma et Yamamura ([3]) pour vérifier la position des acides mycoliques.

(*) Séance du 5 juin 1967.

([1]) Ce travail a bénéficié d'un appui financier de l'Organisation Mondiale de la Santé (Genève); il fait partie de la thèse de Doctorat ès sciences (Faculté des Sciences de Paris) de M. N.P.V. Acharya (n° AO 11-44). 3e Communication sur la Spectrométrie de masse de glycolipides; 2e Comm. [*voir* réf. ([8])]; 104e Communication sur les Constituants des Mycobactéries; 103e Comm. [*voir* réf. ([8])].

([2]) I. Azuma et Y. Yamamura, *J. Biochem.*, 52, 1962, p. 200.

([3]) I. Azuma et Y. Yamamura, *J. Biochem.*, 53, 1963, p. 275.

([4]) I. Azuma, H. Kimura et Y. Yamamura, *J. Biochem.*, 57, 1965, p. 571.

([5]) D'après des essais préliminaires, la souche humaine virulente Brévannes contient également des mycolates d'arabinose; en effet, à partir des résidus bacillaires délipidés de cette souche nous avons extrait, par le phénol, une fraction peptido-glycolipidique complexe contenant de l'acide mycolique et 3,6 % d'arabinose comme seul sucre.

([6]) D. Migliore, N. P. V. Acharya et P. Jollès, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 846.

([7]) H. E. Schultze, R. Schmiedtberger et R. Haput, *Biochem. Z.*, 329, 1958, p. 490.

([8]) A. Adam, M. Senn, E. Vilkas et E. Lederer, *European J. Biochem.*, 1967 (sous presse).

(*Institut de Chimie des Substances naturelles, C.N.R.S., Gif-sur-Yvette, Essonne* et *Institut de Biochimie, Faculté des Sciences de Paris-Orsay, Orsay, Essonne.*)

ERRATUMS.

—

(*Comptes rendus* du 24 avril 1967.)

Note présentée le 29 mars 1967, de MM. *Albert Abadie*, *Claude Michel* et *Pierre Mauret*, Moments dipolaires du dichloro-1.2 éthane et de la chloracétone. Influence de la température et du milieu solvant :

Pages 1433, 2e ligne du résumé, 1434, 4e ligne du texte et 1435, 6e ligne, *au lieu de* $\mu = \mu_g + K\varepsilon_1$, *lire* $\mu = \mu_g + K(\varepsilon_1 - 1)$.

FIN DU TOME DEUX CENT SOIXANTE QUATRIÈME.

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

TABLES DU TOME 264.

JANVIER-JUIN 1967.

SÉRIE C. — SCIENCES CHIMIQUES.

I. — PARTIE SCIENTIFIQUE.

Pages.

Chimie physique.

Chimie minérale.

Chimie biologique.

II. — AUTEURS.

Q

R

U

V